普通高等教育“十一五”国家级规划教材

普通高等教育“十五”国家级规划教材

面向21世纪课程教材

材料分析方法

第3版

● 哈尔滨工业大学 周 玉 主编

YZLI0890075979

获2002年全国普通高等学校优秀教材一等奖

机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
普通高等教育“十五”国家级规划教材
面向21世纪课程教材

材料分析方法

第3版

主　编　周　玉
参　编　漆　璿　范　雄　宋晓平
　　孟庆昌　饶建存　魏大庆
主　审　刘文西　崔约贤

宁波市鄞州区图书馆
藏书
YZLI
YZLI0890075979

机械工业出版社

本书主要包括材料X射线衍射分析和材料电子显微分析两大部分。书中介绍了用X射线衍射和电子显微技术分析材料微观组织结构的原理、设备及试验方法。其内容包括：X射线物理学基础、X射线衍射方向与强度、多晶体分析方法、物相分析及点阵参数精确测定、宏观残余应力的测定、多晶体织构的测定、电子光学基础、透射电子显微镜、电子衍射、晶体薄膜衍衬成像分析、高分辨透射电子显微术、扫描电子显微镜、电子背散射衍射分析技术、电子探针显微分析、其他显微结构分析方法及实验指导。书中的实例分析注重引入了材料微观组织结构分析方面的新成果。

本书可以作为材料科学与工程学科的本科生和研究生教材或教学参考书，也可供材料成形及控制工程等其他专业师生和从事材料研究及分析检测方面工作的技术人员学习参考。

图书在版编目（CIP）数据

材料分析方法/周玉主编．—3版．—北京：机械工业出版社，2011.6

普通高等教育“十一五”国家级规划教材．普通高等教育“十五”国家级规划教材．面向21世纪课程教材

ISBN 978-7-111-34230-4

Ⅰ.①材… Ⅱ.①周… Ⅲ.①工程材料－分析方法－高等学校－教材 Ⅳ.①TB3

中国版本图书馆CIP数据核字（2011）第084459号

机械工业出版社（北京市百万庄大街22号 邮政编码100037）

策划编辑：冯春生 责任编辑：冯春生 韩 冰

版式设计：霍永明 责任校对：李秋荣 责任印制：乔 宇

北京机工印刷厂印刷（三河市南杨庄国丰装订厂装订）

2011年6月第3版第1次印刷

184mm×260mm·22印张·2插页·546千字

标准书号：ISBN 978-7-111-34230-4

定价：42.00元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

社服务中心：(010)88361066

销售一部：(010)68326294

销售二部：(010)88379649

读者购书热线：(010)88379203

网络服务

门户网：http://www.cmpbook.com

教材网：http://www.cmpedu.com

封面无防伪标均为盗版

第3版前言

本书第1版曾获2002年全国普通高等学校优秀教材一等奖，并被列入普通高等教育“十五”国家级规划教材。第2版再版时被评定为“面向21世纪课程教材”。2009年入选普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本书第3版是在第2版的基础上进行编写的，对第2版的内容进行了部分修改，并增加了一部分新内容。

本书第2版主要包括材料X射线衍射分析和材料电子显微分析两大部分内容。本次修订仍然以这两部分为主，在第二篇材料电子显微分析部分增加了“电子背散射衍射分析技术”一章，在“其他显微结构分析方法”一章中，增加了“红外光谱”、“激光拉曼光谱”、“紫外-可见吸收光谱”、“原子发射光谱”、“原子吸收光谱”、“核磁共振”、“电子能量损失谱”和“扫描透射电子显微镜”等八节，并对其他章节的部分内容及图片进行了适当的修改和补充。

本书从内容上力求简明扼要，从分析仪器的结构和工作原理出发，介绍分析方法的原理和适用范围，针对具体分析实例并与实践教学相结合，注重培养学生利用现代分析方法解决实际问题的能力。书中一些实例是编者亲身科研工作的成果，部分照片是编者亲自利用电子显微镜拍摄的。“材料分析方法”是材料、冶金学科必修的公共技术基础课之一，也是机械学科中材料成形及控制工程专业的技术基础课之一，还可作为物理、化学、生物、生命科学、精密加工与特种加工及新兴交叉学科的纳米技术等学科专业选修课之一。因此，本教材在诸多学科专业有着广泛的使用。

科学技术的飞速发展对材料的分析手段不断提出新的要求，新的分析方法随之不断涌现。由于目前我国高校教学参考书的种类与发达国家相比尚不够多，因此本书在第2版的基础上又增加了一些新内容，其内容的总学时数多于本课程的学时数，并附有实验指导，以供学生自学参考和不同学校或学科专业选择。

本次修订，第一、六、七章及实验三、四由上海交通大学漆璿编写，第二、三、四、五章及实验一、二由广东工业大学范雄编写，第八、九章由西安交通大学宋晓平编写，第十、十一（一至五节及第七节）、十三、十五、十六（一至六节）章及附录由哈尔滨工业大学周玉编写，第十一章第六节及实验五、六、七、十由哈尔滨工业大学孟庆昌编写，第十二章由哈尔滨工业大学饶建存编写，第十四、十六（七至十四节）章及实验八、九由哈尔滨工业大学魏大庆编写。全书由周玉统稿并担任主编，由天津大学刘文西教授、哈尔滨工业大学崔约贤教授担任主审。本次修订中，漆璿和孟庆昌分别对第2版中材料X射线衍射分析和材料电子显微分析部分的内容进行核对及局部修改。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中若有不当之处，敬请读者批评指正。

编　者

第2版前言

本书列入普通高等教育“十五”国家级规划教材，并被评定为教育部“面向21世纪课程教材”。本书是在普通高等教育“九五”部级重点教材《材料分析方法》的基础上进行修订出版的，本书第1版获2002年全国普通高等学校优秀教材一等奖。

第1版包括X射线衍射分析、电子显微分析和物理性能分析三大部分内容。本次修订，将物理性能分析部分去掉，只包括X射线衍射分析和电子显微分析两大部分，并在X射线衍射部分增加了“多晶体织构测定”一章，在电子显微分析部分中增加了“高分辨电子显微分析”一章和“衍射动力学”及“背散射电子衍射”两节，并对其余的内容及有关图片进行适当的补充与修改。

随着新一轮专业目录的实施及进一步发展改革趋势，全国高校都本着加强专业基础，拓宽专业口径的原则，加大一级学科中公共专业基础课与技术基础课的比例，减少专业课的比例，或将有此方向专业课列为选修课。与此相适应，教材的建设也必须适应高等教育的改革与发展的需要。

“材料分析方法”是材料、冶金学科必修的公共技术基础课之一，也是机械学科中材料成形及控制工程专业的技术基础课之一。物理、化学、生物、生命科学、精密加工与特种加工及新兴交叉学科的纳米技术等学科专业，也将“材料分析方法”作为其选修课之一。因此，该教材有较广的使用范围。

本书从内容上力求简明扼要，抓住本质与精华，讲清基础原理与常用方法。尽量增加一些用该方法解决具体问题的典型范例。注重培养学生应用分析方法解决具体问题的能力，让学生在解决实际问题的实践中掌握常用的分析方法。书中有些实例是编者亲身科研工作的成果，一些照片是编者亲自在电子显微镜上拍摄的。

随着科学技术的飞速发展，新的分析方法不断涌现。本书第十五章介绍了扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、X射线光电子能谱仪(XPS)、离子探针显微分析(IPMA)、场离子显微镜(FIM)和原子探针(ATOM、PROBE)、俄歇电子能谱仪(AES)和其他分析方法。

考虑到目前我国高校教学参考书种类与发达国家相比尚不够多。因此，本书编入的内容较丰富，其内容的总学时数多于本课程的学时数，并附有实验指导书，以供学生自学参考和不同学校或学科的选择。

本次修订，第一、六、七章及实验三、四由上海交通大学漆璿编写，第二、三、四、五章及实验一、二由广东工业大学范雄编写。第八、九章由西安交通大学宋晓平编写，第十、十一章，十三章第一、二、三、四、五节，第十四、第十五章及附录由哈尔滨工业大学周玉编写。第十二章由哈尔滨工业大学饶建存编写，第十一章第六节、第十三章第六节及实验五、六、七、八由哈尔滨工业大学孟庆昌编写。全书由周玉统稿并担任主编，由天津大学刘文西教授担任主审。

由于编者水平所限，加之时间关系，书中恐有不当之处，敬请读者批评指正。

编　者

第1版前言

本书是根据1996年9月在贵阳召开的金属材料及热处理教学指导小组第二届第一次会议精神立项投标，并通过1996年12月在北京清华大学召开的材料工程类教学指导委员会评审，按照原机械部“九五”教材编写出版要求编写的，是部属重点教材。

随着新专业目录的实施，各高校都本着加强专业基础、拓宽专业口径的原则，加大学科内公共专业基础课与技术基础课的比例，减小专业课的比例。与此相适应，教材建设也必须符合专业目录调整的需要。

“材料分析方法”是材料、冶金等学科必修的公共技术基础课之一，也是机械学科的材料成形与控制工程专业技术基础课之一，物理、化学、生物及机械学科中精密加工与特种加工等相关领域的学生也将“材料分析方法”作为其选修课之一，因此该教材具有较广的使用范围。

《材料分析方法》内容包括：材料X射线衍射分析、材料电子显微分析、材料物理性能分析三大部分。国外同类专业也有相应的参考书和教材，但所涉及的材料范围早已扩展到整个材料的领域，而国内这方面现有的教材无论是从名称还是从内容上看，都基本局限于金属材料，这显然不适应当前材料科学与工程学科发展的需要。本教材的编写就是将其研究对象在原来金属材料的基础上，又扩充了无机非金属的范例，并适当引入新的分析方法，以便与国际接轨。

本书从内容上力求简明扼要，抓住本质与精华，讲清基本原理与常用方法，尽量增加用该方法解决具体问题的范例。不局限于就方法而讲方法，注重培养学生应用分析方法解决具体问题的能力，让学生在解决实际问题的实践中逐渐掌握常用的分析方法。

根据本科生的层次要求删去已往教材中部分内容较深、且使用较少的旧内容。X射线部分只讲到宏观应力测定，织构测定、晶块尺寸测定及单晶体衍射分析及衍射动力学等没有编入；电子显微分析部分除讲述了透射电镜（TEM）、扫描电镜（SEM）与电子探针（EPMA）外，还介绍了扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜（AFM）、X射线光电子能谱（XPS）等新的分析方法。

本课程授课学时为60学时，但考虑到目前我国教学参考书种类有限，因此本教材编入的内容较广，内容的总含量多于上课时数，以供学生自学参考和不同学校的选择，最后并附有实验指导。

本书第一、六章及实验三由上海交通大学漆璿教授编写，第二、三、四、五章及实验一、二由广东工业大学范雄教授编写，第七、八章由西安交通大学宋晓平教授编写，第九、十、十一、十二、十三章及附录由哈尔滨工业大学周玉教授编写，第十四、十五章由大连理工大学陈琲瑕教授编写，第十六、十七、十八章及实验八、九、十由哈尔滨工业大学宋学孟教授编写，实验四、五、六、七由哈尔滨工业大学孟庆昌副教授编写。全书由周玉教授担任主编，天津大学刘文西教授担任主审。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中恐有不当之处，敬请读者批评指正。

编　者

目 录

第 3 版前言
第 2 版前言
第 1 版前言
绪论 …… 1
第一篇 材料 X 射线衍射分析 …… 3
第一章 X 射线物理学基础 …… 5
第一节 X 射线的性质 …… 5
第二节 X 射线的产生及 X 射线谱 …… 6
第三节 X 射线与物质的相互作用 …… 9
习题 …… 15
第二章 X 射线衍射方向 …… 17
第一节 晶体几何学简介 …… 17
第二节 布拉格方程 …… 22
第三节 X 射线衍射方法 …… 28
习题 …… 29
第三章 X 射线衍射强度 …… 31
第一节 多晶体衍射图相的形成 …… 31
第二节 单位晶胞对 X 射线的散射与结构因数 …… 32
第三节 洛伦兹因数 …… 35
第四节 影响衍射强度的其他因数 …… 36
第五节 多晶体衍射的积分强度公式 …… 38
习题 …… 38
第四章 多晶体分析方法 …… 40
第一节 德拜-谢乐法 …… 40
第二节 其他照相法简介 …… 45
第三节 X 射线衍射仪 …… 47
习题 …… 54
第五章 物相分析及点阵参数精确测定 …… 55
第一节 定性分析 …… 55
第二节 定量分析 …… 59
第三节 点阵参数的精确测定 …… 62
第四节 非晶态物质及其晶化过程的 X 射线衍射分析 …… 66
习题 …… 70
第六章 宏观残余应力的测定 …… 71
第一节 物体内应力的产生与分类 …… 71
第二节 X 射线宏观应力测定的基本原理 …… 72
第三节 宏观应力测定方法 …… 75
第四节 X 射线宏观应力测定中的一些问题 …… 80
习题 …… 84
第七章 多晶体织构的测定 …… 85
第一节 极射赤面投影法 …… 85
第二节 织构的种类和表示方法 …… 89
第三节 丝织构指数的测定 …… 95
第四节 极图的测定 …… 96
第五节 反极图的测定 …… 100
习题 …… 102
第二篇 材料电子显微分析 …… 103
第八章 电子光学基础 …… 105
第一节 电子波与电磁透镜 …… 105
第二节 电磁透镜的像差与分辨率 …… 108
第三节 电磁透镜的景深和焦长 …… 111
习题 …… 112
第九章 透射电子显微镜 …… 113
第一节 透射电子显微镜的结构与成像原理 …… 113
第二节 主要部件的结构与工作原理 …… 117
第三节 透射电子显微镜分辨率和放大倍数的测定 …… 119
习题 …… 121
第十章 电子衍射 …… 122
第一节 概述 …… 122
第二节 电子衍射原理 …… 123
第三节 电子显微镜中的电子衍射 …… 131
第四节 单晶体电子衍射花样标定 …… 135
第五节 复杂电子衍射花样 …… 137
习题 …… 140
第十一章 晶体薄膜衍衬成像分析 …… 141

第一节 概述 …… 141
第二节 薄膜样品的制备方法 …… 141
第三节 衍射衬度成像原理 …… 144
第四节 消光距离 …… 146
第五节 衍衬运动学 …… 147
第六节 衍衬动力学简介 …… 154
第七节 晶体缺陷分析 …… 157
习题 …… 165
第十二章 高分辨透射电子显微术 …… 166
第一节 高分辨透射电子显微镜的结构特征 …… 166
第二节 高分辨电子显微像的原理 …… 167
第三节 高分辨透射电子显微镜在材料科学中的应用 …… 176
习题 …… 183
第十三章 扫描电子显微镜 …… 184
第一节 电子束与固体样品作用时产生的信号 …… 184
第二节 扫描电子显微镜的构造和工作原理 …… 186
第三节 扫描电子显微镜的主要性能 …… 189
第四节 表面形貌衬度原理及其应用 …… 190
第五节 原子序数衬度原理及其应用 …… 195
习题 …… 198
第十四章 电子背散射衍射分析技术 …… 199
第一节 概述 …… 199
第二节 电子背散射衍射技术相关晶体学取向基础 …… 199
第三节 电子背散射衍射技术硬件系统 …… 209
第四节 电子背散射衍射技术原理及花样标定 …… 211
第五节 电子背散射衍射技术成像及分析 …… 215
第六节 电子背散射衍射技术数据处理 …… 220
习题 …… 224
第十五章 电子探针显微分析 …… 225
第一节 电子探针仪的结构与工作原理 …… 225
第二节 电子探针仪的分析方法及应用 …… 229
习题 …… 231
第十六章 其他显微结构分析方法 …… 232
第一节 离子探针显微分析 …… 232
第二节 低能电子衍射分析 …… 234
第三节 俄歇电子能谱分析 …… 238
第四节 场离子显微镜与原子探针 …… 243
第五节 扫描隧道显微镜与原子力显微镜 …… 248
第六节 X 射线光电子能谱分析 …… 254
第七节 红外光谱 …… 257
第八节 激光拉曼光谱 …… 264
第九节 紫外-可见吸收光谱 …… 268
第十节 原子发射光谱 …… 272
第十一节 原子吸收光谱 …… 276
第十二节 核磁共振 …… 279
第十三节 电子能量损失谱 …… 285
第十四节 扫描透射电子显微镜 …… 288
习题 …… 289
实验指导 …… 291
实验一 单相立方系物质 X 射线粉末相计算 …… 291
实验二 用 X 射线衍射仪进行多晶体物质的相分析 …… 292
实验三 宏观残余应力的测定 …… 296
实验四 金属板织构的测定 …… 300
实验五 透射电子显微镜结构原理及明暗场成像 …… 303
实验六 选区电子衍射与晶体取向分析 …… 306
实验七 扫描电子显微镜的结构原理及图像衬度观察 …… 311
实验八 电子背散射衍射技术的工作原理与菊池花样观察及标定 …… 315
实验九 电子背散射衍射技术的数据处理及其分析应用 …… 318
实验十 电子探针结构原理及分析方法 …… 321
附录 …… 324
附录 A 物理常数 …… 324
附录 B 质量吸收系数 μ_l/ρ …… 324
附录 C 原子散射因数 f …… 325
附录 D 各种点阵的结构因数 F_{HKL}^2 …… 326
附录 E 粉末法的多重性因数 P_{hkl} …… 326
附录 F 角因数 $\dfrac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$ …… 327

附录 G 德拜函数$\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}$之值 …… 329
附录 H 某些物质的特征温度 Θ …… 329
附录 I $\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$的数值 …… 330
附录 J 应力测定常数 …… 332
附录 K 立方系晶面间夹角 …… 333
附录 L 常见晶体标准电子衍射花样 …… 336
附录 M 立方与六方晶体可能出现的反射 …… 340
附录 N 特征 X 射线的波长和能量表 …… 341
参考文献 …… 343

绪　论

本课程是一门试验方法课，主要介绍采用X射线衍射和电子显微镜来分析材料的微观组织结构与显微成分的方法。

一、材料的组织结构与性能

1. 组织结构与性能的关系

结构决定性能是自然界永恒的规律。材料的性能（包括力学性能与物理性能）是由其内部的微观组织结构所决定的。不同种类材料固然具有不同的性能，即使是同一种材料经不同工艺处理后得到不同的组织结构时，也具有不同的性能（例如：同一种钢淬火后得到的马氏体硬，而退火后得到的珠光体软）。有机化合物中同分异构体的性能也各不相同。

2. 微观组织结构控制

在我们认识了材料的组织结构与性能之间的关系及显微组织结构形成的条件与过程机理的基础上，我们则可以通过一定的方法控制其显微组织形成条件，使其形成预期的组织结构，从而具有所希望的性能。例如：在加工齿轮时，预先将钢材进行退火处理，使其硬度降低，以满足容易车、铣等加工工艺性能要求；加工好后再进行渗碳淬火处理，使其强度、硬度提高，以满足耐磨损等使用性能要求。

二、显微组织结构的内容

材料的显微组织结构所涉及的内容大致如下：①显微化学成分（不同相的成分，基体与析出相的成分，偏析等）；②晶体结构与晶体缺陷（面心立方、体心立方、位错、层错等）；③晶粒大小与形态（等轴晶、柱状晶、枝晶等）；④相的成分、结构、形态、含量及分布（球、片、棒、沿晶界聚集或均匀分布等）；⑤界面（表面、相界与晶界）；⑥位向关系（惯习面、孪生面、新相与母相）；⑦夹杂物；⑧内应力（喷丸表面、焊缝热影响区等）。

三、传统的显微组织结构与成分分析测试方法

1. 光学显微镜

光学显微镜是最常用的也是最简单的观察材料显微组织的工具。它能直观地反映材料样品的微观组织形态（如晶粒大小，珠光体还是马氏体，焊接热影响区的组织形态，铸造组织的晶粒形态等）。但由于其分辨率低（约200nm）和放大倍率低（约1000倍），因此只能观察到100nm尺寸级别的组织结构，而对于更小的组织形态与单元（如位错、原子排列等）则无能为力。同时由于光学显微镜只能观察表面形态而不能观察材料内部的组织结构，更不能对所观察的显微组织进行同位微区成分分析，而目前材料研究中的微观组织结构分析已深入到原子的尺度，因此光学显微镜已远远满足不了当前材料研究的需要。

2. 化学分析

采用化学分析方法测定钢的成分只能给出一块试样的平均成分（所含每种元素的平均含量），并可以达到很高的精度，但不能给出所含元素分布情况（如偏析，同一元素在不同相中的含量不同等）。光谱分析给出的结果也是样品的平均成分。而实际上元素在钢中的分布不是绝对均匀的，即在微观上是不均匀的。恰恰是这种微区成分的不均匀性造成了微观组

织结构的不均匀性，以致带来微观区域性能的不均匀性，这种不均匀性对材料的宏观性能有重要的影响作用。例如在淬火钢中，未溶碳化物附近的高碳区形成硬脆的片状马氏体，而含碳量较低的区域则形成强而韧的板条马氏体。片状马氏体在承载时往往易形成脆性裂纹源，并逐渐扩展而造成断裂。

四、X 射线衍射与电子显微镜

1. X 射线衍射（X-Ray Diffraction，XRD）

XRD 是利用 X 射线在晶体中的衍射现象来分析材料的晶体结构、晶格参数、晶体缺陷（位错等）、不同结构相的含量及内应力的方法。这种方法是建立在一定晶体结构模型基础上的间接方法，即根据与晶体样品产生衍射后的 X 射线信号的特征去分析计算出样品的晶体结构与晶格参数，并可以达到很高的精度。然而由于它不是像显微镜那样直观可见地观察，因此也无法把形貌观察与晶体结构分析微观同位地结合起来。由于 X 射线聚焦的困难，所能分析样品的最小区域（光斑）在毫米数量级，因此对微米及纳米级的微观区域进行单独选择性分析也是无能为力的。

2. 电子显微镜（Electron Microscope，EM）

EM 是用高能电子束作光源，用磁场作透镜制造的具有高分辨率和高放大倍数的电子光学显微镜。

1）透射电子显微镜（Transmission Electron Microscope，TEM）。TEM 是采用透过薄膜样品的电子束成像来显示样品内部组织形态与结构的。因此它可以在观察样品微观组织形态的同时，对所观察的区域进行晶体结构鉴定（同位分析）。其分辨率可达 10^{-1}nm，放大倍数可达 10^6 倍。

2）扫描电子显微镜（Scanning Electron Mircoscope，SEM）。SEM 是利用电子束在样品表面扫描激发出来代表样品表面特征的信号成像的。最常用来观察样品表面形貌（断口等）。分辨率可达 1nm，放大倍数可达 2×10^5 倍。还可以观察样品表面的成分分布情况。

3）电子探针显微分析（Eletron Probe Micro-Analysis，EPMA）。EPMA 是利用聚焦得很细的电子束打在样品的微观区域，激发出样品该区域的特征 X 射线，分析其 X 射线的波长和强度来确定样品微观区域的化学成分。将扫描电镜与电子探针结合来，则可以在观察微观形貌的同时对该微观区域进行化学成分同位分析。

五、本课程内容及要求

1. 内容

本课程主要讲授 X 射线衍射分析的基本原理、试验方法及应用，透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针显微分析的基本原理与方法及应用。

2. 要求

掌握基本原理、了解常用的试验方法，在实际工作中能正确地选用本课程中介绍的试验方法，并能与专门从事 X 射线衍射与电子显微分析工作的人员共同制订试验方案与分析试验结果。

第一篇

材料X射线衍射分析

1

第一章　X射线物理学基础
第二章　X射线衍射方向
第三章　X射线衍射强度
第四章　多晶体分析方法
第五章　物相分析及点阵参数精确测定
第六章　宏观残余应力的测定
第七章　多晶体织构的测定

第一章　X 射线物理学基础

1895 年德国物理学家伦琴（W. C. Röntgen）在研究阴极射线时发现了一种新型的辐射，它们是肉眼看不见的，但可使照相底片感光，并有很强的穿透力，由于当时尚不了解这种辐射的性质，故称其为 X 射线。而今，X 射线的性质、它与物质相互作用的基本原理已被深入研究，并在科学研究、医疗与技术工程上获得广泛应用，相应的设备和方法也在不断地发展中。

第一节　X 射线的性质

X 射线是一种波长很短的电磁波，这是 1912 年由劳埃（M. von Laue）指导下的著名衍射实验所证实的。晶体衍射实验的成功，还揭示了物质内部原子规则排列的特征。在电磁波谱上，X 射线处于紫外线与 γ 射线之间（图 1-1），测量其波长的单位是纳米（nm，1nm = 10^{-9}m）。X 射线的波长在 0.01 ~ 10nm 范围内，用于衍射分析的 X 射线波长范围为 0.05 ~ 0.25nm。本质为电磁波的 X 射线，其磁场分量在与物质的相互作用中效应很弱，所以只考虑它的电场分量 A。一束沿 y 轴方向传播的波长为 λ 的 X 射线波的方程为

$$A = A_0\cos 2\pi\left(\frac{y}{\lambda} - \nu t\right) \qquad (1\text{-}1)$$

式中，A_0 为电场强度振幅；ν 为频率（c/λ）；c 为光速；t 为时间。

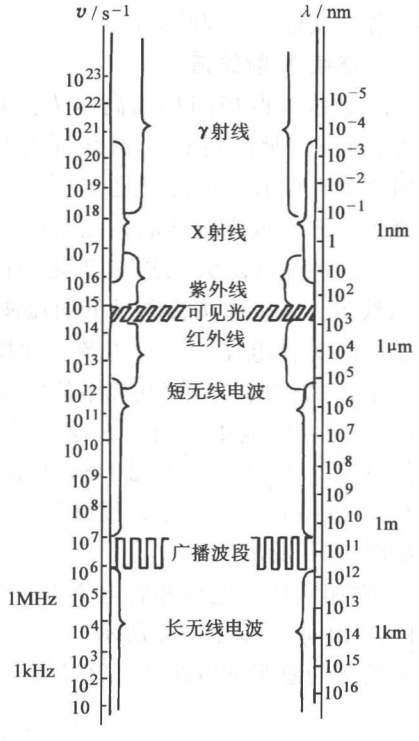


图 1-1　电磁波谱

若以 ϕ 表示其相位，即 $\phi = 2\pi\frac{y}{\lambda}$，令 $\omega = 2\pi\nu$，则式（1-1）可写成

$$A = A_0\cos(\phi - \omega t) \qquad (1\text{-}1a)$$

其指数式

$$A = A_0 e^{i(\phi - \omega t)} \qquad (1\text{-}1b)$$

当 $t = 0$ 时，$A = A_0 e^{i\phi}$，$e^{i\phi}$ 称为相位因子。

与所有的基本粒子一样，X 射线具有波粒二相性，由于其波长较短，它的粒子性往往表现突出，故 X 射线也可视为一束具有一定能量的光量子流。每个光量子的能量 E 和动量 P 分别为

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{1-2}$$

$$P = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} \tag{1-3}$$

式中，h 为普朗克常量（Planck's constant），$h = 6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$。

第二节 X 射线的产生及 X 射线谱

通常获得 X 射线是利用一种类似热阴极二极管的装置，用一定材料制作的板状阳极（A，称为靶）和阴极（C，灯丝）密封在一个玻璃-金属管壳内，阴极通电加热，在阳极和阴极间加以直流高压 U（数千伏至数十千伏），则阴极产生的大量热电子 e 将在高压电场作用下飞向阳极，在它们与阳极碰撞的瞬间产生 X 射线。产生 X 射线的基本电气线路如图 1-2 所示。用仪器检测此 X 射线的波长，发现其中包含两种类型的波谱，即连续 X 射线谱和特征 X 射线谱（或标识 X 射线谱）。

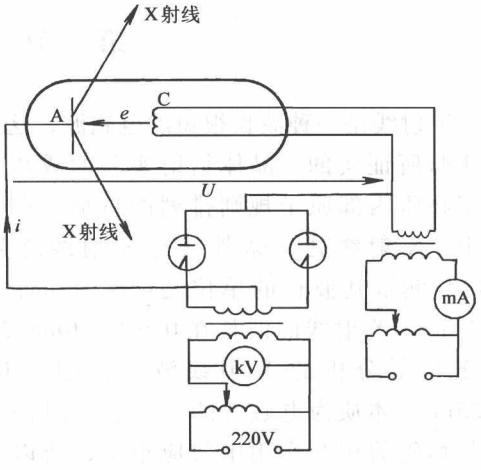


图 1-2 产生 X 射线的基本电气线路

一、连续 X 射线谱

在 X 射线管两极间加以高压 U，并维持一定的管电流 i，所得到的 X 射线强度与波长的关系如图 1-3 所示，其特点是 X 射线波长从一最小值 λ_{SWL} 向长波方向伸展，强度在 λ_m 处有一最大值。这种强度随波长连续变化的谱线称连续 X 射线谱。λ_{SWL} 称该管电压下的短波限。

连续谱受管电压 U、管电流 i 和阳极靶材的原子序 Z 的作用，其相互关系的实验规律如下：

1）当提高管电压 U 时（i、Z 不变），各波长 X 射线的强度都提高，短波限 λ_{SWL} 和强度最大值对应的 λ_m 减小，如图 1-3a 所示。

2）当保持管电压一定，提高管电流 i，各波长 X 射线的强度一致提高，但 λ_{SWL} 和 λ_m 不变，如图 1-3b 所示。

3）在相同的管电压和管电流下，阳极靶材的原子序数 Z 越高，连续谱的强度越大，但 λ_{SWL} 和 λ_m 相同，如图 1-3c 所示。

连续谱的总强度取决于上述 U、i、Z 三个因素，即

$$I_{连} = \int_{\lambda_{SWL}}^{\infty} I(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda = K_1 i Z U^2 \tag{1-4}$$

式中，K_1 为常数。

当 X 射线管仅产生连续谱时，其效率 η 为

$$\eta = \frac{I_{连}}{iU} = K_1 Z U$$

可见管电压越高，阳极靶材的原子序越大，X 射线管的效率越高。但由于常数 K_1 是个很小的数 $[(1.1 \sim 1.4) \times 10^{-9}\ \mathrm{V^{-1}}]$，故即使采用钨阳极（$Z = 74$），管电压为 100kV 时，其

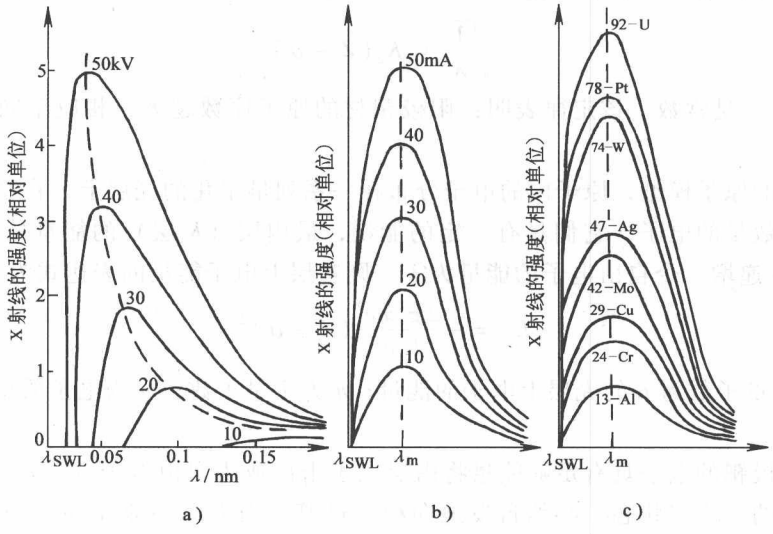


图 1-3　管电压、管电流和阳极靶的原子序对连续谱的影响

a）管电压的影响　b）管电流的影响　c）阳极靶原子序的影响

效率仍很低，$\eta \approx 1\%$。碰撞阳极靶的电子束的大部分能量都耗费在使阳极靶发热，所以阳极靶多用高熔点金属制造，如 W、Ag、Mo、Cu、Ni、Co、Fe、Cr 等，且 X 射线管在工作时要一直通水使靶冷却。

用量子力学的观点可以解释连续谱的形成以及其何以存在短波限。在管电压 U 作用下，电子到达阳极靶时的动能为 eU，若一个电子在与阳极靶碰撞时，把全部能量给予一个光子，这就是一个光量子所可能获得的最大能量，即 $h\nu_{max} = eU$，此光量子的波长即为短波限 λ_{SWL}，即

$$\nu_{max} = \frac{eU}{h} = \frac{c}{\lambda_{SWL}}$$

所以

$$\lambda_{SWL} = \frac{hc}{eU} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^{8}\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{1.602 \times 10^{-19}\text{C} \cdot U} = \frac{12.4 \times 10^{-7}\text{m}}{U} = \frac{1240\text{nm}}{U} \tag{1-5}$$

其中，U 的单位为 V（伏特），e 的单位为 C（库伦）。

绝大多数到达阳极靶面的电子经多次碰撞消耗其能量，每次碰撞产生一个光量子，故其能量均小于短波限，而产生的波长大于 λ_{SWL} 的不同波长的辐射，构成连续谱。

二、特征 X 射线谱

当加于 X 射线管两端的电压增高到与阳极靶材相应的某一特定值 U_K 时，在连续谱的某些特定的波长位置上，会出现一系列强度很高、波长范围很窄的线状光谱，它们的波长对一定材料的阳极靶有严格恒定的数值，此波长可作为阳极靶材的标志或特征，故称为特征谱或标识谱（图 1-4）。特征谱的波长不受管电压、管电流的影响，只取决于阳极靶材元素的原子序。布拉格（W. H. Bragg）发现了特征谱，莫塞莱（H. G. J. Moseley）对其进行了系统

研究，得出特征谱波长 λ 和阳极靶的原子序数 Z 之间的关系——莫塞莱定律，即

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K_2(Z-\sigma) \tag{1-6}$$

式中，K_2 和 σ 都是常数。该定律表明：阳极靶材的原子序数越大，相应于同一系的特征谱波长越短。

按照经典的原子模型，原子内的电子分布在一系列量子化的壳层上，在稳定状态下，每个壳层有一定数量的电子，它们具有一定的能量，最内层（K 层）的能量最低，然后按 L、M、N…的顺序递增。令自由电子的能量为零，则各层上电子能量的表达式为

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 n^2}(Z-\sigma)^2 \tag{1-7}$$

式中，E_n 为主量子数为 n 的壳层上电子的能量；n 为主量子数；m 为电子质量；其他符号同前。

当冲向阳极靶的电子具有足够能量将内层电子击出成为自由电子（二次电子），这时原子就处于高能的不稳定状态，必然自发地向稳态过渡。当 K 层出现空位，原子处于 K 激发态，若 L 层电子跃迁到 K 层，原子转变到 L 激发态，其能量差以 X 射线光量子的形式辐射出来，这就是特征 X 射线。L 层→K 层的跃迁发射 K_α 谱线，由于 L 层内尚有能量差别很小的亚能级，不同亚能级上电子的跃迁所辐射的能量小有差别而形成波长较短的 $K_{\alpha1}$ 谱线和波长稍长的 $K_{\alpha2}$ 谱线。若 M 层电子向 K 层空位补充，则辐射波长更短的 K_β 谱线。特征谱的发射过程示意如图 1-5 所示。所辐射的特征谱频率的计算公式为

$$h\nu = w_{n2} - w_{n1} = (-E_{n2}) - (-E_{n1}) \tag{1-8}$$

式中，w_{n2}、w_{n1} 分别为电子跃迁前后原子激发态的能量。

将式（1-7）代入式（1-8）得

$$h\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}(Z-\sigma)^2\left(\frac{1}{n_2^2}-\frac{1}{n_1^2}\right) \tag{1-9}$$

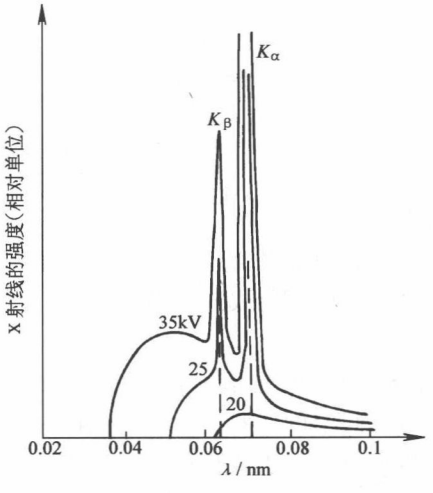


图 1-4 特征谱

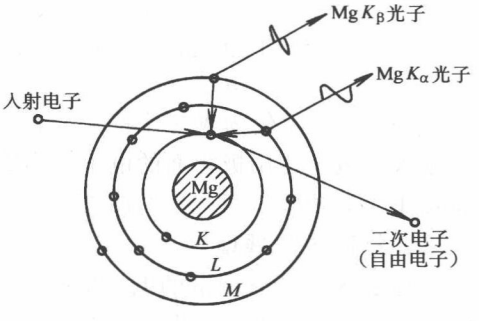


图 1-5 特征谱的发射过程示意图

若 $n_2=1$（即 K 层），$n_1=2$（即 L 层），发射的 K_α 谱波长 λ_{K_α} 为

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}}}=K_2(Z-\sigma)$$

式中

$$K_2=\sqrt{\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\left(\frac{1}{n_2^2}-\frac{1}{n_1^2}\right)}=\sqrt{R\left(\frac{1}{n_2^2}-\frac{1}{n_1^2}\right)}$$

R 为里德伯常数，在国际单位制中，$R=\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}=1.0974\times10^7\,\mathrm{m}^{-1}$。

根据莫塞莱定律可以得出：$h\nu_{K_\alpha}<h\nu_{K_\beta}$，即 $\lambda_{K_\alpha}>\lambda_{K_\beta}$，但由于在 K 激发态下，L 层电子向 K 层跃迁的几率远大于 M 层跃迁的几率，所以 K_α 谱线的强度约为 K_β 的 5 倍。由 L 层内不同亚能级电子向 K 层跃迁所发射的 $K_{\alpha1}$ 谱线和 $K_{\alpha2}$ 谱线的关系是：$\lambda_{K_{\alpha1}}<\lambda_{K_{\alpha2}}$，$I_{K_{\alpha1}}\approx2I_{K_{\alpha2}}$（$I$ 表示辐射强度）。各元素的特征谱波长和 K 系谱线的特征波长见附录 N。

特征谱的强度随管电压（U）和管电流（i）的提高而增大，其关系的实验公式为

$$I_{特}=K_3i(U-U_n)^m \tag{1-10}$$

式中，K_3 为常数；U_n 为特征谱的激发电压，对 K 系，$U_n=U_K$；m 为常数（K 系 $m=1.5$，L 系 $m=2$）。

在多晶材料的衍射分析中总是希望应用以特征谱为主的单色光源，即有尽可能高的 $I_{特}/I_{连}$。由式（1-4）和式（1-10）可推得对 K 系谱线，当 $U/U_K=4$ 时，$I_{特}/I_{连}$ 获最大值。所以 X 射线管适宜的工作电压 $U\approx(3\sim5)U_K$。表 1-1 列出常用 X 射线管的适宜工作电压及特征谱波长等数据。

表 1-1　几种常用阳极靶材料和特征谱参数

阳极靶元素	原子序数 Z	K 系特征谱波长/0.1nm				K 吸收限 λ_K/0.1nm	U_K /kV	$U_{适宜}$ /kV
		$\lambda_{K_{\alpha1}}$	$\lambda_{K_{\alpha2}}$	λ_{K_α}	λ_{K_β}			
Cr	24	2.28970	2.293606	2.29100	2.08487	2.0702	5.43	20～25
Fe	26	1.936042	1.939980	1.937355	1.75661	1.74346	6.4	25～30
Co	27	1.788965	1.792850	1.790260	1.62079	1.60815	6.93	30
Ni	28	1.657910	1.661747	1.659189	1.500135	1.48807	7.47	30～35
Cu	29	1.540562	1.544390	1.541838	1.392218	1.38059	8.04	35～40
Mo	42	0.70930	0.713590	0.710730	0.632288	0.61978	17.44	50～55

注：$\lambda_{K_\alpha}=\dfrac{2\lambda_{K_{\alpha1}}+\lambda_{K_{\alpha2}}}{3}$。

第三节　X射线与物质的相互作用

当 X 射线与物质相遇时，会产生一系列效应，这是 X 射线应用的基础。德国物理学家伦琴在发现 X 射线时就观察到它有可见光无可比拟的穿透力，可使荧光物质发光，可使气体或其他物质电离等。因此，X 射线与物质的相互作用很快就得到了应用，这些相互作用的本质也就得到逐渐深入的认识。入射到某物质的 X 射线分为穿透和吸收两部分。

一、X射线的透射系数和吸收系数

如图 1-6 所示，强度为 I_0 的入射线照射到厚度为 t 的均匀物质上，实验证明，X 射线通

过深度为 x 处的 dx 厚度物质其强度的衰减 dI_x/dx 与 dx 成正比，即

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\mu_l dx(\text{负号表示 } dI_x \text{ 与 } dx \text{ 符号相反}) \tag{1-11}$$

式中，μ_l 为常数，称线吸收系数。

式（1-11）经积分得（积分限 0 ~ t）

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_l t} \qquad I = I_0 e^{-\mu_l t} \tag{1-12}$$

式中，$\frac{I}{I_0}$（$= e^{-\mu_l t}$）称透射系数。

图 1-7 表示强度随透入深度的指数衰减关系。

线吸收系数 μ_l 表明物质对 X 射线的吸收特性。由式（1-11）可得 $\mu_l = -\frac{dI_x}{I_x}\frac{1}{dx}$，即 μ_l 是 X 射线通过单位厚度（即单位体积）物质的相对衰减量。单位体积内物质量随其密度而异，因而 μ_l 对一确定的物质也不是一个常量。为表达物质本质的吸收特性，提出了质量吸收系数 μ_m，即

$$\mu_m = \mu_l/\rho \tag{1-13}$$

式中，ρ 为吸收体的密度。

将式（1-13）代入式（1-12）得

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho t} = I_0 e^{-\mu_m m} \tag{1-14}$$

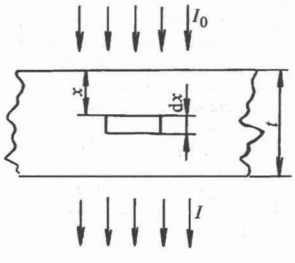


图 1-6 X 射线通过物质后的衰减

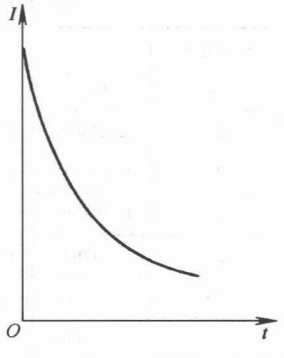


图 1-7 X 射线强度随透入深度的变化

式中，m 为单位面积厚度为 t 的体积中的物质的质量（$m = \rho t$）。由此可知 μ_m 的物理意义：μ_m 指 X 射线通过单位面积上单位质量物质后强度的相对衰减量，这样就摆脱了密度的影响，成为反映物质本身对 X 射线吸收性质的物理量。若吸收体是多元素的化合物、固溶体或混合物时，其质量吸收系数仅取决于各组元的质量吸收系数 μ_{mi} 及各组元的质量分数 w_i，即

$$\bar{\mu}_m = \sum_{i=1}^{n} \mu_{mi} w_i \tag{1-15}$$

式中，n 为吸收体中的组元数。

质量吸收系数取决于吸收物质的原子序数 Z 和 X 射线的波长 λ，其关系的经验公式为

$$\mu_m \approx K_4 \lambda^3 Z^3 \tag{1-16}$$

式中，K_4 是常数。

式（1-16）表明，物质的原子序数越大，对X射线的吸收能力越强；对一定的吸收体，X射线的波长越短，穿透能力越强，表现为吸收系数的下降。但随波长的降低，μ_m 并非呈连续的变化，而是在某些波长位置上突然升高，出现了吸收限。每种物质都有它本身确定的一系列吸收限，这种带有特征吸收限的吸收系数曲线称为该物质的吸收谱（图1-8），吸收限的存在暴露了吸收的本质。

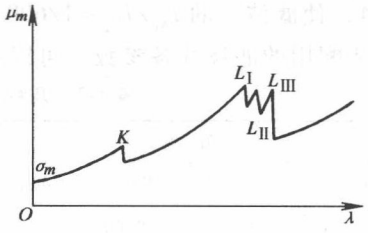


图1-8　质量吸收系数 μ_m 随入射波长的变化（Z 一定）

二、X射线的真吸收

吸收系数突变的现象可用X射线的光电效应来解释。当入射光量子的能量等于或略大于吸收体原子某壳层电子的结合能（即该层电子激发态能量）时，此光量子就很容易被电子吸收，获得能量的电子从内层溢出，成为自由电子，称为光电子，原子则处于相应的激发态，这种原子被入射辐射电离的现象即光电效应。此效应消耗大量入射能量，表现为吸收系数突增，对应的入射波长即为吸收限。使 K 层电子变成自由电子需要的能量是 W_K，亦即可引起激发态的入射光量子能量必须达到此值。

$$h\nu_K = W_K = \frac{hc}{\lambda_K} \tag{1-17}$$

式中，ν_K 和 λ_K 分别为 K 吸收限的频率和波长。

L 壳层包括三个能量差很小的亚能级（L_{I}、L_{II}、L_{III}），它们对应三个 L 吸收限 $\lambda_{L_{\mathrm{I}}}$、$\lambda_{L_{\mathrm{II}}}$、$\lambda_{L_{\mathrm{III}}}$（图1-8）。X射线通过光电效应使被照物质处于激发态，这一激发态与由入射电子所引起的激发态完全相同，也要通过电子跃迁向较低能态转化，同时辐射被照物质的特征X射线谱。如前所述：

$$h\nu_{K_\alpha} = W_K - W_L = h\nu_K - h\nu_L$$

$$h\nu_{K_\beta} = W_K - W_M = h\nu_K - h\nu_M$$

可得对同一元素：$\lambda_K < \lambda_{K_\beta} < \lambda_{K_\alpha}$。这就是同一元素的X射线发射谱与其吸收谱的关系。由入射X射线所激发出来的特征X射线称为荧光辐射（荧光X射线、二次X射线）。

由于光电效应而处于激发态的原子还有一种释放能量的方式，即俄歇（Auger）效应。原子中一个 K 层电子被入射光量子击出后，L 层一个电子跃入 K 层填补空位，此时多余的能量不以辐射X光量子的方式放出，而是另一个 L 层电子获得能量跃出吸收体，这样的一个 K 层空位被两个 L 层空位代替的过程称为俄歇效应，跃出的 L 层电子称为俄歇电子，其能量 E_{KLL} 是吸收体元素的特征。所以荧光X射线和俄歇电子都是被照物质化学成分的信号。荧光效应用于重元素（$Z>20$）的成分分析，俄歇效应用于表层轻元素的分析。

光电效应所造成的入射能量消耗即为真吸收。真吸收中还包括X射线穿过物质时所引起的热效应。

可以利用吸收限两侧吸收系数差很大的现象制成滤波片，用以吸收不需要的辐射而得到基本单色的光源。如前所述，K 系辐射包含 K_α 和 K_β 谱线，在多晶衍射分析中，为了使衍射谱线简明，有时希望除去强度较低的 K_β 谱线以及连续谱。为此，可以选取一种材料制成滤波片放置在光路上，这种材料的 K 吸收限 λ_K 处于光源的 λ_{K_α} 和 λ_{K_β} 之间，即 λ_{K_β}（光源）<

λ_K（滤波片）$<\lambda_{K_\alpha}$（光源），它对光源的 K_β 辐射吸收很强烈，而对 K_α 辐射吸收很少，经过滤波片后发射光谱变成如图 1-9 所示的形态。通常需调整滤波片的厚度（按吸收公式计算），使滤波后的 $I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}\approx 1/600$（在未滤波时，$I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}\approx 1/5$）。表 1-2 为常用 X 射线管及与其相配用的滤波片各参数。可以看出，滤波片元素的原子序均比靶元素的原子序小 1～2。

表 1-2 几种常用 X 射线管及与其相配用的滤波片各参数

阳极靶				滤波片				I/I_0
元素	Z	λ_{K_α}/0.1nm	λ_{K_β}/0.1nm	元素	Z	λ_K/0.1nm	厚度/mm	(K_α)
Cr	24	2.29100	2.08487	V	23	2.2691	0.016	0.5
Fe	26	1.937355	1.75661	Mn	25	1.89643	0.016	0.46
Co	27	1.790260	1.62079	Fe	26	1.74346	0.018	0.44
Ni	28	1.659189	1.500135	Co	27	1.60815	0.018	0.53
Cu	29	1.541838	1.392218	Ni	28	1.48807	0.021	0.40
Mo	42	0.710730	0.632288	Zr	40	0.68883	0.108	0.31

注：滤波后 $I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}\approx 1/600$。

元素的吸收谱还可作为选择 X 射线管靶材的重要依据。在进行衍射分析时，总希望试样对 X 射线尽可能少被吸收，获得高的衍射强度和低的背底。这样就应依图 1-10 所示的方式选用 X 射线管靶材。图示试样元素的吸收谱，靶的 K_α 谱（λ_T）应位于试样元素 K 吸收限的右近邻（稍大于 λ_K）或左面远离 λ_K（远小于 λ_K）的低 μ_m 处。如 Fe 试样用 Fe 或 Co 靶，Al（$Z=13$）试样用 Cu 靶或 Mo 靶。

三、X 射线的散射

X 射线在穿过物质后强度衰减，除主要部分是由于真吸收消耗于光电效应和热效应外，还有一部分是偏离了原来的方向，即发生了散射。在散射波中有与原波长相同的相干散射和与原波长不同的不相干散射。

1. 相干散射（coherent scattering，亦称经典散射）

当入射线与原子内受核束缚较紧的电子相遇，光量子能量不足以使原子电离，但电子可在 X 射线交变电场作用下发生受迫振动，这样的电子就成为一个电磁波的发射源，向周围辐射与入射 X 射线波长相同的辐射，因为各电子所散射的射线波长相同，有可能相互干涉，故称相干散射。汤姆孙（J. J. Thomson）用经典方法研究了此现象，推导出表明相干散射强度的汤姆孙散射公式。

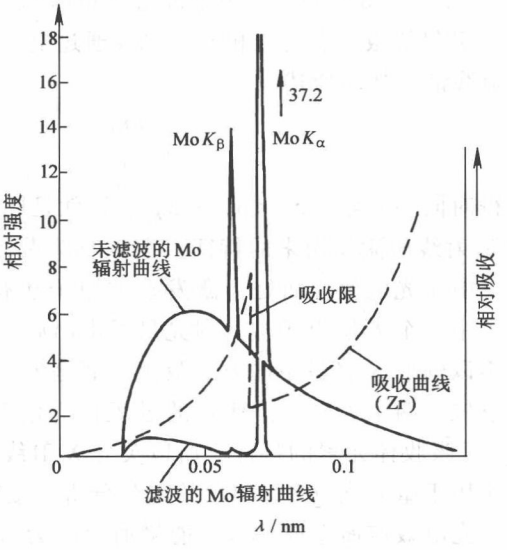


图 1-9 滤波片原理示意图

当入射线为偏振时，电子在空间一点 P 的相干散射强度

$$I_e = \frac{I_0}{R^2}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\left(\frac{e^2}{m}\right)^2\sin^2\phi \tag{1-18a}$$

当入射线为非偏振时，在点 P 的相干散射强度

$$I_e = \frac{I_0}{R^2}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\left(\frac{e^2}{m}\right)^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \qquad (1\text{-}18b)$$

式中，I_0 为入射线强度；I_e 为一个电子的相干散射强度；$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\,\mathrm{m \cdot kg \cdot C^{-2}}$；$e$、$m$ 为同前的物理常数；ϕ 为入射线电场振幅 A_0 方向与散射方向 OP 间的夹角；R 为散射电子到空间一点 P 的距离；2θ 为散射方向与入射方向间的夹角，如图 1-11 所示。公式中的$\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\left(\frac{e^2}{m}\right)$为常数项，称电子散射因数 f_e。f_e 是个很小的数（$f_e^2 = 7.94 \times 10^{-30}\,\mathrm{m^2}$），说明一个电子的相干散射强度是很弱的；$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$称偏振因数，表明当入射线非偏振时，相干散射线的强度随 2θ 变化，是偏振的。若将汤姆孙公式用于质子或原子核，由于质子的质量是电子的 1840 倍，则散射强度只有电子的 $1/1840^2$，可忽略不计，所以物质对 X 射线的散射可以认为只是电子的散射。相干散射波虽然只占入射能量的极小部分，但由于它的相干特性而成为 X 射线衍射分析的基础。

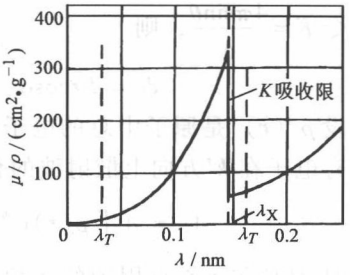


图 1-10　光源的波长（λ_T）与试样吸收谱的关系

晶体结构的特点是原子在空间规则排列，所以把原子看成一个个分立的散射源有利于分析晶体的衍射。原子中的电子在其周围形成电子云，当散射角 $2\theta = 0$ 时，各电子在这个方向的散射波之间没有光程差，它们的合成振幅 $A_a = ZA_e$；当散射角 $2\theta \neq 0$ 时，如图 1-12 所示，观察原点 O 和空间一点 G 的电子，它们的相干散射波在 2θ 角方向上的光程差 $\delta = Gn - Om$，设入射和散射方向的单位矢量分别是 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k'}$，位矢 $\overrightarrow{GO} = \boldsymbol{r}$，则其相位差 ϕ 为

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(Gn - Om) = \frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{r} \cdot (\boldsymbol{k'} - \boldsymbol{k}) \qquad (1\text{-}19a)$$

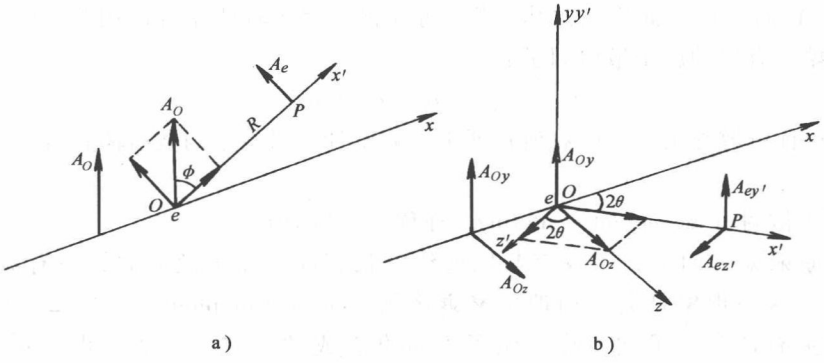


图 1-11　一个电子的相干散射

a）入射线偏振　b）入射线非偏振

如图所示：$|\boldsymbol{k'} - \boldsymbol{k}| = 2\sin\theta$，$\boldsymbol{r}$ 与 $(\boldsymbol{k'} - \boldsymbol{k})$ 夹角为 α，则

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda}r2\sin\theta\cos\alpha = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}r\cos\alpha$$

令 $K=\frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$，则

$$\phi = Kr\cos\alpha \tag{1-19b}$$

设 $\rho(r)$ 是原子中总的电子分布密度，则原子中所有电子在 k' 方向上散射波的合成振幅 A_a 为

$$A_a = A_e\int_V \rho(r)e^{i\phi}dV \tag{1-20}$$

dV 是位矢 r 端点周围的体积元。定义原子散射因数 f 为

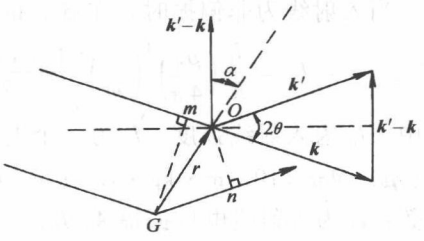


图 1-12 一个原子中二电子的相干散射

$$f=\frac{A_a}{A_e}=\frac{\text{一个原子中所有电子相干散射波的合成振幅}}{\text{一个电子相干散射波的振幅}}$$

则

$$f=\int_V \rho(r)e^{i\phi}dV \tag{1-21}$$

若原子中电子云是对原子核呈球形对称分布，$U(r)$ 为其径向分布函数（半径为 r 的球面上的电子数），$U(r)=4\pi r^2\rho(r)$，就可推得

$$f=\int_0^\infty U(r)\frac{\sin Kr}{Kr}dr \tag{1-22}$$

可见，原子散射因数取决于原子中电子分布密度以及散射波的波长和方向（$\sin\theta/\lambda$）。当 $\theta=0$ 时，$f=Z$；当 $\theta\neq0$ 时，$f<Z$。f 可用量子力学方法计算，也可用实验测定。图 1-13 表示元素 Cs 的原子散射因数随 $\sin\theta/\lambda$ 的变化。由计算所得到的原子散射因数见附录 C。因为散射强度之比是散射振幅的平方比，所以原子的相干散射强度

$$I_a=f^2I_e$$

在上述分析中，将电子看成自由电子，忽略了核对电子的束缚和其他电子的排斥作用。由于电子处在物质中，必然受到这些因素的影响，特别是在入射波长 λ 接近被照物质的吸收限 λ_K 时（$\lambda/\lambda_K\approx1$），此作用尤其显著，原子散射因数较计算值 f_0 相差一修正量，即发生反常散射现象。有效的原子散射因子 $f_{有效}$ 为

$$f_{有效}=f_0+f'+if'' \tag{1-23}$$

式中，f' 和 f'' 称色散修正项。虚数项 f'' 通常忽略不计。对给定的散射体和波长，f' 与散射角无关。

2. 不相干散射（incoherent scattering，亦称量子散射）

在偏离原射束方向上，不仅有与原射线波长相同的相干散射波，还有波长变长的不相干散射波。这一现象是美国物理学家康普顿（A. H. Compton）在 1923 年发现的，我国物理学家吴有训参加了此工作，做了大量卓有成效的实验，故此现象称康普顿-吴有训效应。他们用 X 射线光量子与自由电子碰撞的量子理论解释这一现象。如图 1-14 所示，能量为 $h\nu$ 的光子与自由电子或受核束缚较弱的电子碰撞，将一部分能量给予电子，使其动量提高，成为反冲电子，光子损失了能量，并改变了运动的方向，能量减少为 $h\nu'$，显然 $\nu'<\nu$，这就是不相干散射。根据能量和动量守恒定律，推得不相干散射的波长变化 $\Delta\lambda$ 为

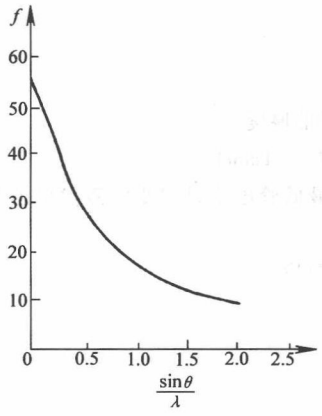


图 1-13　原子散射因子 f 随 $\sin\theta/\lambda$ 的变化

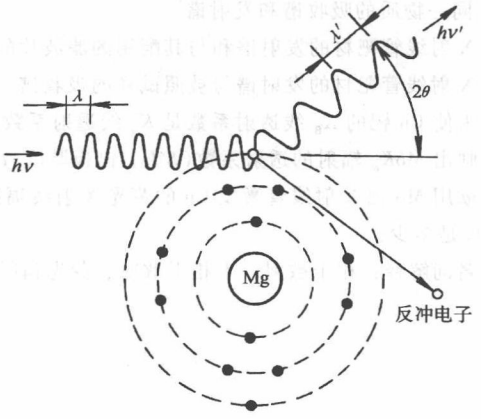


图 1-14　康普顿-吴有训效应

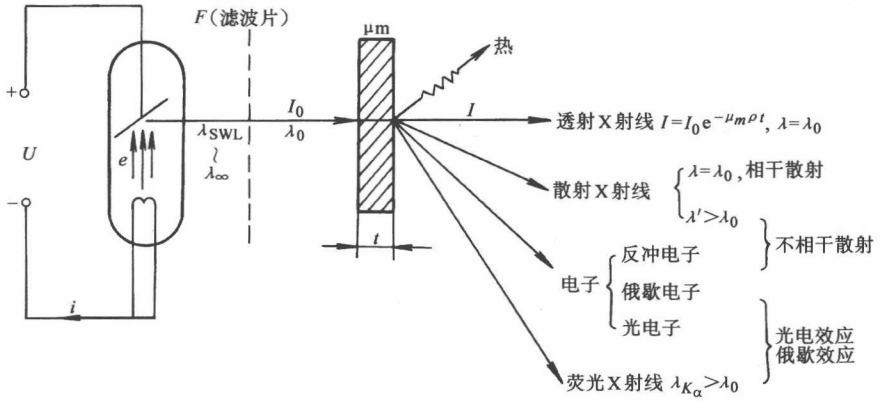


图 1-15　X 射线的产生及其与物质的相互作用

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.00243(1 - \cos 2\theta) = 0.00486\sin^2\theta \tag{1-24}$$

康普顿散射的强度随 $\sin\theta/\lambda$ 的增大而增大。轻元素中电子受核的束缚较弱，有较明显的康普顿-吴有训效应。不相干散射的波长与入射波不同，且随散射方向（2θ）变化，故不能发生衍射，在衍射分析中形成背底。

图 1-15 归纳了上述 X 射线的产生及其与物质的相互作用。

习　题

1. 在原子序 24（Cr）到 74（W）之间选择 7 种元素，根据它们的特征谱波长（$K_{\alpha 1}$），用图解法验证莫塞莱定律。

2. 若 X 射线管的额定功率为 1.5kW，在管电压为 35kV 时，允许的最大电流是多少？

3. 讨论下列各组概念中二者之间的关系：

1）同一物质的吸收谱和发射谱。

2）X 射线管靶材的发射谱和与其配用的滤波片的吸收谱。

3）X 射线管靶材的发射谱与被照试样的吸收谱。

4. 为使 Cu 靶的 K_β 线透射系数是 K_α 线透射系数的 1/6，求滤波片的厚度。

5. 画出 MoK_α 辐射的透射系数（I/I_0）-铅板厚度（t）的关系曲线（t 取 0～1mm）。

6. 欲用 Mo 靶 X 射线管激发 Cu 的荧光 X 射线辐射，所需施加的最低管电压是多少？激发出的荧光辐射的波长是多少？

7. 名词解释：相干散射、不相干散射、荧光辐射、吸收限、俄歇效应。

第二章　X射线衍射方向

X射线衍射分析是以X射线在晶体中的衍射现象作为基础的。衍射可归结为两方面的问题，即衍射方向和衍射强度。本章所介绍的布拉格方程是阐明衍射方向的基本理论，而倒易点阵与爱瓦尔德（P. P. Ewald）图解则是解决衍射方向的有力工具。

晶体几何结构是更为基础的知识，在讨论上述内容之前最好有所了解。有关点阵、晶胞、晶系以及晶向指数、晶面指数等在某些课程中可能已涉及，为适应衍射分析的需要，本章仅作概要的介绍。

第一节　晶体几何学简介

一、14种布喇菲点阵

晶体是由原子在三维空间中规则排列而成的。这种堆砌模型复杂而繁琐。在研究晶体结构时一般只抽象出其重复规律，这种抽象的图形称为空间点阵。空间点阵上的阵点不只限于原子，也可以是离子、分子或原子团。为了方便，往往用直线连接阵点而组成空间格子。格子的交点就是点阵结点。纯元素物质点阵中的任何结点，都不具有特殊性，即每个结点有完全相同的环境（离子晶体如NaCl，Na^+具有相同的环境，而Cl^-具有另一同样的环境）。可取任一结点作为坐标原点，并在空间三个方向上选取重复周期a、b、c（图2-1）。在三个方向上的重复周期矢量$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$称为基本矢量。由基本矢量构成的平行六面体称为单位晶胞。单位晶胞在三个方向上重复即可建立整个空间点阵。

对于同一点阵，单位晶胞的选择有多种可能性。选择的依据是：晶胞应最能反映出点阵的对称性；基本矢量长度a、b、c相等的数目最多，三个方向的夹角α、β、γ应尽可能为直角；单胞体积最小。根据这些条件选择出来的晶胞，其几何关系、计算公式均最简单，称为布喇菲晶胞。这是为了纪念法国结晶学家布喇菲（M. A. Bravais）。

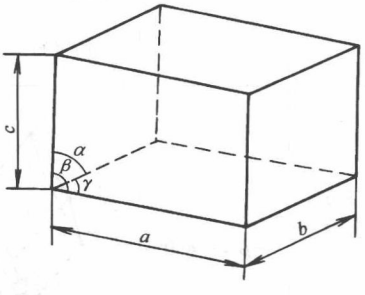


图2-1　单位晶胞

按照点阵的对称性，可将自然界的晶体划分为7个晶系。每个晶系最多可包括4种点阵。如果只在晶胞的角上有结点，则这种点阵为简单点阵。有时在晶胞的面上或体中也有结点，就称为复杂点阵，它包括底心、体心及面心点阵。1848年，布喇菲证实了在7大晶系中，只可能有14种布喇菲点阵。14种布喇菲点阵及其所属的7大晶系列于表2-1。

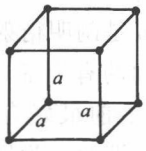
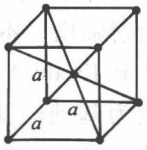
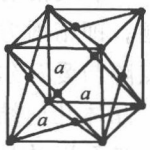
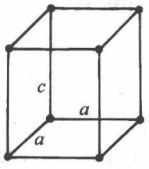
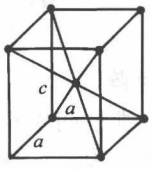
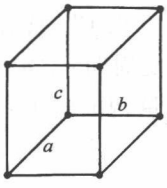
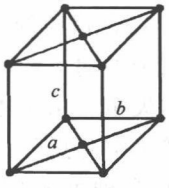
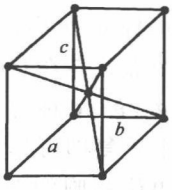
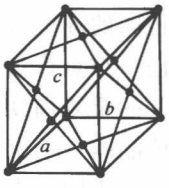
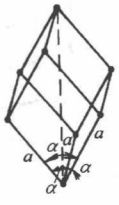
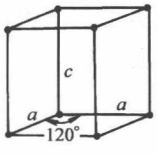
二、晶体学指数

（一）晶向指数

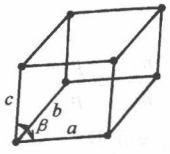
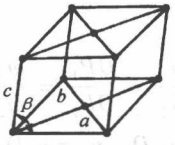
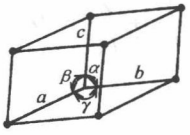
晶体点阵是由阵点在空间中按照一定的周期规律排列而成的。可将晶体点阵在任何方向上分解为平行的结点直线簇，阵点就等距离地分布在这些直线上。不同方向的直线簇阵点密

度互异，但同一线簇中的各直线其阵点分布则完全相同，故其中的任一直线均可充当簇的代表。

表 2-1 晶系及布喇菲点阵

晶系	晶胞基本矢量参数	布喇菲晶胞			
		简单晶胞(P)	底心晶胞(C)	体心晶胞(I)	面心晶胞(F)
立方晶系（等轴）	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	 简单立方(P)		 体心立方(I)	 面心立方(F)
正方晶系（四方）	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	 简单正方(P)		 体心正方(I)	
斜方晶系（正交）	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	 简单斜方(P)	 底心斜方(C)	 体心斜方(I)	 面心斜方(F)
菱方晶系（三方）	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq90°$	 菱方(P)			
六方晶系	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$	 六方(P)			

（续）

晶系	晶胞基本矢量参数	布喇菲晶胞			
		简单晶胞(P)	底心晶胞(C)	体心晶胞(I)	面心晶胞(F)
单斜晶系	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°\neq\beta$	 简单单斜(P)	 底心单斜(C)		
三斜晶系	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$	 三斜(P)			

在晶体学上用晶向指数表示一直线簇。为确定某方向直线簇的指数，需将坐标系统引入。取点阵结点为原点，布喇菲晶胞的基本矢量为坐标轴，并用过原点的直线来求取。设晶胞的三个基本矢量分别为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 及 $\boldsymbol{c}$。从原点出发，在 X 方向上移动 a 长度的 u 倍，然后沿 Y 方向移动 b 长度的 v 倍，再沿 Z 方向移动 c 长度的 w 倍，可到达直线上与原点最近的结点 M（参看图 2-2）。若该点的坐标用[[uvw]] 表示（注意此处用双括号），则该直线指数在数值上与此点坐标相同，并加上单括号表示，即［uvw］。u、v、w 是三个最小的整数，故用直线上其他结点确定出的晶向指数，其比值不变。

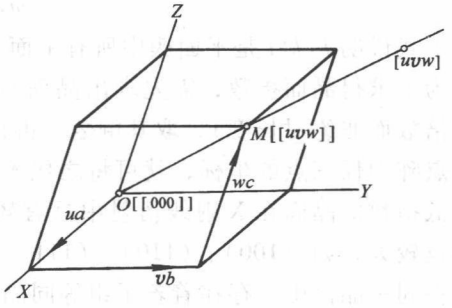


图 2-2　晶向指数的确定

若晶体中任意两点的坐标为已知，则过此两点的直线指数即可确定。设其坐标分别为[[$X_1Y_1Z_1$]] 及[[$X_2Y_2Z_2$]]，则相应坐标差的最小整数比即为晶向指数。故

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

（二）晶面指数

可将晶体点阵在任意方向上分解为相互平行的结点平面簇。同一取向的平面，不仅互相平行、间距相等，而且其上结点的分布亦相同。不同取向的结点平面其特征各异。

在晶体学上习惯用（hkl）来表示一簇平面，称为晶面指数，亦称米勒（W. H. Miller）指数。实际上，h、k、l 是平面在三个坐标轴上截距倒数的互质比。为说明（hkl）可以表征晶面簇的原因，在面簇中选取平面Ⅰ（图 2-3），它与三个坐标轴分别交于 M_1、N_1 及 P_1 点。由于这是结点平面，故三截距必是三个坐标轴上单位矢量长度 a、b、c 的整数倍，即 $OM_1=m_1a$，$ON_1=n_1b$，$OP_1=p_1c$。m_1、n_1、p_1 是用轴单位来量度截距所得的整份数。该平面的截距方程为

$$\frac{X}{m_1}+\frac{Y}{n_1}+\frac{Z}{p_1}=1 \tag{2-1}$$

平面簇中另一平面Ⅱ的方程为

$$\frac{X}{m_2}+\frac{Y}{n_2}+\frac{Z}{p_2}=1 \tag{2-2}$$

式中，m_2、n_2、p_2 与 m_1、n_1、p_1 有类似的意义。

按照比例关系

$$\frac{OM_1}{OM_2}=\frac{ON_1}{ON_2}=\frac{OP_1}{OP_2}=\frac{m_1}{m_2}=\frac{n_1}{n_2}=\frac{p_1}{p_2}$$

设这个共同的比值为 D，则 $m_1=m_2D$，$n_1=n_2D$，$p_1=p_2D$。

将以上各值代入式（2-1）中得

$$\frac{X}{m_2D}+\frac{Y}{n_2D}+\frac{Z}{p_2D}=1 \text{ 或} \frac{X}{m_2}+\frac{Y}{n_2}+\frac{Z}{p_2}=D$$

亦可写成

$$hX+kY+lZ=D$$

从上面几个式子可以看出

$$h:k:l=\frac{1}{m_2}:\frac{1}{n_2}:\frac{1}{p_2}=\frac{1}{m_1}:\frac{1}{n_1}:\frac{1}{p_1}$$

上式说明 $h:k:l$ 是平面簇中所有平面的共同比值，故可用以表征该平面簇。

为了求得晶面指数，需先求出晶面与三个坐标轴的截距（指用轴单位去量度截距所得的整倍数而非绝对长度），取其倒数，再化成互质整数比并加上圆括号。一般来说，知道了晶体点阵中任三点的坐标，就可将之代入方程中，从而求得包含该三点的平面的晶面指数。

低指数的晶面在X射线衍射中具有较大的重要性。这些晶面上的原子密度较大，晶面间距也较大，如（100）、（110）、（111）、（210）、（310）等。

在同一晶体中，存在着若干组等同晶面，其主要特征为晶面间距相等，晶面上结点分布相同。这些等同晶面构成晶面系或晶面族，用符号 $\{hkl\}$ 来表示。在立方晶系中，$\{100\}$ 晶面族包括（100）、（010）、（001）、$(\bar{1}00)$、$(0\bar{1}0)$、$(00\bar{1})$ 六个等同晶面。

（三）六方晶系的指数

六方晶系同样可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，其中 a_1 与 a_2 轴的夹角为120°，如图2-4所示。该方法的缺点是不能显示晶体的六次对称及等同晶面关

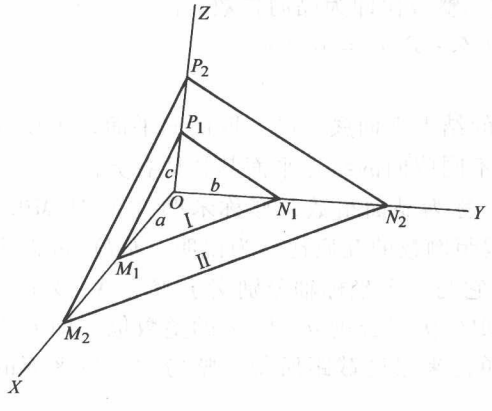


图2-3 晶面指数的导出用图

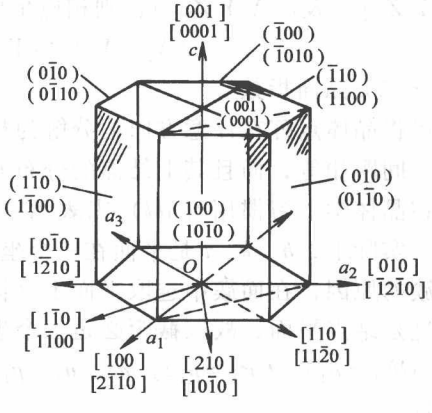


图2-4 六方晶体的晶面与晶向指数

系。例如六个柱面是等同的，但在三轴制中，其指数却分别为（100）、（010）、（$\bar{1}$10）、（$\bar{1}$00）（0$\bar{1}$0）及（1$\bar{1}$0）。其晶向的表示上也存在着同样的缺点，如［100］与［110］实际上是等同晶向。为克服此缺点可采用四轴制。令 a_1、a_2、a_3 三轴间交角为120°，此外再选一与它们垂直的 c 轴，此时晶面指数用（$hkil$）来表示，六个柱面的指数分别为（10$\bar{1}$0）、（01$\bar{1}$0）、（$\bar{1}$100）、（$\bar{1}$010）、（0$\bar{1}$10）和（1$\bar{1}$00）。这六个晶面便具有明显的等同性并可归入｛1$\bar{1}$00｝晶面族。

四轴制中的前三个指数只有两个是独立的，它们之间的关系为

$$i = -(h + k)$$

因第三个指数可由前两个指数求得，故有时将它略去而使晶面指数成为（$hk \cdot l$）。

采用四轴坐标时，根据巴瑞特（C. S. Barrett）的建议，晶向指数的确定方法如下：从原点出发，沿着平行于四个晶轴的方向依次移动，最后到达欲标定的方向上的点。移动时需选择适当的路线，使沿 a_3 轴移动的距离等于沿 a_1、a_2 轴移动距离之和但方向相反。将上述距离化成最小整数，加上方括号，即为该方向的晶向指数。它用［$uvtw$］来表示，其中 $t = -(u+v)$。具体的做法可参照图2-5。例如，晶轴 a_1 的晶向指数为［2 $\bar{1}$ $\bar{1}$0］，标定时是从原点出发，沿 a_1 轴正向移动2个单位长度，然后沿 a_2 轴负方向移动1个单位长度，最后沿 a_3 轴的反方向移动1个单位长度回到 a_1 轴上的某点，此时 $u=2$，$v=-1$，$t=-1$，$w=0$，符合 $t=-(u+v)$的关系。

三轴坐标系的晶向系数［UVW］和四轴坐标系的晶向指数［$uvtw$］之间可按下列关系互换：$U=u-t$，$V=v-t$，$W=w$

$$u = \frac{1}{3}(2U - V), v = \frac{1}{3}(2V - U)$$

$$t = -(u + v), w = W$$

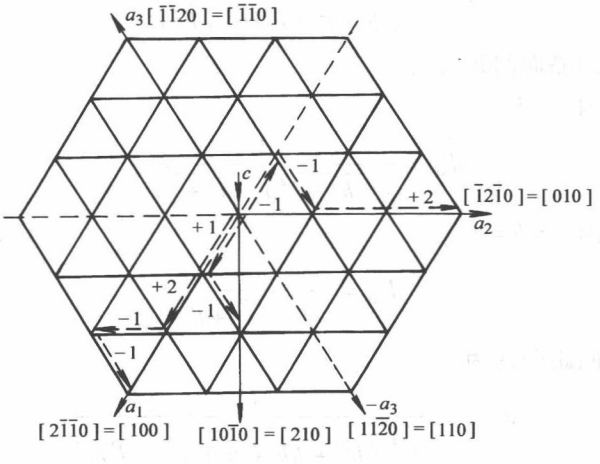


图2-5　六方系晶向指数表示方法

三、简单点阵的晶面间距公式

如图2-6所示，使坐标原点 O 过面簇（hkl）中某一晶面，与之相邻的晶面将交三坐标轴于 A、B、C。过原点作此面的法线 ON，其长度即为晶面间距 d_{hkl}。

ON 与 X 轴的夹角为 α，与 Y 轴及 Z 轴的夹角分别是 β 和 γ。从图中可以看出

$$\cos\alpha = ON/OA = d/OA$$

若 X 轴上的单位矢量长度为 a，则截距 OA 可表示为 ma，即

$$\cos\alpha = d/(ma)$$

同样，若在 Y 和 Z 轴上的单位矢量长度分别为 b 和 c，则有

$$\cos\beta = ON/OB = d/(nb)$$

$$\cos\gamma = \frac{ON}{OC} = \frac{d}{pc}$$

以上表达式中的 m、n、p 为晶面在三轴上的截距用单位矢量长度量度得的整倍数，它们与 h、k、l 具有倒数关系，故

$$\begin{cases}\cos\alpha = d/(a/h)\\ \cos\beta = d/(b/k)\\ \cos\gamma = d/(c/l)\end{cases}$$

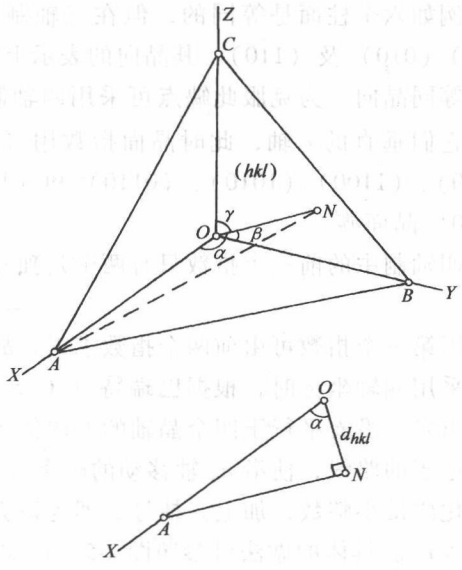


图 2-6 正交晶系晶面间距公式的推导

若晶体的三个基本矢量互相垂直，则有关系 $\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1$，亦即

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

$$d^2[(h/a)^2+(k/b)^2+(l/c)^2]=1$$

则

$$d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{h^2/a^2+k^2/b^2+l^2/c^2}} \tag{2-3}$$

这就是正交晶系的晶面间距公式。

对于四方晶系，因 $a=b$

则

$$d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2}} \tag{2-4}$$

对于立方晶系，因 $a=b=c$

则

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{2-5}$$

六方晶系的晶面间距公式为

$$d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)/a^2+l^2/c^2}} \tag{2-6}$$

第二节 布拉格方程

X 射线在传播途中，与晶体中束缚较紧的电子相遇时，将发生经典散射。晶体由大量原

子组成，每个原子又有多个电子。各电子所产生的经典散射线会相互干涉，使在某些方向被加强，另一些方向则被削弱。电子散射线干涉的总结果被称为衍射。

可以回顾一个波的干涉的概念：振动方向相同、波长相同的两列波叠加，将造成某些固定区域的加强或减弱。如若叠加的波为一系列平行波，则形成固定的加强和减弱的必要条件是：这些波或具有相同的波程（相位），或者其波程差为波长的整数倍（相当于相位差为 2π 的整数倍）。

排列在一直线上无穷多的电子称为电子列。早期的研究指出，当 X 射线照射到电子列时，散射线相互干涉的结果，只能在某些方向上获得加强。在这些方向上，相邻电子散射线为同波程或波程差为波长的整数倍。忽略了同原子中各电子散射线的相位差时，原子列对 X 射线的散射，其情况当与电子列相同。德国物理学家劳埃在 1912 年指出：当 X 射线照射晶体时，若要在某方向上能获得衍射加强，必须同时满足三个劳埃方程，即在晶体中三个相互垂直的方向上相邻原子散射线的波程差为波长的整数倍。劳埃方程式从本质上解决了 X 射线在晶体中的衍射方向问题，但理论比较复杂，在使用上亦欠方便。从实用角度来说，该理论有简化的必要。

晶体既然可看成由平行的原子面所组成，晶体的衍射线亦当是由原子面的衍射线叠加而得。这些衍射线会由于相互干涉而大部分被抵消，只其中一些可得到加强。更详细的研究指出，能够保留下来的那些衍射线，相当于某些网平面的反射线。按照这一观点，晶体对 X 射线的衍射可视为晶体中某些原子面对 X 射线的“反射”。

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的物理学家布拉格在 1912 年导出。次年，俄国的结晶学家吴里夫（Г. В. Вулъф）也独立地导出了这一方程。

一、布拉格方程的导出

先考虑同一晶面上的原子的散射线叠加条件。如图 2-7 所示，一束平行的单色的 X 射线，以 θ 角照射到原子面 AA 上，如果入射线在 LL_1 处为同相位，则面上的原子 M_1 和 M 的散射线中，处于反射线位置的 MN 和 M_1N_1 在到达 NN_1 时为同光程。这说明同一晶面上的原子的散射线，在原子面的反射线方向上是可以互相加强的。

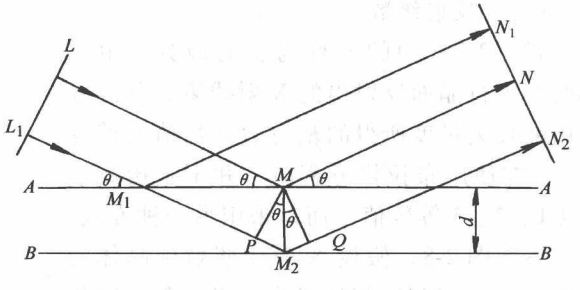


图 2-7　布拉格方程的导出

X 射线不仅可照射到晶体表面，而且可以照射到晶体内一系列平行的原子面。如果相邻两个晶面的反射线的相位差为 2π 的整数倍（或波程差为波长的整数倍），则所有平行晶面的反射线可一致加强，从而在该方向上获得衍射。入射线 LM 照射到 AA 晶面后，反射线为 MN；另一条平行的入射线 L_1M_2 照射到相邻的晶面 BB 后，反射线为 M_2N_2。这两束 X 射线到达 NN_2 处的波程差为

$$\delta = PM_2 + QM_2$$

如果晶面间距为 d，则从图 2-7 可以看出

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

如果散射（入射）X 射线的波长为 λ，则在这个方向上散射线互相加强的条件为

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2-7}$$

式（2-7）就是著名的布拉格方程。

还可以证明，X 射线束 L_1M_2 在照射晶面 AA 后，反射线到达 N_1 点；同一线束照射到相邻晶面 BB 后，反射线到达 N_2 点。在 N_1、N_2 处，两束反射 X 射线的波程差亦为 $2d\sin\theta$。这样，我们已经证明，当一束单色且平行的 X 射线照射到晶体时，同一晶面上的原子的散射线在晶面反射方向上是同相位的，因而可以叠加；不同晶面的反射线若要加强，必要的条件是相邻晶面反射线的波程差为波长的整数倍。

式（2-7）中的 θ 是入射线（或反射线）与晶面的夹角，称为掠射角或布拉格角。入射线与衍射线之间的夹角为 2θ，称为衍射角，n 为整数，称为反射的级数。

二、布拉格方程的讨论

将衍射看成反射，是布拉格方程的基础。但衍射是本质，反射仅是为了使用方便的描述方式。X 射线的晶面反射与可见光的镜面反射亦有所不同。镜面可以任意角度反射可见光，但 X 射线只有在满足布拉格方程的 θ 角上才能发生反射，因此，这种反射亦称选择反射。

布拉格方程在解决衍射方向时是极其简单而明确的。波长为 λ 的入射线，以 θ 角投射到晶体中间距为 d 的晶面时，有可能在晶面的反射方向上产生反射（衍射）线，其条件为相邻晶面的反射线的波程差为波长的整数倍。下面我们将会看到，布拉格方程只是获得衍射的必要条件而非充分条件。

布拉格方程联系了晶面间距 d、掠射角 θ 角、反射级数 n 和 X 射线波长 λ 四个量。当知道了其中三个量就可通过公式求出其余一个量。必须强调的是，在不同场合下，某个量可能表现为常量或变量，故需仔细分析。布拉格方程是衍射中最基本最重要的方程，读者必须通过下面的讨论对该方程有较为深刻的认识。

（一）反射级数

式（2-7）中的 n 称为反射级数。由相邻两个平行晶面反射出的 X 射线束，其波程差用波长去量度所得的整份数在数值上就等于 n。在使用布拉格方程时，并不直接赋予 n 以 1、2、3 等数值，而是采用另一种方式。

参照图 2-8，假设 X 射线照射到晶体的（100）面，而且刚好能发生二级反射，则相应的布拉格方程为

$$2d_{100}\sin\theta = 2\lambda \tag{2-8}$$

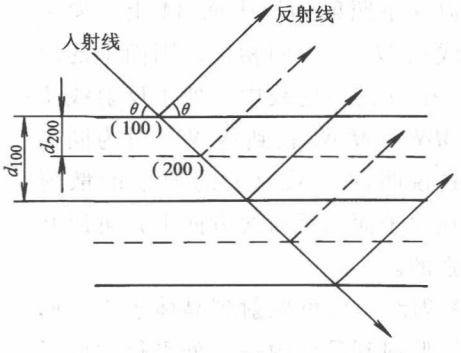


图 2-8 反射级数的讨论用图

设想在每两个（100）晶面中间均插入一个原子分布与之完全相同的面，此时面簇中最近原点的晶面在 X 轴上截距已变为 1/2，故面簇的指数可写作（200）。又因面间距已减为原先的一半，相邻晶面反射线的波程差便只有一个波长，此种情况相当于（200）晶面发生了一级反射，其相应的布拉格方程为

$$2d_{200}\sin\theta = \lambda$$

上式又可写作

$$2(d_{100}/2)\sin\theta = \lambda \tag{2-9}$$

式（2-9）相当于将式（2-8）右边的 2 移往了左边，但这两个式子所对应的衍射方向是一样的。也就是说，可以将（100）晶面的二级反射看成（200）晶面的一级反射。一般的说法是，把（hkl）晶面的 n 级反射看做（$nh\ nk\ nl$）晶面的一级反射。如果（hkl）的面间距是 d，则（$nh\ nk\ nl$）的面间距为 d/n。

于是布拉格方程可以写成以下形式

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

有时也写成

$$2d\sin\theta = \lambda \tag{2-10}$$

这种形式的布拉格方程，在使用上极为方便，它可以认为反射级数永远等于 1，因为级数 n 实际上已包含在 d 之中。也就是，（hkl）的 n 级反射可以看成来自某种虚拟的晶面的一级反射。

（二）干涉面指数

晶面（hkl）的 n 级反射面（$nh\ nk\ nl$），用符号（HKL）表示，称为反射面或干涉面。其中 $H=nh$，$K=nk$，$L=nl$。（hkl）是晶体中实际存在的晶面，（HKL）只是为了使问题简化而引入的虚拟晶面。干涉面的面指数称为干涉指数，一般有公约数 n。当 $n=1$ 时，干涉指数即变为晶面指数。对于立方晶系，晶面间距与晶面指数的关系为 $d_{hkl}=a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$；干涉面的间距与干涉指数的关系与此类似，即 $d_{HKL}=a/\sqrt{H^2+K^2+L^2}$。在 X 射线衍射分析中，如无特别声明，所用的面间距一般是指干涉面间距。

（三）掠射角

掠射角 θ 是入射线（或反射线）与晶面的夹角，可表征衍射的方向。

从布拉格方程可得：$\sin\theta=\lambda/(2d)$。从这一表达式可导出两个概念：其一是，当 λ 一定时，d 相同的晶面，必然在 θ 相同的情况下才能获得反射，当用单色 X 射线照射多晶体时，各晶粒中 d 相同的晶面，其反射线将有着确定的关系，这里所指 d 相同的晶面，当然也包括等同晶面；另一个概念是，当 λ 一定时，d 减小，θ 就要增大，这说明间距小的晶面，其掠射角必须是较大的，否则它们的反射线就无法加强。在考察多晶体衍射时，这一概念非常重要。

（四）衍射极限条件

掠射角的极限范围为 0°~90°，但过大或过小都会造成衍射的探测困难。由于 $|\sin\theta|\leqslant 1$，使得在衍射中反射级数 n 或干涉面间距 d 都要受到限制。

因为 $n=\frac{2d}{\lambda}\sin\theta$，所以 $n\leqslant 2d/\lambda$。当 d 一定时，λ 减小，n 可增大，说明对同一种晶面，当采用短波 X 射线照射时，可获得较多级数的反射，即衍射花样比较复杂。从干涉面的角度去分析亦有类似的规律。在晶体中，干涉面的划取是无限的，但并非所有的干涉面均能参与衍射，因存在关系 $d\sin\theta=\lambda/2$，或 $d\geqslant\lambda/2$。表达式说明只有间距大于或等于 X 射线半波长的那些干涉面才能参与反射。很明显，当采用短波 X 射线照射时，能参与反射的干涉面将会增多。

（五）应用

布拉格方程是衍射分析中最重要的基础公式，它简单明确地阐明衍射的基本关系，应用非常

广泛。归结起来，从实验上可有两方面的应用：其一是用已知波长的 X 射线去照射未知结构的晶体，通过衍射角的测量求得晶体中各晶面的面间距 d，从而揭示晶体的结构，这就是结构分析（衍射分析）；其二是用已知面间距的晶体来反射从样品发射出来的 X 射线，通过衍射角的测量求得 X 射线的波长，这就是 X 射线光谱学。该法除可进行光谱结构的研究外，从 X 射线波长尚可确定试样的组成元素。电子探针就是按照这一原理设计的。

三、倒易空间的衍射方程式及爱瓦尔德图解

如图 2-9 所示，入射线与衍射线的单位矢量 $\boldsymbol{k}'$ 与 $\boldsymbol{k}$ 之差垂直于衍射面，且其绝对值为

$$|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|=2\sin\theta$$

由布拉格方程可得

$$|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|=\frac{\lambda}{d_{hkl}} \tag{2-11}$$

即矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}=\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$ 垂直于衍射面 hkl，且绝对值等于晶面间距的倒数，这一有趣的结果把我们引入一个解决衍射问题的矢量空间——倒易空间。

（一）倒易点阵的定义和性质

如前所述，晶体是原子（或离子、分子或原子团等）在三维空间内呈周期性规则排列的物质，这种三维周期性分布可以概括地用点阵平移对称来描述，因此称这种点阵为晶体点阵。当晶体点阵与倒易点阵相提并论时，又常称其为正点阵。倒易点阵是爱瓦尔德在 1924 年建立的一种晶体学表达方法，它能十分巧妙地、正确地反映晶体点阵周期性的物理本质，是解析晶体衍射的理论基础，是衍射分析工作不可缺少的工具。

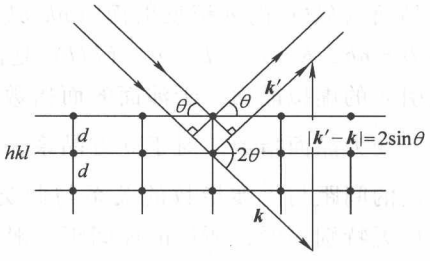


图 2-9 入射线矢量 $\boldsymbol{k}$ 与衍射线矢量 $\boldsymbol{k}'$ 的关系

通常把晶体点阵（正点阵）所占据的空间称为正空间。所谓倒易点阵，是指在倒空间内与某一正点阵相对应的另一个点阵。正点阵和倒易点阵是在正、倒两个空间内相互对应的统一体，它们互为倒易而共存。

1. 倒易点阵的定义

设正点阵的基本矢量为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$，定义相应的倒易点阵基本矢量为 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$，则有

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{V},\boldsymbol{b}^*=\frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{V},\boldsymbol{c}^*=\frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{V} \tag{2-12}$$

式中，V 是正点阵单胞的体积，$V=\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})=\boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})$

2. 倒易点阵的性质

（1）倒易点阵基本矢量　按照矢量运算法则，根据式（2-12）有

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b}=0 \tag{2-13}$$

由式（2-13）可知，正、倒点阵异名基矢点乘积为 0，由此可确定倒易点阵基本矢量的方向。而

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}=1 \tag{2-14}$$

可见正、倒点阵同名基矢点乘积为 1，由此可确定倒易点阵基本矢量的大小，即

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{1}{\boldsymbol{a}\cos(\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{a})},\ \boldsymbol{b}^*=\frac{1}{\boldsymbol{b}\cos(\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{b})},\ \boldsymbol{c}^*=\frac{1}{\boldsymbol{c}\cos(\boldsymbol{c}^*,\boldsymbol{c})} \tag{2-15}$$

（2）倒易点阵矢量　在倒易空间内，由倒易原点 O^* 指向坐标为 hkl 的阵点矢量称为倒易矢量，记为 $\boldsymbol{g}_{hkl}$，即

$$\boldsymbol{g}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \tag{2-16}$$

倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 与正点阵中的（hkl）晶面之间的几何关系为

$$\boldsymbol{g}_{hkl} \perp (hkl),\ \boldsymbol{g}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \tag{2-17}$$

显然用倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 可以表征正点阵中的（hkl）晶面的特性（方位和晶面间距）。

（3）倒易球（多晶体倒易点阵）　由以上讨论可知，单晶体的倒易点阵是由三维空间规则排列的阵点（倒易矢量的端点）所构成的，它与相应正点阵属于相同晶系。而多晶体是由无数取向不同的晶粒组成，所有晶粒的同族 $\{hkl\}$ 晶面（包括晶面间距相同的非同族晶面）的倒易矢量在三维空间任意分布，其端点的倒易阵点将落在以 O^* 为球心、以 $1/d_{hkl}$ 为半径的球面上，故多晶体的倒易点阵由一系列不同半径的同心球面构成。显然，晶面间距越大，倒易矢量的长度越小，相应的倒易球面半径就越小。

（二）爱瓦尔德图解

由式（2-11）得

$$\frac{\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}}{\lambda} = \boldsymbol{g}_{hkl} \tag{2-18}$$

此即为倒易空间的衍射方程式，它表示当 hkl 面发生衍射时，其倒易矢量的 λ 倍等于入射线与衍射线的单位矢量之差，它与布拉格方程是等效的。此矢量式可用几何图形表达，即爱瓦尔德图解。

如图 2-10 所示，入射矢量的端点指向倒易原点 O^*，以入射方向上的 C 点作为反射球心，反射球半径为 $1/\lambda$，球面过 O^*，$O^*C = 1/\lambda$，若某倒易点 hkl 落在反射球面上，由反射球心 C 指向该点的矢量 $\boldsymbol{k}'/\lambda$ 必满足式（2-11）。爱瓦尔德图解法的含义是，被照晶体对应其倒易点阵，入射线对应反射球，反射球面通过倒易原点，凡倒易点落在反射球面上的干涉面均可能发生衍射，衍射线的方向由反射球心指向该倒易点，$\boldsymbol{k}'$ 与 $\boldsymbol{k}$ 之间的夹角即为衍射角 2θ。

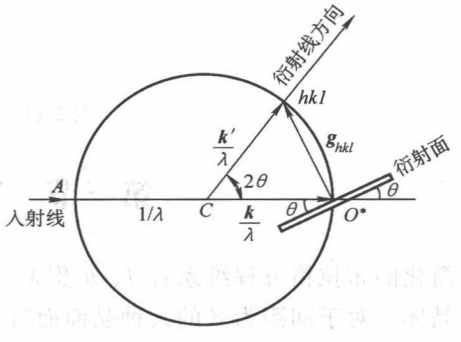


图 2-10　爱瓦尔德图解

（三）晶体衍射花样的特点

1. 单晶体的衍射花样

单晶体的倒易点阵是在空间规则排列的阵点，它具有与相应正点阵相同的晶系，当 X 射线入射时，与反射球面相遇的倒易点满足衍射条件，若垂直于入射线放置感光底片，将得到规则排列的衍射斑点。

2. 多晶体的衍射花样

多晶体的倒易点阵是由一系列不同半径的同心球面构成。显然，面间距越大，倒易球越小。当单色 X 射线入射时，其反射球面将与这些倒易球面分别相交形成一个个对应不同晶

面族的同心圆，衍射线从反射球心指向这些圆周，形成以入射线为轴、不同半顶角（2θ）的衍射锥，衍射锥与垂直于入射线的底片相遇，得到同心圆形的衍射环，称德拜环。若用围绕试样的条带形底片接收衍射线，得到一系列衍射弧段；若用绕试样扫描的计数管接受衍射信号，则得到一系列衍射谱线，如图 2-11 所示。

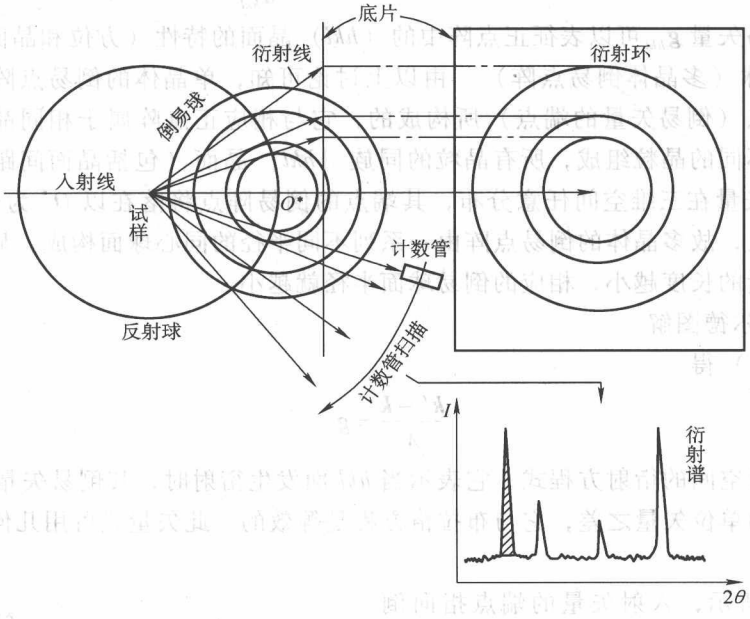


图 2-11　多晶衍射谱的形成

第三节　X 射线衍射方法

简化的布拉格方程维系着 d、θ 及 λ 三个参量。设想采用单一波长的 X 射线去照射不动的单晶体，对于间距为 d 的某种晶面而言，λ、d 已属恒定，而该晶面相对于 X 射线的掠射角 θ 亦不复可变。这样三个固定的参量一般是不会满足布拉格关系的，从而不可能获得衍射。为使衍射能够发生，必须设法使 θ 或 λ 连续可变。

一、劳埃法

采用连续 X 射线照射不动的单晶体，因 X 射线的波长连续可变，故可从中挑选出其波长满足布拉格关系的 X 射线使产生衍射。连续谱的波长有一段范围，从 λ_0 到 λ_m，对应的反射球面也有一整套，其半径从 $1/\lambda_0$ 连续变化到 $1/\lambda_m$。凡是落到这两个球面之间区域的倒易结点，均满足布拉格条件，它们将与对应某一波长的反射球面相交而获得衍射。

劳埃法是德国物理学家劳埃在 1912 年首先提出的，是最早的 X 射线分析方法，它用垂直于入射线的平底片记录衍射线而得到劳埃斑点。图 2-12 示意地描绘了这一方法。目前劳埃法多用于单晶体取向测定及晶体对称性的研究。

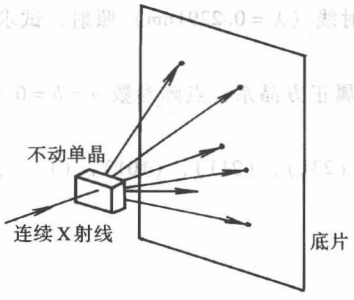


图 2-12　劳埃法

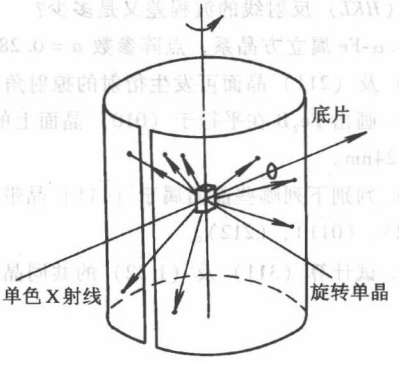


图 2-13　周转晶体法

二、周转晶体法

采用单色 X 射线照射转动的单晶体，并用一张以旋转轴为轴的圆筒形底片来记录，其示意图见图 2-13。

如前所述，当晶体处于静止状态时，一般不能产生衍射。如若晶体转动，则某晶面与入射 X 射线的夹角 θ 将连续变化，并在某特定位置满足布拉格关系而产生一个衍射斑点。衍射花样系呈层线分布。通常选择晶体某一已知点阵直线为旋转轴，通过层线可计算该方向上的点阵周期，测定多个方向上点阵周期之后就可确定晶体的结构。

三、粉末法

采用单色 X 射线照射多晶体，试样是由数量众多、取向混乱的微晶体组成。各微晶体中某种指数的晶面在空间占有各种方位，这与运动的单晶体某种晶面在不同瞬时占有不同位置的情况相当，故此种几何布置亦可获得衍射。关于粉末衍射花样的形成，本书将在第三章及第四章开头处作较详细的分析。

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

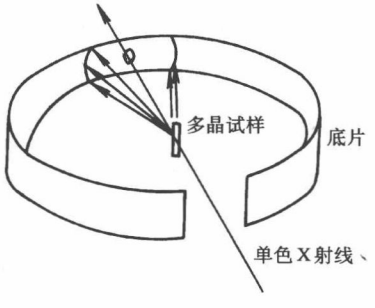


图 2-14　粉末法

粉末法是各种多晶体 X 射线分析法的总称，其中以德拜-谢乐法最具典型性，它用窄圆筒底片来记录衍射花样，图 2-14 为其示意图。较重要的还有聚焦照相法，亦可用平底片记录，此法惯称针孔法。目前最具实用性的是用电离计数器测定 X 射线衍射，这就是 X 射线衍射仪测量。

习　题

1. 试画出下列晶向及晶面（均属立方晶系）：[111]，[121]，[21$\bar{2}$]，(0$\bar{1}$0)，[110]，(123)，(21$\bar{1}$)。

2. 下面是某立方晶系物质的几个晶面，试将它们的面间距从大到小按次序重新排列：(12$\bar{3}$)，(100)，(200)，($\bar{3}$11)，(121)，(111)，($\bar{2}$10)，(220)，(130)，(030)，(2$\bar{2}$1)，(110)。

3. 当波长为 λ 的 X 射线照射到晶体并出现衍射线时，相邻两个（hkl）反射线的波程差是多少？相邻

两个（*HKL*）反射线的波程差又是多少？

4. α-Fe 属立方晶系，点阵参数 $a = 0.2866\text{nm}$。如用 CrK_α X 射线（$\lambda = 0.2291\text{nm}$）照射，试求（110）、（200）及（211）晶面可发生衍射的掠射角。

5. 画出 Fe_2B 在平行于（010）晶面上的部分倒易点。Fe_2B 属正方晶系，点阵参数 $a = b = 0.510\text{nm}$，$c = 0.424\text{nm}$。

6. 判别下列哪些晶面属于 $[\bar{1}11]$ 晶带：$(\bar{1}\,\bar{1}0)$，$(\bar{2}\,\bar{3}1)$，(231)，(211)，$(\bar{1}01)$，$(1\bar{3}3)$，$(11\bar{2})$，$(\bar{1}\,\bar{3}2)$，$(0\bar{1}1)$，(212)。

7. 试计算 $(\bar{3}11)$ 及 $(\bar{1}\,\bar{3}2)$ 的共同晶带轴。

第三章　X 射线衍射强度

第一节　多晶体衍射图相的形成

本章主要介绍多晶体衍射强度。为使讲述较为形象具体，拟从多晶体的德拜-谢乐（P. Debye. and P. Scherrer）衍射花样的形成谈起。

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

各微晶体中满足布拉格方程的 d 晶面，在空间排列成一个圆锥面。该圆锥面以入射线为轴，以 2θ 为顶角。反射线亦呈锥面分布，顶角为 4θ（图 3-1）。各微晶中间距为 d_1 的晶面，将产生顶角为 $4\theta_1$ 的另一反射锥面。因晶体中存在一系列 d 值不同的晶面，故对应也出现一系列 θ 值不同的反射圆锥面。当 $4\theta = 180°$ 时，圆锥面将演变成一个与入射线相垂直的平面；当 $4\theta > 180°$ 时，将形成一个与入射线方向相反的背反射圆锥。

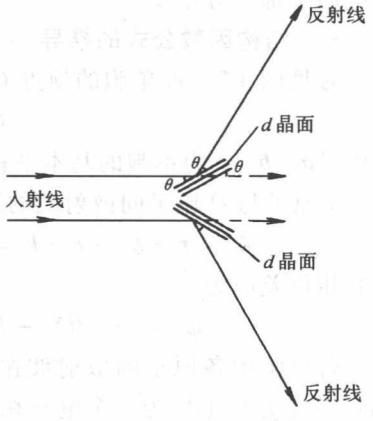


图 3-1　d 晶面及其反射线的平面分布

可见，当单色 X 射线照射多晶试样时，衍射线将分布在一组以入射线为轴的圆锥面上。在垂直于入射线的平底片上所记录到的衍射花样将为一组同心圆。此种底片仅可记录部分衍射圆锥，故通常系用以试样为轴的圆筒窄条底片来记录。此种布置的示意图可参阅图 2-14。图 3-2 为一张展开的德拜相示意图。

同一张照片上的衍射线条，其强度（浓淡程度）是很不一样的。衍射方向的理论只能说明衍射线出现的位置，但弧线的强度却有赖于衍射强度理论来解决。应该指出，在 X 射线衍射分析中，经常会涉及衍射强度问题。例如物相定量分析、固溶体有序度测定、内应力及织构测定等都必须进行衍射强度的准确测定。

从应用的角度出发，衍射强度的研究偏重于宏观效果，但若要弄清衍射强度的本质，就需从微观的角度进行。晶体是原子三维的周期性堆砌，而 X 射线衍射则是以电子对波的散射和干涉作为基础的。在第一章中已讨论了电子及原子对 X 射线的散射，本章进而讨论单位晶胞乃至整个晶体的衍射强度。最后还要考虑衍射几何与实验条件的影响，从而得出多晶体衍射线条的积分强度。

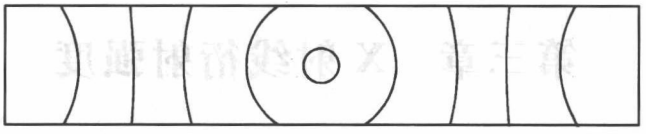


图 3-2 德拜相示意图

第二节 单位晶胞对 X 射线的散射与结构因数

简单点阵只由一种原子组成，每个晶胞只有一个原子，它分布在晶胞的顶角上，单位晶胞的散射强度相当于一个原子的散射强度。复杂点阵晶胞中含有 n 个相同或不同种类的原子，它们除占据单胞的顶角外，还可能出现在体心、面心或其他位置。可将复杂点阵看成是由简单点阵平移穿插而得。复杂点阵单胞的散射波振幅应为单胞中各原子的散射波振幅的矢量合成。由于衍射线的相互干涉，某些方向的强度将会加强，而某些方向的强度将会减弱甚至消失。这种规律习惯称为系统消光。研究单胞结构对衍射强度的影响，在衍射分析的理论和应用中都十分重要。

一、结构因数公式的推导

参见图 3-3，取单胞的顶点 O 为坐标原点，A 为单胞中任一原子 j，它的坐标矢量为

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

式中，$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 为单胞的基本平移矢量，X_j、Y_j、Z_j 为 A 原子的坐标。

A 原子与 O 原子间散射波的波程差为

$$\delta_j = \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{k} = \boldsymbol{r}_j \cdot (\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k})$$

知其相位差应为

$$\phi_j = 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)$$

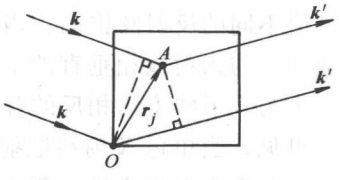


图 3-3 复杂点阵单胞中两原子的相干散射

若单胞中各原子的散射波振幅分别为 f_1A_e、f_2A_e、…、f_jA_e、…、f_nA_e（A_e 为一个电子相干散射波振幅，不同种类原子其 f 不同），它们与入射波的相位差分别为 ϕ_1、ϕ_2、…、ϕ_j、…、ϕ_n（原子在单胞中不同位置其 ϕ 不同），则所有这些原子散射波振幅的合成就是单胞的散射波振幅 A_b。

$$A_b = A_e(f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \cdots + f_j e^{i\phi_j} + \cdots + f_n e^{i\phi_n}) = A_e \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i\phi_j}$$

至此，可引入一个以电子散射能力为单位的、反映单胞散射能力的参量——结构振幅 F_{HKL}

$$F_{HKL} = \frac{\text{一个晶胞的相干散射波振幅}}{\text{一个电子的相干散射波振幅}} = \frac{A_b}{A_e}$$

即

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i\phi_j} \tag{3-1}$$

可将复数展开成三角函数形式

$$e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$$

于是
$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n} f_j[\cos 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j) + i\sin 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)] \tag{3-2}$$

在X射线衍射工作中可测量到的衍射强度I_{HKL}与结构振幅的平方$|F_{HKL}|^2$成正比。欲求此值，需将式（3-2）乘以其共轭复数

$$|F_{HKL}|^2 = F_{HKL} \cdot F^*_{HKL} = \left[\sum_{j=1}^{n} f_j \cos 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)\right]^2 + \left[\sum_{j=1}^{n} f_j \sin 2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)\right]^2 \tag{3-3}$$

式中，$|F_{HKL}|^2$称结构因数，它表征了单胞的衍射强度，反映了单胞中原子种类、原子数目及原子位置对（HKL）晶面衍射方向上衍射强度的影响。

二、几种点阵的结构因数计算

下面是几种由同类原子组成的点阵（例如纯元素）的结构因数计算。

（一）简单点阵

单胞中只有一个原子，其坐标为（0，0，0），原子散射因数为f，根据式（3-3）有

$$|F_{HKL}|^2 = [f\cos 2\pi(0)]^2 + [f\sin 2\pi(0)]^2 = f^2$$

该种点阵其结构因数与HKL无关，即HKL为任意整数时均能产生衍射，例如（100）、（110）、（111）、（200）、（210）、…。能够出现的衍射面指数平方和之比是$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) : (H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) : (H_3^2 + K_3^2 + L_3^2) \cdots = 1^2 : (1^2 + 1^2) : (1^2 + 1^2 + 1^2) : 2^2 : (2^2 + 1^2) \cdots = 1:2:3:4:5\cdots$

（二）体心点阵

单胞中有两种位置的原子，即顶角原子其坐标为（0，0，0）及体心原子其坐标为$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$，原子散射因数均为$f$。

$$|F_{HKL}|^2 = \left[f\cos 2\pi(0) + f\cos 2\pi\left(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2}\right)\right]^2 + \left[f\sin 2\pi(0) + f\sin 2\pi\left(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2}\right)\right]^2$$
$$= f^2[1 + \cos\pi(H + K + L)]^2$$

1）当$H + K + L$=奇数时，$|F_{HKL}|^2 = f^2(1-1)^2 = 0$，即该种晶面的散射强度为零，该种晶面的衍射线不能出现，例如（100）、（111）、（210）、（300）、（311）等。

2）当$H + K + L$=偶数时，$|F_{HKL}|^2 = f^2(1+1)^2 = 4f^2$，即体心点阵只有指数和为偶数的晶面可产生衍射，例如（110）、（200）、（211）、（220）、（310）、…。这些晶面的指数平方和之比是：$(1^2 + 1^2) : 2^2 : (2^2 + 1^2 + 1^2) : (2^2 + 2^2) : (3^2 + 1^2) \cdots = 2:4:6:8:10\cdots$。

（三）面心点阵

单胞中有四种位置的原子，它们的坐标分别是（0，0，0）、$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$、$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$、$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$，其原子散射因数均为$f$。

$$|F_{HKL}|^2 = \left[f\cos 2\pi(0) + f\cos 2\pi\left(\frac{K}{2}+\frac{L}{2}\right) + f\cos 2\pi\left(\frac{H}{2}+\frac{K}{2}\right) + f\cos 2\pi\left(\frac{H}{2}+\frac{L}{2}\right)\right]^2 + \left[f\sin 2\pi(0) + f\sin 2\pi\left(\frac{K}{2}+\frac{L}{2}\right) + f\sin 2\pi\left(\frac{H}{2}+\frac{K}{2}\right) + f\sin 2\pi\left(\frac{H}{2}+\frac{L}{2}\right)\right]^2$$

$$= f^2[1+\cos\pi(K+L)+\cos\pi(H+K)+\cos\pi(H+L)]^2$$

1）当 H、K、L 全为奇数或全为偶数时，有

$$|F_{HKL}|^2 = f^2(1+1+1+1)^2 = 16f^2$$

2）当 H、K、L 为奇偶混杂时（2 个奇数 1 个偶数或 2 个偶数 1 个奇数），有

$$|F_{HKL}|^2 = f^2(1-1+1-1)^2 = 0$$

即面心点阵只有指数为全奇或全偶的晶面才能产生衍射，例如（111）、（200）、（220）、（311）、（222）、（400）…。能够出现的衍射线，其指数平方和之比是：$(1^2+1^2+1^2):2^2:(2^2+2^2):(3^2+1^2+1^2):(2^2+2^2+2^2):(4^2+0^2+0^2)\cdots = 3:4:8:11:12:16\cdots = 1:1.33:2.67:3.67:4:5.33\cdots$。

结构因数只与原子的种类及在单胞中的位置有关，而不受单胞的形状和大小的影响。例如对体心点阵，不论是立方晶系、正方晶系还是斜方晶系，其消光规律均是相同的，可见系统消光的规律有较广泛的适用性。

图 3-4 所示为上述三种点阵的晶体经系统消光后所呈现的衍射线分布状况，其中 $m = H^2+K^2+L^2$。

各种点阵的结构因数见附录 D。

由异类原子组成的物质，例如化合物，其结构因数的计算与上述大体相同，但由于组成化合物的元素有别，致使衍射线条分布会有较大的差异。例如化合物 CuBe，具有简单立方点阵，Cu 原子占据着单胞的顶角，Be 原子位于单胞的中心（或相反），每种原子各自组成简单格子。结构因数的计算表明：当 $H+K+L$ = 奇数时，$|F_{HKL}|^2 = (f_{Cu}-f_{Be})^2$；当 $H+K+L$ = 偶数时，$|F_{HKL}|^2 = (f_{Cu}+f_{Be})^2$。由于 Cu 与 Be 的原子序数相差较大，晶体的衍射线条分布规律与简单点阵的基本相同，只是某些线条较弱。在另一种情况下，例如化合物 CuZn，结构同样为简单立方点阵，但由于 Cu 和 Zn 为相邻元素，f_{Cu} 与 f_{Zn} 极为接近，指数和为奇数的线条其结构因数接近于零，故 CuZn 晶体衍射线的

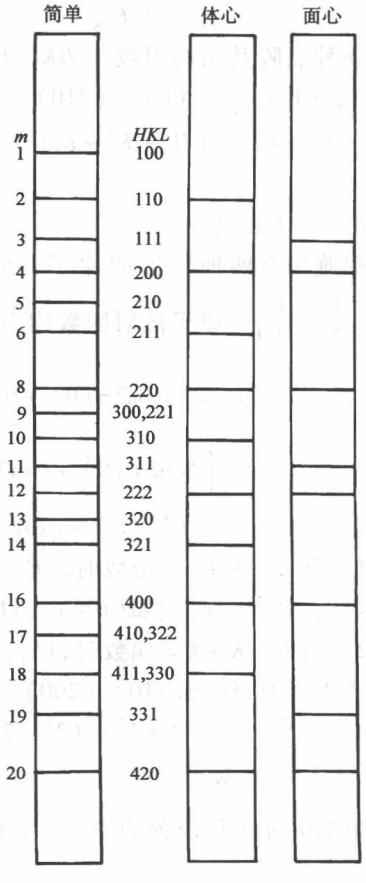


图 3-4 三种点阵晶体衍射线的分布

分布规律与体心点阵的相同。某些固溶体在发生有序化转变后，不同元素的原子将固定地占据单胞中某些特定位置，晶体的衍射线条分布亦将随之变化。

第三节　洛伦兹因数

在多晶衍射分析中，通常要考察衍射圆环上单位弧长的累积强度或称积分强度。洛伦兹因数可说明衍射的几何条件对衍射强度的影响，它是考虑了以下三个衍射几何而得出的。

一、衍射的积分强度

每个衍射圆锥是由数目巨大的微晶体反射X射线形成，底片上的衍射线是在相当长时间曝光后得到的，故所得衍射强度为累积强度。从横断面去考察一根衍射线（相当于察看圆锥面的厚度），得知其强度近似呈几率分布，如图3-5所示。分布曲线所围成的面积（扣除背景强度后）称为衍射积分强度。衍射强度分布曲线即衍射峰，可利用X射线衍射仪（参看第四章）直接采集得到。

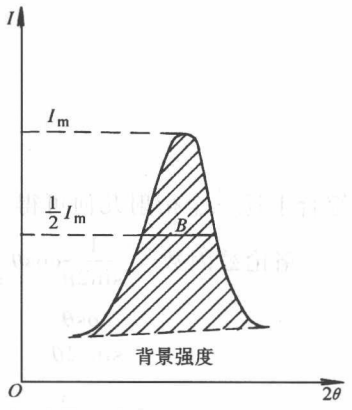


图3-5　衍射线的积分强度

衍射积分强度近似地等于I_mB，其中I_m为顶峰强度，B为在$I_m/2$处的衍射线宽度。I_m和$1/\sin\theta$成比例，而B和$1/\cos\theta$成比例，故衍射积分强度与$1/(\sin\theta\cos\theta)$即$1/\sin2\theta$成比例。

二、参加衍射的晶粒分数

多晶试样中各晶粒的取向是无规的。如图3-6所示，被照射的全部晶粒，其（HKL）的投影将均匀分布在倒易球面上。能参与形成衍射环的晶面，在倒易球面的投影只是有影线的环带部分（理想情况下，只有与入射线成严格θ角的晶面可参与衍射，实际上衍射可发生在小角度$\Delta\theta$范围内）。环带面积与倒易球面积之比，即为参加衍射的晶粒分数。

$$\text{参加衍射的晶粒分数}=\frac{2\pi r^*\sin(90^\circ-\theta)r^*\Delta\theta}{4\pi(r^*)^2}=\frac{\cos\theta}{2}\Delta\theta$$

式中，r^*为倒易球半径；$r^*\Delta\theta$表示环带宽。计算表明，参加衍射的晶粒分数与$\cos\theta$成正比。

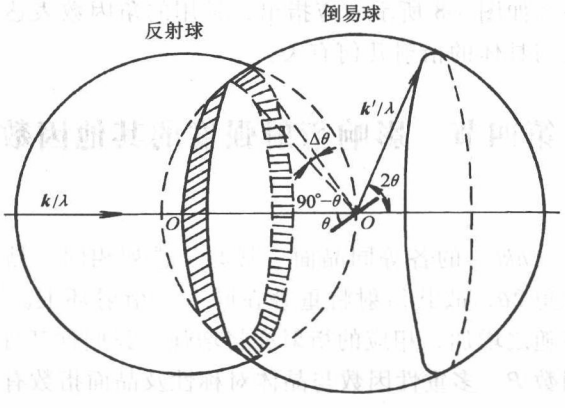


图3-6　参加衍射的晶粒分数估计

三、单位弧长的衍射强度

图 3-7 表明，衍射角为 2θ 的衍射环，其上某点至试样的距离若为 R，则衍射环的半径为 $R\sin 2\theta$，衍射环的周长为 $2\pi R\sin 2\theta$，可见单位弧长的衍射强度反比于 $\sin 2\theta$。

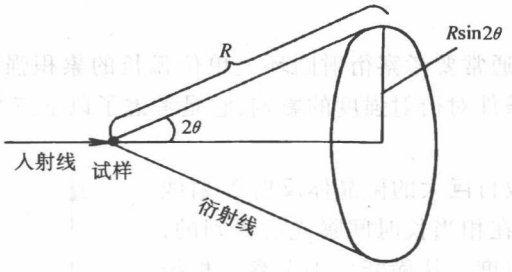


图 3-7 德拜法衍射几何

综合上述三个衍射几何可得

$$\text{洛伦兹因数} = \frac{1}{\sin 2\theta}\cos\theta\frac{1}{\sin 2\theta}$$

$$= \frac{\cos\theta}{\sin^2 2\theta}$$

$$= \frac{1}{4\sin^2\theta\cos\theta}$$

将洛伦兹因数与偏振因数再合并，得到一个与掠射角 θ 有关的函数，称为角因数，或称洛伦兹-偏振因数。

$$\text{角因数} = \frac{1+\cos^2 2\theta}{8\sin^2\theta\cos\theta}$$

实际应用中多只涉及相对强度，故通常称 $\frac{1}{\sin^2\theta\cos\theta}$ 为洛伦兹因数，而称 $\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$ 为角因数。

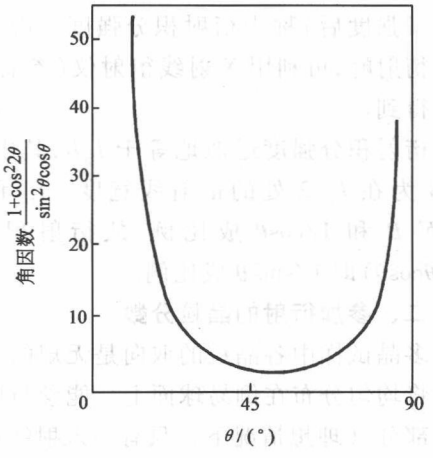


图 3-8 角因数与 θ 角的关系

角因数与 θ 角的关系如图 3-8 所示。应指出，常用的角因数表达式仅适用于德拜法，因为洛伦兹因数的表达式与具体的衍射几何有关。

第四节 影响衍射强度的其他因数

一、多重性因数

晶体中同一晶面族 $\{hkl\}$ 的各等同晶面，其原子排列相同，晶面间距相等，在多晶衍射中它们有相同的衍射角 2θ，故其衍射将重叠在同一个衍射环上。某种晶面的等同晶面数增加，参与衍射的几率随之增加，相应的衍射亦将增强。我们称某种晶面的等同晶面数为影响衍射强度的多重性因数 P。多重性因数与晶体对称性及晶面指数有关，如立方晶系 $\{100\}$ 面族，$P=6$；$\{110\}$ 面族，$P=12$；四方晶系 $\{100\}$ 面族，$P=4$。各晶系、各晶面族的多

重性因数见附录E。

二、吸收因数

由于试样本身对X射线的吸收，使衍射强度的实测值与计算值不符。为修正这一影响，需在强度公式中乘以吸收因数$A(\theta)$。吸收因数与试样的形状、大小、组成以及衍射角有关。

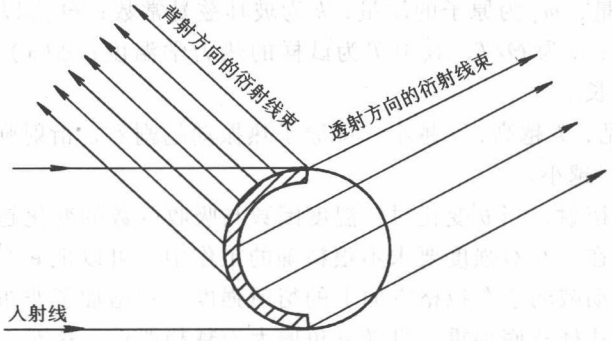


图3-9　圆柱试样的吸收情况

（一）圆柱试样的吸收因数

如图3-9所示，若试样半径r和线吸收系数μ_l较大时，入射线仅穿透一定的深度便被吸收殆尽，实际只有表面一薄层物质（有影线部分）参与衍射。衍射线穿过试样也同样受到吸收，其中在透射方向上比较严重，背射方向影响较小。当衍射强度不受吸收影响时，通常取$A(\theta)=1$。对同一试样，θ越大，吸收越小，$A(\theta)$值越接近1。$A(\theta)$与$\mu_l r$、θ的关系曲线如图3-10所示。

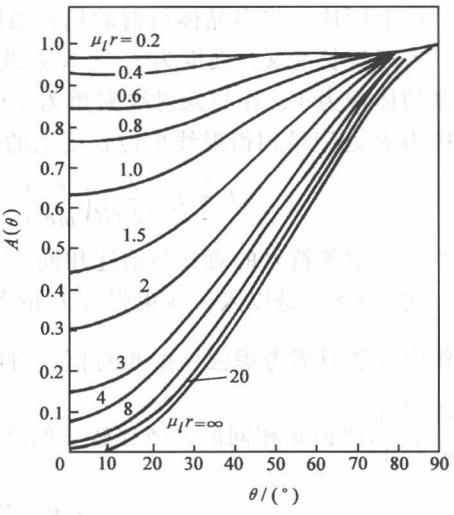


图3-10　圆柱试样的吸收因数与$\mu_l r$及θ的关系

（二）平板试样的吸收因数

X射线衍射仪采用平板试样（参看第四章），通常是使入射线与衍射线相对于板面呈等角配置，此时的吸收因数可近似看做与θ无关。它与μ_l成反比，其关系为$A(\theta)=1/(2\mu_l)$。

三、温度因数

晶体中的原子（或离子）始终围绕其平衡位置振动，其振动幅度随温度的升高而加大。这个振幅与原子间距相比不可忽略。例如，在室温下，铝原子偏离平衡位置可达0.017nm，相当于铝晶体最近原子间距的6%。

原子热振动使晶体点阵原子排列的周期性受到破坏，使得原来严格满足布拉格条件的相干散射产生附加的相差，从而使衍射强度减弱。为修正实验温度给衍射强度带来的影响，需在积分强度公式中乘上温度因数e^{-2M}。

在温度T下的衍射X射线强度I_T与热力学温度为0K下的衍射强度I之比即为温度因

数，即

$$I_T/I = e^{-2M}$$

显然，e^{-2M}是个小于1的量。由固体物理理论可导出

$$M = \frac{6h^2}{m_a k\Theta}\left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right]\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \tag{3-4}$$

式中，h为普朗克常量；m_a为原子的质量；k为玻耳兹曼常数；Θ为以热力学温度表示的晶体的特征温度平均值；x为Θ/T，其中T为试样的热力学温度；$\phi(x)$为德拜函数；θ为掠射角；λ为X射线波长。

由式（3-4）可见，T越高，x越小，即原子热振动越剧烈，衍射强度减弱越显著。当T一定时，θ越大，e^{-2M}越小。

对于圆柱试样的衍射，当θ变化时，温度因数与吸收因数的变化趋向相反，二者的影响大约可抵消，因此，在一些对强度要求不很精确的工作中，可以把e^{-2M}与$A(\theta)$同时略去。

晶体原子的热振动减弱了布拉格方向上的衍射强度，却增加了非布拉格方向上的散射强度，其结果造成衍射花样背底加重，且随θ角增大而越趋严重，这对于衍射分析是不利的。

第五节　多晶体衍射的积分强度公式

综上所述，将多晶体衍射的积分强度公式总结如下：

若以波长为λ、强度为I_0的X射线，照射到单位晶胞体积为V_0的多晶试样上，被照射晶体的体积为V，在与入射线夹角为2θ的方向上产生了指数为（HKL）晶面的衍射，在距试样为R处记录到衍射线单位长度上的积分强度为

$$I = I_0\frac{\lambda^3}{32\pi R}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\frac{V}{V_0^2}P\,|\,F_{HKL}\,|^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}A(\theta)e^{-2M} \tag{3-5}$$

公式中各符号的意义与前述相同。

式（3-5）是以入射线束强度I_0的若干分之一的形式给出的，故是绝对积分强度。实际工作中一般只需考虑强度的相对值。对同一衍射花样中同一物相的各根衍射线，其$I_0\frac{\lambda^3}{32\pi R}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\frac{V}{V_0^2}$之值是相同的，故比较它们之间的相对积分强度仅需考虑

$$I_{相对} = P\,|\,F_{HKL}\,|^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}A(\theta)e^{-2M} \tag{3-6}$$

若比较同一衍射花样中不同物相的衍射，尚需考虑各物相的被照射体积和它们各自的单胞体积。

习　题

1. 用单色X射线照射圆柱多晶体试样，其衍射线在空间将形成什么图案？为摄取德拜相，应当采用什么样的底片去记录？

2. 原子散射因数的物理意义是什么？某元素的原子散射因数与其原子序数有何关系？

3. 洛伦兹因数是表示什么对衍射强度的影响？其表达式是综合了哪几方面考虑而得出的？

4. 多重性因数的物理意义是什么？某立方系晶体，其｛100｝的多重性因数是多少？如该晶体转变成

四方系，这个晶面族的多重性因数会发生什么变化？为什么？

5. 总结简单点阵、体心点阵和面心点阵衍射线的系统消光规律。

6. 多晶体衍射的积分强度表示什么？今有一张用 CuK_α 摄得的钨（体心立方）的德拜相，试计算出头 4 根线的相对积分强度（不计算 $A(\theta)$ 和 e^{-2M}，以最强线的强度为 100）。头 4 根线的 θ 值如下：

线　条	θ
1	20.2°
2	29.2°
3	36.7°
4	43.6°

第四章　多晶体分析方法

工程材料大都在多晶形式下使用，故多晶体 X 射线分析法具有重大实用价值。所用样品大多为粉晶（粉末），故常称“粉末法”。早期的 X 射线衍射多采用照相法，其中最重要的是德拜-谢乐法（简称德拜法），它是多晶分析法的基础。近几十年来，衍射仪法已经越来越重要，并在大多数场合下取代了照相法。以上两种方法是本章讨论的重点。“点阵参数的精确测定”属比较专门的方法，仅附于本章之末作简要介绍。

第一节　德拜-谢乐法

一、德拜花样的爱瓦尔德图解

在第三章开头，已对德拜衍射花样作过介绍。用爱瓦尔德图解（详见第十章）来说明德拜花样更为简单明了。在粉末试样中，各晶粒的（*HKL*）面间距均相等，故其倒易矢量 $H_{HKL}=(1/d_{HKL})$ 具有同一长度。由于各微晶体的取向混乱、均匀，故对应的倒易结点均匀分布在半径为 H_{HKL} 的球面上。这个球称为倒易球，其球心在倒易点阵原点 O 上（图 4-1）。倒易矢量长度互异的倒易点（对应着间距不同的晶面），分布在不同的倒易球面（例如图中的（111）、（200）、（220）等同心倒易球面）上。令入射线的方向与倒易点阵某基矢相一致，从 O 点截取 $1/\lambda$ 长度得反射球心 O'。按爱瓦尔德作图法，凡与反射球面相交的倒易点所对应的晶面均有可能参与反射。每个倒易球面与反射球面相交成一个圆周。从反射球心 O' 作各圆周的引线即为衍射线束，它组成若干个以 O' 为顶点并以入射线为轴线的圆锥面。

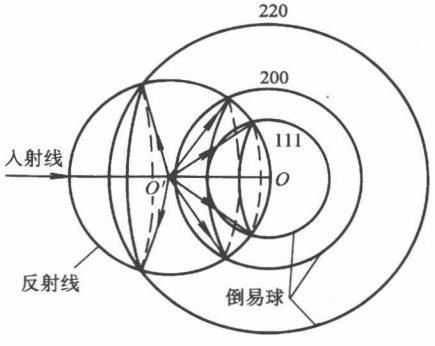


图 4-1　粉末法的爱瓦尔德图解

如果晶面间距 d_{HKL} 增大，则 H_{HKL} 变小，即倒易球变小，对应的衍射圆锥夹角也变小，从而使粉末相上衍射弧对距离缩短。当 λ 一定时，d 过小将使倒易球太大而无法与反射球相交。能获得衍射的最大倒易球半径为

$$H = 1/d \leqslant 2/\lambda$$

即

$$d \geqslant \lambda/2$$

这一条件在讨论布拉格方程时已经介绍过。

二、德拜相的摄照

（一）相机、底片安装及试样

德拜相机为圆筒形的暗盒，直径一般为 57.3mm 或 114.6mm。图 4-2 为其构造示意图。入射 X 射线从光阑的中心线进入，照射试样后的透射线进入承光管。从承光管端部的铅玻璃可看到 X 射线光点及试样的暗影。

底片通常围在相机壳的内腔。按照与入射线的相对位置，底片可有三种安装法（图 4-3）。

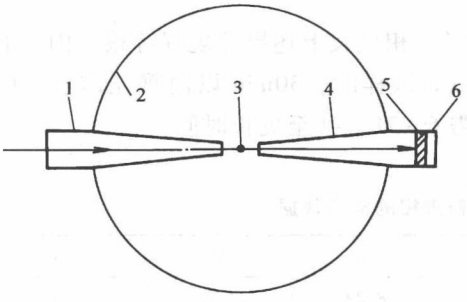


图 4-2　德拜相机构造示意图

1—光阑　2—外壳　3—试样　4—承光管

5—荧光屏　6—铅玻璃

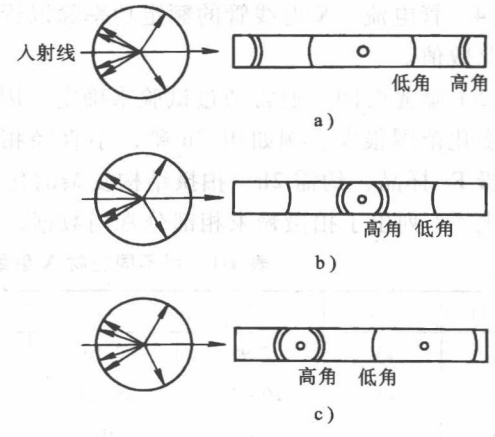


图 4-3　底片安装法

a）正装法　b）反装法　c）偏装法

（1）正装法　X 射线从底片接口处射入，照射试样后从中心孔穿出。低角的弧线较接近中心孔，高角的线条则靠端部。由于高角线条有较高的分辨本领，故常可看到 K_α 双线。正装法几何关系与计算均较简单，可用于一般物相分析。

（2）反装法　X 射线从底片中心孔穿入，从底片接口处穿出。反装法的高角线条均集中在孔眼附近，故除 θ 角极高的线条可被光阑遮挡外，几乎全部可被记录。高角线对距离较短，由于底片收缩所造成的误差（见本节标题三）小，故适用于点阵参数的测定。

（3）偏装法　亦称不对称装法。在底片上开两个孔，X 射线先后从此两孔通过，衍射线条形成围绕进出光孔的两组弧对。此法除具反装法的优点外，尚可直接从底片测量计算出相机真实的圆周长，从而消除了由于底片的收缩或相机名义半径的不准确而引起的误差（见本节标题三）。它是较常用的一种底片安装法。

样品粉末一般要经玛瑙研钵研细，粒度约在微米数量级，必要时可通过约 0.045mm 的筛孔。可将粉末与树脂匀和后粘接至 0.05 ~ 0.08mm 直径的玻璃丝上或装入赛璐珞胶管中。做好的粉末样其直径为 0.2 ~ 1mm，长 10 ~ 15mm。

（二）摄照规程的选择

（1）X 射线管阳极元素　应使 X 射线管所发射的标识 X 射线不激发出试样元素的二次标识 X 射线。通常选择周期表中原子序数较样品小的元素作阳极。一般原则为 $Z_{阳} \leqslant Z_{样}$。当不能满足此关系时，可将选择极限推延至 $Z_{阳} = Z_{样} + 1$。对 Z 极小的样品，可选较重的阳极元素如 Cu 靶、Mo 靶。

（2）滤片　选择某种元素（或其氧化物），其 K 吸收限刚好处于入射 X 射线的 K_α 与 K_β 线波长之间，于是 K_β 线及部分连续辐射就被强烈吸收，从而获得近乎单色的 K_α 辐射。应选用周期表中阳极元素前一位的物质作为滤片，即 $Z_{滤} = Z_{阳} - 1$。对于重阳极如 Mo 靶，应采用前两位的元素即 Zr 作为滤片。

（3）管电压　阳极元素的 K 系标识谱出现的最低电压称为该元素的 K 系临界激发电压。

当管电压为临界激发电压的3~5倍时，标识谱与连续谱的强度比例可达到最佳值。工作电压就选用这一范围。

（4）管电流　X射线管的额定功率除以管电压便是许用的最大管电流。工作管电流不得超过此数值。

（5）曝光时间　通常通过试验来确定，因它与试样、相机及上述摄照规程等很多因素有关，变化范围很大。例如用Cu靶，小直径相机拍摄Cu试样时，30min以内曝光即可；Co靶拍摄Fe样品，约需2h；拍摄结构复杂的化合物则需6~7h，甚至更长时间。

表4-1列出了拍摄粉末相部分常用数据，供参考。

表4-1　用不同靶材X射线管拍摄粉末相的常用数据

项　目	单位	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
$U_{激K}$	kV	5.98	7.10	7.71	8.29	8.86	20.0
管电压	kV	20~25	25~30	30	30~35	35~40	50~55①
滤片		V	Mn	Fe	Co	Ni	Zr
$\lambda_{K_{\alpha 1}}$	nm	0.228970	0.193604	0.178897	0.165791	0.154056	0.070930
$\lambda_{K_{\alpha 2}}$	nm	0.229361	0.193998	0.179285	0.166175	0.154440	0.071359
$\lambda_{K_{\alpha}}$	nm	0.229100	0.193736	0.179026	0.165919	0.154184	0.071073
$\lambda_{K_{\beta}}$	nm	0.208487	0.175661	0.162079	0.150014	0.139222	0.063229
λ_{K}	nm	0.207020	0.174346	0.160815	0.148807	0.138059	0.061978

① 因结构分析用X射线机及X射线管的最高管电压常定为50kV，故实际工作电压一般不超过此数值。

三、德拜相的误差及修正

引起德拜相衍射线位置误差的原因很多，这里只讨论两种比较主要的。

（一）试样吸收误差

试样对X射线的吸收将使衍射线偏离理论位置，在计算德拜相时应予以考虑。金属材

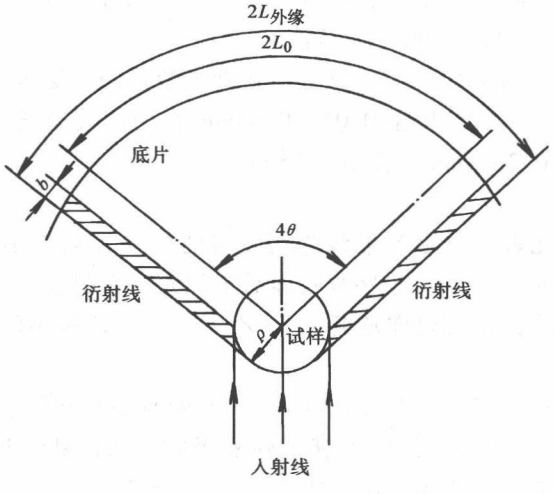


图4-4　试样吸收误差

料对 X 射线吸收较强烈，使照射深度一般不超过 0.02mm，故可认为仅是试样表面受到照射。

入射 X 射线照射到半径为 ρ 的试样（图 4-4）后，产生一个顶角为 4θ 的衍射圆锥面。在底片上记录出的弧对其平均理论距离为 $2L_0$。

X 射线只能照射到试样的半个圆柱表面，而参与形成该圆锥面的物质又只是这其中的一部分。它由圆柱面的两根切线（即在入射线方向与衍射线方向上）所限定。这部分物质在底片上所形成的衍射线宽度为 b。可见，由于试样的吸收，衍射线弧对距离已较理论值为大。衍射线有一定宽度，如果测量的是弧对外缘距离 $2L_{外缘}$，则从图可看出，它与 $2L_0$ 及 ρ 有着简单的关系

$$2L_{外缘} = 2L_0 + 2\rho$$

或

$$2L_0 = 2L_{外缘} - 2\rho \tag{4-1}$$

利用式（4-1）即可修正由试样吸收引起的衍射线位置的误差。该修正法不仅适用于金属，亦适用于对 X 射线吸收较弱的其他物质，因为弱吸收虽使衍射线的宽度 b 增大，但并不影响衍射线的外缘位置。

（二）底片伸缩误差

掠射角 θ，可以根据弧对间距 $2L$ 求得，其关系可由图 4-5 得到

$$\frac{4\theta}{360^\circ} = \frac{2L}{2\pi R}$$

式中，$2R$ 为相机直径。

故

$$\theta = 2L\frac{90^\circ}{2\pi R}$$

如果相机直径制造不准确，或底片未紧贴相机内腔，或底片在显影定影及干燥过程中收缩或伸长，则将使 $2\pi R$ 有误差，从而影响 θ 角的准确度。

从偏装底片上，可以直接测量出底片所围成圆筒的周长，这个周长称为有效周长 C_0。按图 4-6 可有以下关系

$$C_0 = A + B \tag{4-2}$$

采用经吸收校正的线对距离 $2L_0$ 及有效周长 C_0 可计算得较准确的 θ

$$\theta = \frac{90^\circ}{C_0} \cdot 2L_0 = K \cdot 2L_0 \tag{4-3}$$

式中，K 对于某一底片有恒定数值。

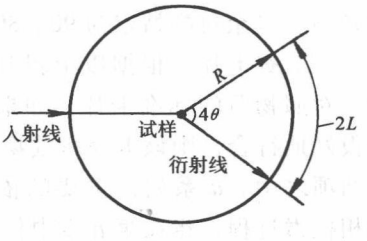


图 4-5　德拜相机的几何关系

四、立方系物质德拜相的计算

通过对德拜相的测量和计算，可以获得物相、点阵类型和点阵参数等初步资料，学习者也可以此来掌握 X 射线衍射分析的基础知识。

以上工作，一般都以 d 值为根据。后者是从 θ 计算得到的，而 θ 又需通过弧对距离 $2L$ 来计算。在测量之前，需判别底片是属于正装、反装，抑或不对称装法，并区分低角区和高角区。通常低角线条较窄且清晰，附近背底较浅；高角线条则相反。θ 特别高的线条，尚能看到分离的 K_α 双线。计算按以下步骤进行：

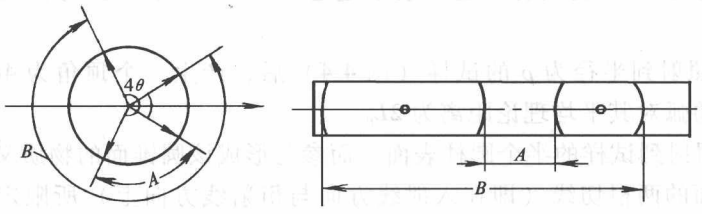


图 4-6 有效周长的测量

（1）对各弧对标号 如图 4-7 所示，过底片中心画一基准线，并对各弧对进行标号。从低角区起，按 θ 递增顺序标上 1-1′，2-2′，3-3′等。

（2）测量有效周长 C_0 在高低角区分别选出一个弧对，按图 4-6 测量 A、B 值并按式（4-2）计算。测量可用比长仪或专用的底片测量器。亦可用一般的米尺或三角板，但需估计到 0.1mm。测量 $2L$ 时有同样要求。

（3）测量并计算弧对的间距 测量底片上全部弧对的距离如 $2L_1$、$2L_2$、$2L_3$ 等。对低角的线条，只要测得弧线外缘距离并按式(4-1) 就可计算出真正的弧距 $2L_0$。对于高角线条，例如 5-5′，要测量 $2L_5$ 有困难，可改测 $2L_5'$，根据有效周长即可计算出 $2L_5$（$=C_0-2L_5'$），然后再进行吸收修正。值得注意的是，在测量 $2L_5$ 时应量度弧线的内缘距离，因为这就相当于测量 $2L_5$ 的外缘距离。

（4）计算 θ 按式（4-3）计算出对应 $2L$ 系列的 θ 系列。

（5）计算 d 按布拉格公式 $d=\lambda/(2\sin\theta)$ 计算 d 系列。如果 K_α 双线能够分开，式中的 λ 应采用相应的数值，否则应采用双线的权重平均值。表 4-1 列有常用元素的 X 射线标识谱波长。

（6）估计各线条的相对强度值 I/I_1 对于某张照片，I_1 指最强线的强度，I 为任一线的强度。用目测法将黑度最大的线条强度定为 100（即 100%），其余可酌情定为 90、80、50 等。

（7）查卡片 根据以上得到的 d 系列与 I 系列，对照物质的标准卡片，如果这两项均与某卡片很好地符合，则该卡片所载物质即为待定物质。这两项之中，d 系列是主要的依据。有关卡片及物相检索过程，将在第五章中作较为详细的介绍。

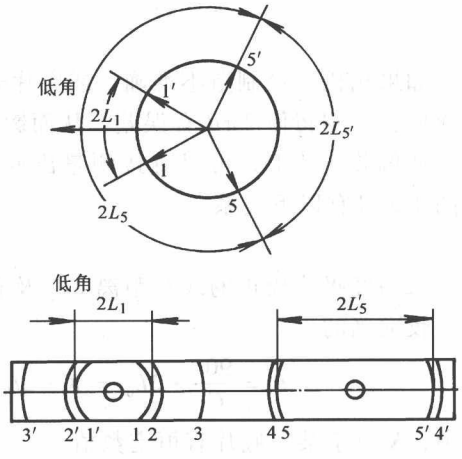


图 4-7 德拜相的测量

通过上述手续，物相鉴定已告完成。如果物质属立方晶系，尚可用简单的方法标注晶面指数，判别点阵类型和计算点阵参数。

（8）标注衍射线指数(指标化)，判别物质的点阵类型 根据布拉格公式 $2d\sin\theta=\lambda$ 或者 $\sin\theta=\lambda/(2d)$，有

对于立方系

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

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

两边平方　　$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(H^2 + K^2 + L^2)$$

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

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

即掠射角正弦的平方比等于干涉面指数平方和之比。

从结构因数的计算可知，对于简单立方点阵，面指数平方和之比是 1∶2∶3∶4∶5∶6∶8∶9∶10…；体心立方点阵应为 2∶4∶6∶8∶10∶12∶14∶16∶18…；面心立方点阵应为 3∶4∶8∶11∶12∶16∶19∶20∶24…。

按此，在算出 $\sin^2\theta$ 之连比后，即可判别物质的点阵类型。不过这项工作还有一些明显的困难，例如要区分简单立方与体心立方点阵，如果衍射线数目多于 7 根，则间隔比较均匀的是体心立方，而出现线条空缺的为简单立方，因为后者不可能出现指数平方和为 7、15、23 等数值的线条。但当衍射线数较少时，这一简单判别方法便不能利用。此时可以头两根线的衍射强度作为判别。由于相邻线条 θ 角相差不大，在衍射强度诸因数中，多重性因数将起主导作用。简单立方花样头两根线的指数为 100 及 110，其多重性因数分别为 6 及 12，故应第二条线强度较强；体心立方花样头两条线的指数为 110 与 200，情形恰巧相反。例如 CsCl 为简单立方结构，头两根线强度比为 45∶100；而体心立方结构的 α-Fe，其头两根线的强度比则为100∶19。

根据指数平方和之连比，按照线条的顺序就不难标注出相应的指数。例如，当数列为 1∶2∶3∶4∶5∶6∶8∶9 时，相应面指数为 100，110，111，200，210，211，220，300（或 221）。指标化的过程尚可利用结构因数的知识以减少错误，因为简单立方点阵的 *HKL* 可为任意整数，体心立方点阵要求 $H + K + L$ = 偶数，而面心立方点阵则必须 *HKL* 为同性指数。

（9）计算点阵参数　按照立方系晶面间距公式

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

所以　　$$a = d\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

取任一晶面间距及相应的面指数均可求得点阵参数值。用不同的晶面所算得的数值应基本相同，但其中以用高指数（高 θ 角）所得的比较准确。

非立方晶系如四方、六方系物质，其德拜相的计算与立方系的大体相同，只是线条的指标化较为困难，通常是采用图解法，如借助赫尔-戴维图表或本恩图表来标注。由于篇幅关系，此处不再介绍。目前也有比较成熟的衍射线指标化程序，借助计算机，这一问题将变得简单。

第二节　其他照相法简介

一、对称聚焦照相法

图 4-8 为该法示意图。聚焦法要求光源、试样以及反射线的聚焦点都在同一个聚焦圆

上，图中该圆与相机内腔重合。狭缝光阑 P 是虚光源。试样呈块状，由多晶样磨制或在硬纸板上粘涂晶体粉末而成，其内表面与机腔有同一曲率，发散的 X 射线束经过光阑 P 照射到试样 AB 的内表面，其上每一点所产生的同一（HKL）反射线与相应的入射线都形成 $\pi-2\theta$ 的圆周角。由于圆周角相等，其所对圆弧也必相等。又因入射线均从 P 出发，故反射线必在 F 或 F' 点聚焦。由于采用了发散的大光束入射，反射线又能聚焦，故摄照时间比一般德拜相机要短得多。块状试样的采用又给很多材料的测试带来了方便。对称聚焦法有利于摄取高 θ 角的线条，分辨本领也较高，故常用于点阵参数的精确测定。

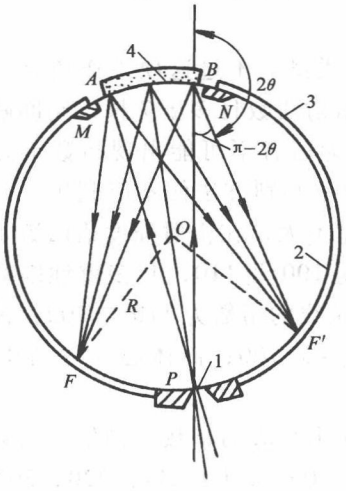


图 4-8 对称聚焦照相法
1—光阑 2—照相机壁 3—底片
4—试样

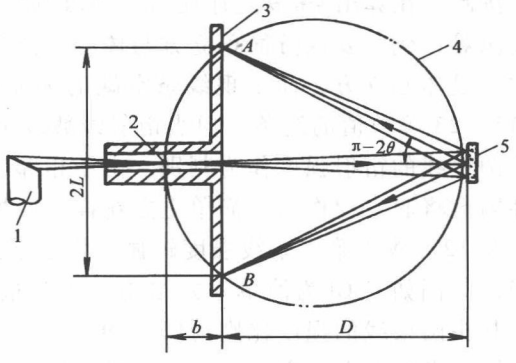


图 4-9 背射平板照相法的衍射几何
1—X 射线管阳极 2—光阑 3—底片
4—聚焦圆 5—试样

二、背射平板照相法

用单色 X 射线、多晶试样、针孔光阑及平板相匣进行照相的方法称平板照相法或针孔法。此法可分为透射与背射两种，其衍射花样由一个或数个同心衍射环组成。由于衍射线太少，不适用于物相分析，但因可观察到整个衍射环的情况，故适用于研究晶粒大小、择优取向、晶体完整性等。此外亦可用于点阵参数的精确测定等方面。

图 4-9 为背射平板照相法的几何关系。由于聚焦圆的直径较大，故一般采用平面试样即可。这就使得试样的制备比聚焦法更简单。可以将光阑看成是发散光源。衍射线在底片上聚焦的条件为：试样、光阑以及衍射环上 A 及 B 四点共圆，且试样表面与此圆相切。

由图 4-9 可有以下的关系

$$L = D\tan(\pi - 2\theta) \tag{4-4}$$

$$b = D\tan^2(\pi - 2\theta) \tag{4-5}$$

摄照前，根据所用 X 射线波长、物质近似的点阵参数以及用以测定的衍射面来计算 θ，并根据底片的尺寸选定 D。b 的计算则有助于单光阑的正确放置。

三、晶体单色器

使单晶体的某个反射能力强的晶面平行于外表面，调整与入射线的夹角使满足布拉格关系，就能反射出纯净而强的单色光。平面单色晶体易于制作，弯曲单色晶体则反射效率较高。从光源 S（图 4-10）出发的光，照射到弯曲单色晶体上 A、B、C 各点，其反射线会聚于焦点 F。如使弯曲单色晶体与聚焦相机联合，就构成了纪尼叶（A. Guinier）相机（图 4-11）。单色晶体的反射线穿过薄的透射粉末试样，所生成的衍射线将聚焦于相机的聚焦圆上。

目前在 X 射线衍射仪上已普遍使用石墨弯晶单色器，其反射效率较高，借此可获得背底极浅的衍射图。

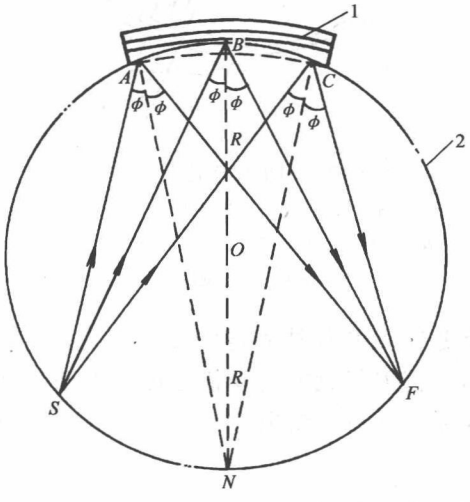


图 4-10　弯曲晶体的反射几何
1—弯曲晶体　2—聚焦圆

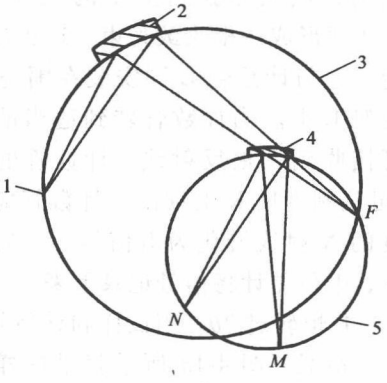


图 4-11　纪尼叶相机的衍射几何
1—光源　2—单色晶体　3—单色器
聚焦圆　4—试样　5—相机聚焦圆

第三节　X 射线衍射仪

20 世纪 50 年代以前的 X 射线衍射分析，绝大部分是利用底片来记录衍射信息的（即各种照相技术），但近 40 多年以来，用各种辐射探测器（计数器）作为记录已相当普遍。目前专用的仪器——X 射线衍射仪已广泛用于科研部门、厂矿及实验室，并在各主要测试领域中取代了照相法。衍射仪测量具有方便、快速、精确等优点，是进行晶体结构分析的主要设备。衍射仪与计算机的结合，使操作、测量及数据处理基本上实现了自动化。目前大部分测试项目已有了专用程序，使衍射仪的威力得到更进一步的发挥。本节着重介绍多晶广角衍射仪，其测定范围大体为 2θ（3°～160°）。此外有用于小角散射的衍射仪，可测定更低的 2θ 角，便于大分子晶体以及微粒尺寸的测定；为测定单晶结构尚有单晶四圆衍射仪。

X 射线衍射仪由 X 射线发生器、测角仪、辐射探测器、记录单元或自动控制单元等部分组成，其中测角仪是仪器的中心部分。

一、X 射线测角仪

（一）概述

图 4-12 为测角仪的示意图，它与德拜相机有很多相似之处，但亦有不少差别。例如，衍射仪利用 X 射线管的线焦斑工作，采用发散光束、平板试样，用电离计数器记录衍射线；自动化程度较高等。

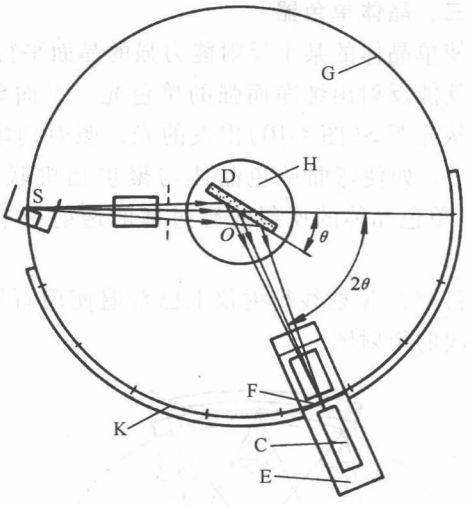


图 4-12 测角仪构造示意图

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

平板试样 D 安装在试样台 H 上，后者可围绕垂直于图面的轴 *O* 旋转。S 为 X 射线源，即 X 射线管靶面上的线状焦斑，它与图面相垂直。当一束发散 X 射线照射到试样上时，满足布拉格关系的某种晶面，其反射线便形成一根收敛光束。F 处有一接收狭缝，它与计数管 C 同安装在围绕 *O* 旋转的支架 E 上。当计数管转到适当的位置时便可接收到一根反射线。计数管的角位置 2θ 可从刻度尺 K 上读出。计数管能将不同强度的 X 射线转化为电信号，并通过计数率仪、电位差计将信号记录下来。衍射仪的设计使 H 和 E 保持固定的转动关系。当 H 转过 θ 时，E 恒转过 2θ。当试样和计数管连续转动时，衍射仪就能自动描绘出衍射强度随 2θ 角的变化情况。图 4-13 所示就是这样的图形，称为衍射图。纵坐标通常表示每秒的脉冲数。

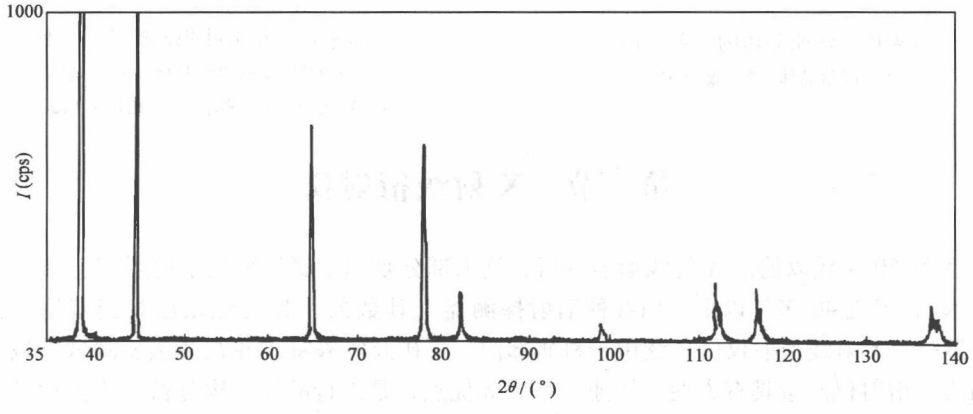


图 4-13 铝粉的衍射图（CuK_α 照射）

（二）试样

将多晶粉末压在样品框内制成试样。粉末粒度为几微米至几十微米。过粗的粉末难以成形（因一般不加粘结剂），且由于照射的颗粒数少，衍射强度变得不稳定。过细的微晶使衍射线宽化、不明锐，并可妨碍弱线的出现。样品框孔约 20mm × 15mm，厚 2mm。金属、岩石、塑料等也可采用块状样品，照射处最好经磨平浸蚀。

（三）光学布置

图 4-14 为卧式测角仪的光学布置。靶面上的线焦点，其长轴方向为竖直。K 为发散狭缝，L 为防散射狭缝，F 为接收狭缝，它们的作用是限制射线的水平发射度。其中 K 狭缝针对入射线，余二狭缝针对衍射线。防散射狭缝尚可排斥不来自试样的辐射，使峰背比得到改善。接收狭缝则可以提高衍射的分辨能力。狭缝有一系列不同的尺寸供选用。较大的狭缝可获得较强的射线，不仅节约测试时间，且可使弱衍射线易被探测到；但过宽的狭缝将使分辨能力降低。发散狭缝与防散射狭缝的大小以度计，如 2°、1°、0.5°等。一般情况下，这两个狭缝使用相等的度数，否则将不能发挥其优势，获得最佳效果。接收狭缝通常用毫米表示，如 0.1mm、0.2mm 等。S_1、S_2 为梭拉狭缝，由一组平行的金属薄片组成，其作用是限制射线在竖直方向的发散度。

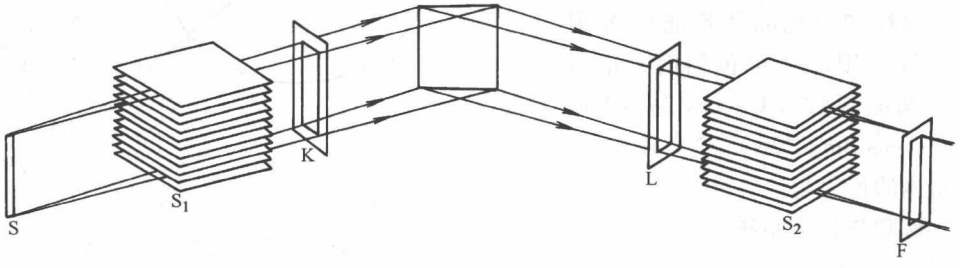


图 4-14　卧式测角仪的光学布置

（四）衍射几何

测角仪有着独特的衍射几何。试样固定在测角仪圆的中心轴（θ 轴）上，可连续转动；探测器则可沿着测角仪圆连续转动（2θ 轴）。在常规工作中，它们总是转动着，且二者的角速比为 1∶2。试样中的晶粒取向是混乱的，在入射线照射到试样表面的大量晶粒中，只有平行于自由表面的某种（*HKL*）有可能获得反射（衍射），而且反射是瞬时的。在这一瞬间，d_{HKL}、λ、θ 三者满足布拉格关系，其中 θ 是入射线或反射线与晶面（也即试样表面）的夹角，而探测器与入射线的延线则成 2θ 角。在 θ 和 2θ 改变的过程中，探测器将在某些特定的位置上接收到强的衍射线。θ 和 2θ 通常从低往高方向增大，因此，依次被选出反射 X 射线的晶面，其间距必然是从大到小。

测角仪这种独特的衍射几何，即试样表面时时处在入射线和衍射线的反射位置上，保证了衍射线的良好聚焦。衍射线刚好在测角仪圆周上收敛，进入探测器的衍射线是锋锐的。为聚焦良好，X 射线管焦斑 *S*，试样上被照射的表面 *MON*，反射线的会聚点 *F*，必须处在同一聚焦圆上（图 4-15）。在运转过程中，聚焦圆时刻在变化着：当 θ 小时其直径较大，θ 增大时则相反。衍射仪所惯常采用的平板试样，实际只有切点 *O* 聚焦良好，其余部分衍射能量分布在一定宽度的范围内，但只要宽度不大，应用中是可以允许的。目前，已有表面曲率可随聚焦圆大小变化的多晶试样出现。

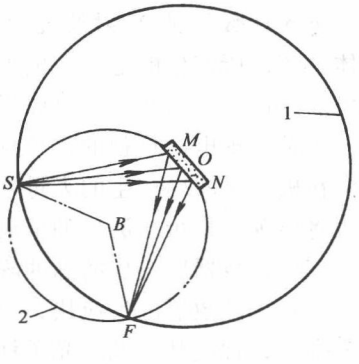


图 4-15　测角仪的聚焦几何

1—测角仪圆　2—聚焦圆

（五）弯晶单色器

测角仪与晶体单色器联用，能很好地消除 K_β 线，并降低由于连续 X 射线及荧光辐射所产生的背底。目前普遍使用石墨弯晶单色器，它由众多的小晶体以六方单胞的底面平行表面排列构成，具有很强的反射能力。以 CuK_α 辐射为例，使用该种单色器后，所得到的纯净衍射线，其强度约为单色前的 36%。

图 4-16 为测角仪与弯晶单色器联用的示意图。试样所产生的衍射线投射到弯曲晶体上，调节单晶体至合适的方位即可产生第二次衍射，而后衍射线再进入计数器中。

由于试样和单色晶体均能使 X 射线偏振，故使用晶体单色器时，衍射强度中的偏振因数 $(1+\cos^2 2\theta)/2$ 应改为 $(1+\cos^2 2\theta\cos^2 2\alpha)/2$，其中 2α 为单色晶体的衍射角。

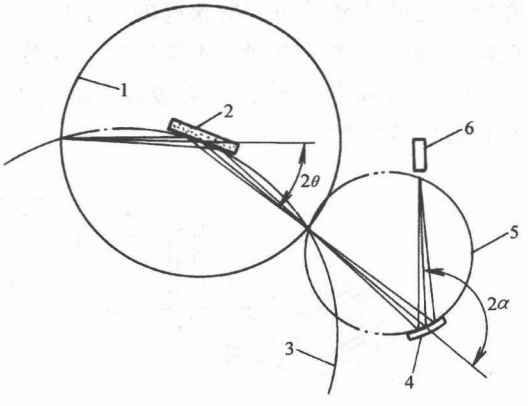


图 4-16 测角仪与弯晶单色器联用的衍射几何

1—测角仪圆 2—试样 3——次聚焦圆 4—单色晶体 5—二次聚焦圆 6—计数管

二、探测与记录系统

（一）探测器

衍射仪的 X 射线探测元件为计数管，计数管及其附属电路称为计数器。目前使用最为普遍的是正比计数器及闪烁计数器。近年又有一些新的探测器出现。

（1）正比计数器（PC） 图 4-17 所示为正比计数管及其基本电路。计数管有玻璃外壳，内充惰性气体。阴极为一金属圆筒，阳极为共轴的金属丝。X 射线进入处称为窗口，由铍或云母等低吸收系数材料制成。在阴阳极之间加有 600 ~ 900V 的直流电压。

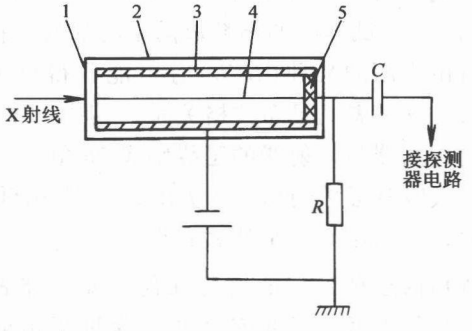


图 4-17 正比计数管及其基本电路

1—窗口 2—玻璃壳 3—阴极 4—阳极 5—绝缘体

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

正比计数器所给出的脉冲峰值与所吸收的光子能量成正比，故用作衍射线强度测定比较可靠。正比计数器的反应快，对两个到来的脉冲的分辨时间只需 10^{-6}s。它性能稳定，能量分辨率高，背底脉冲低，光子计数效率较高。其缺点为对温度较敏感，对电压稳定度要求较高，并需要较强大的电压放大设备。

（2）闪烁计数器（SC） 闪烁计数器利用 X 射线激发磷光体发射可见荧光，并通过光

电管进行测量。图 4-18 为其构造示意图。磷光体为加入约 0.5% 的铊（质量分数）活化的碘化钠（NaI）单晶体，它经 X 射线照射后可发射蓝光。晶体吸收一个 X 射线光子后，便产生一个闪光，并从光电倍增管的光敏阴极（铯锑的金属间化合物）上撞出许多电子。光电倍增管内一般有 10 个联极，每个联极递增 100V 正电压，最后一个联极与测量电路连接。每个电子通过光电倍增管在最后一个联极可倍增到 $10^6 \sim 10^7$ 个电子。这样，当晶体吸收一个 X 射线光子时，便可在光电倍增管的输出端收集到大量的电子，从而产生电压脉冲。闪烁计数器分辨时间短（10^{-5}s），计数效率高。其缺点是背底脉冲（热燥声）较高，且晶体易受潮而失效。

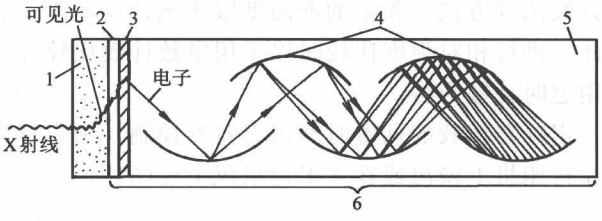


图 4-18　闪烁计数管构造示意图
1—磷光体　2—玻璃　3—光敏阴极
4—联极　5—真空　6—光电倍增管

用于 X 射线衍射仪的探测器除上述两种外，近年较常用的尚有位敏正比计数器（PSPC）。它分单丝与多丝两种。PSPC 能同时确定 X 射线光子的数目及其在计数器上被吸收的位置，故在计数器并不扫描的情况下即可记录全部衍射花样。因此，要获得一张衍射图样通常只需几分钟时间。多丝的 PSPC 则可给出衍射的二维（平面）信息。在研究生物大分子、高聚物的形变、结晶过程等动态结构变化上，PSPC 有着突出的优越性。此外，影像板（IP）、电荷耦合装置（CCD）等新型二维探测系统亦已开始在 X 射线衍射上应用。

（二）计数测量中的主要电路

计数器的主要功能是将 X 射线的能量转换成电脉冲信号。为确保能在最佳状态下工作，必须提供重复性好，稳定性高的电源。此外还要将所输出的电脉冲信号转变成操作者能直接读取或记录的数值。计数测量电路就是指为完成上述转换所需的电子学电路。图 4-19 给出的是计数测量电路的框图。下面简要介绍其主要部分——脉冲高度分析器、定标器及计数率计的工作原理。

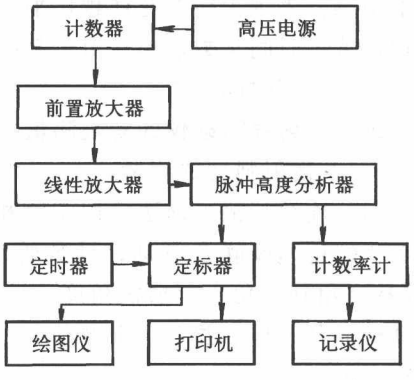


图 4-19　测量电路框图

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

脉冲高度分析器由线性放大器、下限甄别电路、上限甄别电路和反符合电路组成，图 4-20 是其框图。由计数器产生的脉冲经线性放大器后进入甄别电路。低于下限值的脉冲不能通过下限甄别器，高于上限值的脉冲虽可通过下限、上限甄别器，但只有当脉冲高度介于上、下甄别器之间的脉冲才能通过反符合电路，并将信号输出至后续的计数电路。甄别器的下限值称为基线，上下限值之间的宽度称为道宽。基线和道宽均可由操作者根据实际要求设定。

（2）定标器　定标器是对设定时间内的输入脉冲进行计数的电路。由脉冲高度分析器传来的信号，以二进制或十进制的形式将脉冲适当衰减后进入定标器。定标器有定时计数和定

数计数两种方式，测量的准确度服从统计误差理论，即测量脉冲总数越大，测量误差越小。按此，进行相对强度比较时以采用定数计数比较合理，但为节约时间和使用方便，测量仍以使用定时计数为多。

定标器计数的预置时间由定时器控制。用定标器读取的数值以数字形式由数码管显示，并在打印机上输出或在 *X-Y* 记录仪上绘图。

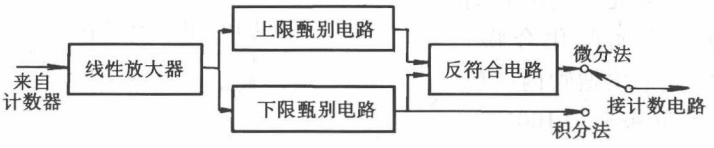


图 4-20 脉冲高度分析器框图

（3）计数率计 计数率计的功能是把从脉冲高度分析器传来的脉冲信号转换为与单位时间脉冲数成正比的直流电压值输出。它由脉冲整形电路、*RC*（电阻、电容）积分电路和电压测量电路组成。经整形后形成具有一定高度和宽度的矩形脉冲，输送到 *RC* 积分电路，使平均脉冲数转变成平均直流电压值，再由电子电位差计绘出平均强度随衍射角度变化的曲线，即衍射图。

计数率计的核心部分是 *RC* 积分电路。当一个脉冲到达时就给电容器充电并通过电阻放电。充电和放电有一个时间滞后，取决于电阻 *R* 与电容 *C* 的乘积。*RC* 的量纲是秒，故乘积 *RC* 称为积分电路（或计数率计）的时间常数。时间常数越大，计数率计对衍射强度的变化越不敏感，表现为衍射花样越显平滑整齐，但滞后也越严重，即衍射峰的形状位置受到歪曲也越显著；时间常数过小，由于起伏波动太大将给弱峰的识别造成困难。操作者要根据实验需要合理设定时间常数。

三、X 射线衍射仪的常规测量

（一）衍射强度的测量

（1）连续扫描 该法常用于物相定性分析。使计数器与计数率计连接，测角仪的 $\theta/2\theta$ 以 1:2 的角速度联合驱动，计数管从较低的 2θ 角开始，并以选定的角速度使之逐渐增高（或从高角到低角）至所需角度。计数率计记录各衍射角所对应的衍射强度，其结果逐步在计算机屏幕上显示并储存于磁盘中，然后在打印机上输出测量结果或在绘图仪上给出衍射图（图 4-13）。

采用连续扫描可在较快速度上获得一幅完整而连续的衍射图。例如，以 4°/min 的速度测量一个 2θ 从 20°～100°的衍射花样，20min 即可完成。因此，当需要全谱测量时，一般选用此种方式。连续扫描的测量精度受扫描速度和时间常数的影响，故要合理地选定这两个参数。

（2）步进扫描（阶梯扫描） 该法常用于精确测定衍射峰的积分强度、位置，或提供线形分析所需的数据。使计数器与定标器连接，计数器从起始 2θ 角按预先设定的步进宽度（例如 0.02°）、步进时间（例如 5s）逐点测量各 2θ 角对应的衍射强度（每点的总脉冲数除以计数时间），其结果逐步在计算机上显示并储存，其后可将衍射图输出（图 4-21）。

步进扫描每点的测量时间较长，总脉冲计数较大，可有效地减小统计波动的影响。步进扫描不使用计数率计，没有滞后效应，故测量精度较高，但因费时较多，通常只用于测定

2θ 范围不大的一段衍射图。步进宽度和步进时间是决定测量精度的重要参数，故要合理地选定。

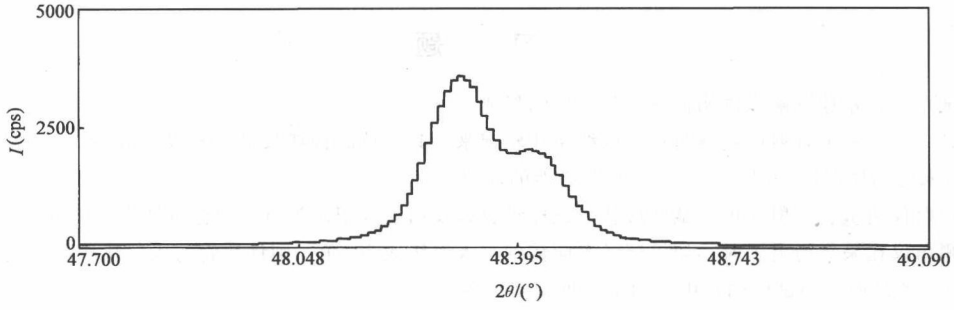


图 4-21　步进扫描衍射图

（3）衍射强度公式　多晶衍射仪的衍射线束，其积分强度大体上可按式（3-5）计算，但其中吸收因数一项将有所不同。衍射仪采用平板试样，在任何位置时，入射角与反射角（指入射线、反射线与试样表面的夹角 θ）均相等。入射光束的截面积是恒定的，当 θ 小时，辐照试样的表面积较大，但 X 射线穿透的有效深度较小；当 θ 大时，辐照面积较小，但穿透深度却较大，故可大体维持辐照体积恒定，从而表现为吸收因数与 θ 无关。不过在各 θ 角度下均存在吸收，衍射强度公式中吸收因数一项此时应改为 $1/(2\mu_l)$，其中 μ_l 为试样的线吸收系数。于是单相多晶体的 *HKL* 衍射线强度即为

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{V}{V_0^2} P \mid F_{HKL} \mid^2 \frac{1+\cos^2 2\theta\, e^{-2M}}{\sin^2\theta\cos\theta\, 2\mu_l} \tag{4-6}$$

（二）实验参数的选择

衍射仪测量只有在仪器经过精心调整，并恰当选择实验参数之后，方能获得满意的结果。测角仪经准直调整之后，才可能获得最大的衍射强度、最佳的分辨能力和正确的角度读数。实验参数的选择，不同分析项目会有所区别。以下就一般工作（如物相定性分析）中狭缝宽度、扫描速度、时间常数等参数的选择作一简介。

（1）狭缝宽度　增加狭缝宽度可使衍射线强度增高，但却导致分辨率下降。增宽发散狭缝 K 即增加入射线强度，但在 θ 角较低时，却容易因光束过宽而照射到样品之外反而降低了有效的衍射强度，并可由试样框带来干扰线条及背底强度。物相分析通常选用的狭缝 K 为 1°或 0.5°。防散射狭缝 L 对峰背比有影响，通常使之与狭缝 K 有同一数值。接收狭缝 F 对峰强度、峰背比特别是分辨率有明显影响。在一般情况下，只要衍射强度足够，应尽可能地选用较小的接收狭缝。在相分析中惯常选用 0.2mm 或 0.4mm。

（2）扫描速度　即计数管在测角仪圆上连续均匀转动的角速度，以（°）/min 表示。提高扫描速度，可节约测试时间，但却会导致强度和分辨率下降，使衍射峰的位置向扫描方向偏移并引起衍射峰的不对称宽化。使用常规探测器时，常用的扫描速度为 3°～4°/min。

（3）时间常数　计数率计和记录仪所记录的强度是一段时间内的平均计数率，这一时间间隔称为时间常数。增大时间常数可使衍射峰轮廓及背底变得平滑，但同时将降低强度和分辨率，并使衍射峰向扫描方向偏移，造成峰的不对称宽化。可以看出，增大扫描速度与增大时间常数的不良后果是相似的。但采用过低的扫描速度将大大增长测试时间；过小的时间常

数将使背底波动加剧，从而使弱线难以识别。在相分析中所选用的时间常数为 1 ~ 4s。

全自动型 X 射线衍射仪配有各种测量及分析程序软件，每种程序中均有多种参数可供选择。操作者需根据实际要求逐一加以考虑。

习　题

1. 试用爱瓦尔德图解来说明德拜衍射花样的形成。

2. 某一粉末相上背射区线条与透射区线条比较起来，其 θ 较高抑或较低？相应的 d 较大还是较小？既然多晶粉末的晶体取向是混乱的，为何有此必然的规律？

3. 衍射仪测量在入射光束、试样形状、试样吸收以及衍射线记录等方面与德拜法有何不同？

4. 测角仪在采集衍射图时，如果试样表面转到与入射线成 30°角，则计数管与入射线所成角度为多少？能产生衍射的晶面，与试样的自由表面呈何种几何关系？

第五章　物相分析及点阵参数精确测定

第一节　定性分析

化学分析、光谱分析、X射线荧光光谱分析、X射线微区域分析（电子探针）等均可测定样品的元素组成，但X射线物相分析却可鉴别样品中的物相。物相包括纯元素、化合物和固溶体。当待测样由单质元素或其混合物组成时，X射线物相分析所指示出的是元素，因为此时元素就是物相；但当元素相互组成化合物或固溶体时，则所给出的是化合物或固溶体而非它们的组成元素。

物相定性分析是十分有效且应用广泛的分析方法，在材料、冶金、机械、化工、地矿、环保、医药、食品等行业中经常涉及。在区分物质的同素异构体时，X射线分析确切且迅速。如已经测定的各种结构的Al_2O_3就有近20种，它们均容易为X射线法所区分，而其他方法对此却无能为力。

一、基本原理

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

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

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

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

二、粉末衍射卡片（PDF）

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

有机、无机物相约 67000 个。

新老卡片的形式不尽相同。图 5-1 所示为 1996 年出版的第 46 组 PDF（ICDD）卡片的一例。图 5-2 可帮助说明卡片中各栏的内容。

46-394 ★

$SmAlO_3$

Aluminum Samarium Oxide

Rad. Cu K_{α_1} λ1.540598 Filter Ge Mono. *d*-sp Guinier Cut off 3.9 Int. Densitometer I/I_{cor}. 3.44

Ref. Wang, P., Shanghai Inst. of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China, ICDD Grant-in-Aid, (1994)

Sys. Tetragonal S. G.

a 5.2876(2) *b* *c*7.4858(7) *A* *C*1.4157

α β γ *Z*4 *mp*

Ref. Ibid.

D_x 7.153 D_m SS/FOM F_{19} = 39(.007,71)

Integrated in tensities, Prepared by heating the compact powder mixture of Sm_2O_3 and Al_2O_3 according to the stoichiometric ratio of $SmAlO_3$ at 1500C in molybdenum silicide-resistance furnace in air for 2days. Silicon used as internal standard. To replace 9-82 and 29-83.

d/Å	Int	*hkl*	*d*/Å	Int	*hkl*
3.737	62	110			
3.345	5	111			
2.645	100	112			
2.4948	4	003			
2.2549	2	211			
2.1593	46	202			
1.8701	62	220			
1.8149	6	203			
1.6727	41	222			
1.6320	7	311			
1.5265	49	312			
1.3900	6	115			
1.3220	33	400			
1.3025	1	205			
1.2462	19	330			
1.1822	18	420			
1.1677	5	421			
1.1274	15	422			
1.1149	2	333			

注：此卡片直接使用国外的，则波长暂用埃（Å），为非法定计量单位，1Å = 0.1nm。

图 5-1 $SmAlO_3$ 的粉末衍射卡片

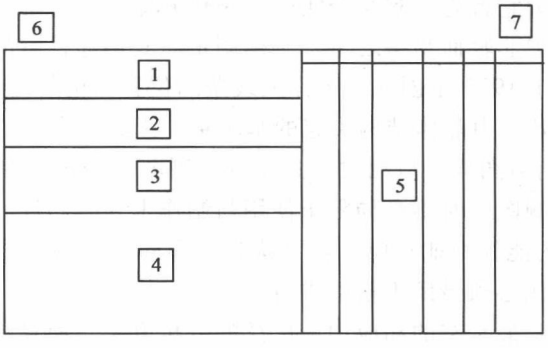


图 5-2 粉末衍射卡片的说明用图

1）第 1 栏为物质的化学式及英文名称，有时在栏的右边还列出“点”式或结构式。

2）第 2 栏为获得衍射数据的实验条件，其中 Rad. 为辐射种类，如 $CuK_{\alpha 1}$、MoK_{α} 等；λ 为辐射波长，单位为 Å；Filter 为滤片名称，如采用单色器就注明 Mono.，*d*-sp 是测定面间

距所用方法或仪器，如 X 射线衍射仪、纪尼叶相机等；Cut off 表示该仪器所能测量的最大面间距；Int. 为用以测定相对衍射强度的仪器或方法，如黑度计、衍射仪等；I/I_{cor} 为参比强度值（见本章第二节标题三）。

3）第 3 栏主要为物质的晶体学数据，其中 Sys. 为晶系；S. G. 为空间群符号；a、b、c 为单胞在三个轴上的长度；$A = a/b$，$C = c/a$ 为轴比；α、β、γ 为晶胞轴间夹角；Z 为单位晶胞中的化学式单位的数目（元素指其单胞中的原子数；化合物指其单胞中的化学式单位的数目）。该栏尚有物质的熔点、密度（用 X 射线衍射法测得的密度为 Dx）；SS/FOM 为品质指数，表明所测晶面间距的完善性和精密度。第 2 栏及第 3 栏中的 Ref. 给出数据的来源并注明年份。

4）第 4 栏列出样品来源、制备或化学分析数据等，此外如获得资料的温度以及卡片的替换等进一步的说明亦列于本栏中。

5）第 5 栏列出物质的一系列晶面间距 d，衍射强度 Int（以最强线的强度为 100 时的相对强度，老卡片的符号为 I/I_1）及晶面指数 hkl。

6）第 6 栏为卡片序号，如 46-394 即表示第 46 组 394 号卡片。

7）第 7 栏为卡片的质量标记。“★”——质量好；“i”——质量较好；“o”——质量较差；无符号为空缺，表示与上述三种情况均不符合；“c”——衍射数据来自计算；“R”——卡片中的 d 值经 Rietveld 精化处理。

三、索引

利用卡片档案的索引进行检索可大大节约时间。索引按物质分为有机相和无机相两类；按检索方法又有字母索引和数字索引（Hanawalt 索引）两种。

（一）字母索引

根据物质英文名称的第一个字母顺序排列。在每一行上列出卡片的质量标记、物质名称、化学式、衍射图样中三根最强线的 d 值和相对强度及卡片序号。检索者一旦知道了试样中的一种或数种物相或化学元素时，便可利用这种索引。被分析的对象中所可能含有的物相，往往可以从文献中查到或估计出来，这时可通过字母索引将有关卡片找出，与待定衍射花样对比，即可迅速确定物相。

（二）Hanawalt 索引（检索手册）

当检索者完全没有待测样的物相或元素信息时，可以使用此种索引。它是一种数字索引，采用 Hanawalt 组合法，即将最强线的面间距 d_1 处于某一范围内（例如 0.269 ~ 0.265nm）者归入一组。不同年份出版的索引其分组及系目内容不全相同。以 1995 年的无机相 Hanawalt 检索手册为例，将面间距 d_1 从 999.99 ~ 0.00 共分为 40 组。组的顺序按面间距范围从大到小排列，组的面间距范围及其误差在每页顶部标出。在每组内则按次强线的面间距 d_2 减小的顺序排列，而对 d_2 值相同的几列又按 d_1 值递减的顺序安排。下面列出 1995 年索引的一个条目作为例子：

2.5° -2.44(±.01)

QM Strongest Reflecions　　PSC chemical Formula Mineral Name;Common Name PDF# I/I_C

⋮

★ 247_x 255_8 277_6 204_4 157_4 6.11$_3$ 3.15$_2$ 1.89$_2$ oI12 Ca_2CuO_3　　34-282 1.8

条目中依次列出卡片的质量标记 QM；物相 8 根最强线的面间距；皮尔逊符号码（Pear-

son Symbol）PSC；化学式；矿物名或普通名；卡片号；参比强度值 I/I_C。质量标记分类前已介绍。八强线下的小角码系表示相应的相对强度；x 表示 100，8 表示约为 80，6 表示约为 60，余类推。这种表示法同样用于字母索引中。PSC 用以表示物质所属的布喇菲点阵，其中小写字母 a、m、o、t、h、c 表示晶系；大写字母 P、C、F、I、R 分别表示简单、底心、面心、体心和菱心等点阵。这种表示法有利于记忆。

衍射花样中的三强线顺序，常会因各种因素的影响而有所变动。为免除由此带来检索的困难，常将同种物质图样中几根最强线的面间距顺序调换排列，使同一物质在索引的不同部位出现不止一次。

目前除使用印刷类型的卡片、卡片书、索引等以外，磁带、磁盘、光盘类型的数据库及索引使用也日益广泛。借助于计算机查阅将变得更加快速方便。

四、定性分析的过程

（一）过程概述

定性分析从摄照衍射花样开始，可在 X 射线衍射仪上绘画衍射图，或者用 X 射线晶体分析仪摄照德拜相，从衍射花样上要测量出各衍射线对应的面间距及相对强度。

面间距 d 的测量：物相分析对 d 值的要求并不很高。在衍射图上，可取衍射峰的顶点或者中线位置（估计即可）作为该线的 2θ 值，按图上角标估计到 0.01°，并借助于工具书（按布拉格公式计算出的表格或曲线）查出相应的 d 值。对德拜相可根据要求选用米尺或比长仪测量。相对强度 I/I_1 的测量：在衍射图上习惯只测量峰高而不必采用积分强度，除非在峰宽差别悬殊的场合下。峰高也允许大致估计而无需精确测量。可将最高峰定为 100，并按此定出其他峰的相对高度。德拜相常采用目测强度，例如采用最强、强、中、弱、最弱五级，或采用 100，90，…，10 的十级标准。

目前的 X 射线衍射仪，一般通过计算机自动采集数据并处理，可自动输出对应各衍射峰的 d、I 数值表。当获得按面间距递减的 d 系列及对应的 I/I_1 后，物相鉴定可按以下一般程序进行：

1）从前反射区（$2\theta<90°$）中选取强度最大的三根衍射线，并使其 d 值按强度递减的次序排列，又将其余线条之值按强度递减顺序列于三强线之后。

2）从 Hanawalt 索引中找到对应的 d_1（最强线的面间距）组。

3）按次强线的面间距 d_2 找到接近的几行。在同一组中，各行系按 d_2 递减顺序安排，此点对于寻索十分重要。

4）检查这几行数据其 d_1 是否与实验值很接近。得到肯定之后再依次查对第三强线，第四、第五直至第八强线，并从中找出最可能的物相及其卡片号。

5）从档案中抽出卡片，将实验所得 d 及 I/I_1 与卡片上的数据详细对照，如果对应得很好，物相鉴定即告完成。

如果待测样数列中第三个 d 值在索引各行均找不到对应，说明该衍射花样的最强线与次强线并不属于同一物相，必须从待测花样中选取下一根线作为次强线，并重复 3）~5）的检索程序。

当找出第一物相之后，可将其线条剔出，并将残留线条的强度归一化，再按程序 1）~5）检索其他物相。注意不同的物相的线条有可能相互重叠。

考虑到实验数据或有误差，故允许所得的 d 及 I/I_1 与卡片的数据略有出入。一般来说，

d 是可以较精确得出的，误差约为 0.2%，不能超过 1%，它是鉴定物相的最主要根据；而 I/I_1 的误差则允许稍大一些，因为导致强度不确定的因素较多。

（二）可能碰到的困难

物相定性分析的原理和方法是简单的，但在实际工作中往往会碰到很多困难。例如在混合样品中，某个相分含量过少，将不足以产生自身完整的衍射图样，甚或根本不出现衍射线。薄层、薄膜的相分析往往也如此。由于晶体的择优取向，其衍射花样往往只有一两根极强的线，要确定物相也相当困难。在多相混合物的图样中，属于不同相分的某些线条会因面间距相近而互相重叠，致使图样中的最强线可能并非某单一相分的最强线，而是由两个或多个相分的弱线叠加的结果。若以这样的线条作为某相分的最强线，将找不到任何对应的卡片，于是必须重新假设和检索。某些物相具有相同的点阵、相近的点阵参数，衍射花样极其相似，要区分也有困难。比较复杂的相分析工作，往往需经多次尝试，并与其他分析相配合，方可取得圆满的结果。

（三）自动检索简介

物相检索是一项繁重而耗时的工作。随着计算机技术的发展，目前的 X 射线衍射仪一般都已备有物相自动检索系统。该项工作主要包括两个方面：①建立数据库，即将标准物质的衍射花样输入并存储到电脑中；②检索匹配，即将待测样的实验衍射数据及其误差考虑输入，可能时还可输入样品的元素信息以及物相隶属的子数据库类型（有机、无机、金属、矿物等）。计算机按已给定的程序将之与标准花样进行匹配、检索、淘汰和选择，最后输出结果。由于物相比较复杂，单凭计算机的匹配检索往往有误检和漏检的可能，故最终结果还应经过人工审核。

第二节　定 量 分 析

如果不仅要求鉴别物相的种类，而且要求测定各物相的相对含量，就必须进行定量分析。物相定量分析的依据是：各相的衍射线的强度随该相含量的增加而提高。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”，而需加以修正。

采用衍射仪测量时，单相多晶体的衍射强度由式（4-6）决定。该式原只适用于单相物质，但如稍加修改，则亦可用于多相试样。设样品是由 n 个相组成的混合物，其线吸收系数为 μ_l，则其中某相（j 相）的 HKL 衍射线强度公式可写成

$$I_j = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{1}{2\mu_l}\left[\frac{V}{V_0^2}P \mid F_{HKL} \mid^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} e^{-2M}\right]_j \tag{5-1}$$

因为各相的线吸收系数 μ_l 均不相同，故当 j 相含量改变时，μ_l 亦随之改变。若 j 相的体积分数为 f_j，又如令试样被照射的体积 V 为单位体积，则 j 相被照射的体积 $V_j = Vf_j = f_j$。当混合物中 j 相的含量改变时，强度公式中除 f_j 及 μ 外，其余各项均为常数，它们的乘积可用 C_j 表示，这样，第 j 相某根衍射线的强度 I_j 即可表示为

$$I_j = \frac{C_j f_j}{\mu_l} \tag{5-2}$$

下面对几种常用的定量分析方法作一简介。

一、单线条法

本法只需通过测量混合样品中欲测相（j 相）某根衍射线的强度并与纯 j 相同一线条强度对比，即可定出 j 相在混合样品中的相对含量。在某些文献中，本法亦称“外标法”或“直接对比法”。

若混合物中所含 n 个相，其线吸收系数 μ_l 及密度 ρ 均相等（同素异构物质就属于这一情况），根据式（5-2），某相的衍射线强度 I_j 将正比于其质量分数 w_j

$$I_j = Cw_j \tag{5-3}$$

式（5-3）中 C 为新的比例系数。

如果试样为纯 j 相，则 $w_j = 100\% = 1$，此时 j 相用以测量的某根衍射线强度可记为 $(I_j)_0$，于是

$$\frac{I_j}{(I_j)_0} = \frac{Cw_j}{C} = w_j \tag{5-4}$$

式（5-4）表明，混合样中 j 相某线与纯 j 相同一根线强度之比，等于 j 相的质量分数。按照这一关系可进行定量分析。例如某样品由 α-Al_2O_3 及 γ-Al_2O_3 组成，欲测定 α-Al_2O_3 在混合样品中的质量分数，可先用衍射仪测量纯 α-Al_2O_3 某衍射峰的强度（一般用最强线，但不应有线重叠；用步进扫描测出整个衍射峰，扣除背底，再量度曲线下的面积即为积分强度），再在同样的实验条件下测定混合样品中 α-Al_2O_3 同一根线的强度。后者与前者之比即为 α-Al_2O_3 在混合样品中的质量分数。

单线条法比较简易，但准确度稍差。如欲提高测量的可靠性，可事先配制一系列不同比例的混合样，制作定标曲线（强度比与含量的关系曲线）。应用时根据所测强度比，对照曲线即得出含量。用定标曲线的方法亦适用于吸收系数不相同的两相混合物的定量分析。

二、内标法

待测样品中含有多个物相，各相的质量吸收系数又不同，欲进行物相定量分析可采用内标法。本法是一种最一般、最基本的方法，但手续较繁琐，在实用上常使用该法的简化方法（如 K 值法等）。

要测定 A 相在混合物中的含量，需掺入标准物质 S 的粉末以组成复合样。根据式（5-2），A 相某根衍射线的强度为

$$I_A = C_A \frac{f_A}{\mu_l}$$

式中，f_A 为 A 相的体积分数；μ_l 为复合样的线吸收系数。若要求取 A 相的质量分数，尚要考虑 A 相的密度

$$I_A = C_A \frac{w_A'}{\rho_A \mu_l} \tag{5-5}$$

式中，ρ_A 为 A 相的密度；w_A' 为 A 相在复合样（掺入 S 后）中的质量分数。标准相 S 的衍射线强度亦可按同理求出

$$I_S = C_S \frac{w_S'}{\rho_S \mu_l} \tag{5-6}$$

式（5-5）除以式（5-6）得

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{C_A}{C_S}\frac{\rho_S}{\rho_A}\frac{w_A'}{w_S'} \tag{5-7}$$

A 相在原混合样（未掺入 S）中的质量分数为 w_A，S 相占原混合样的质量分数为 w_S，它们与 w_A'与 w_S'的关系分别为

$$w_A = w_A'/(1 - w_S') \quad 或 \quad w_A' = w_A(1 - w_S')$$

$$w_S = w_S'/(1 - w_S') \quad 或 \quad w_S' = w_S(1 - w_S')$$

以此关系代入式（5-7）得

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{C_A}{C_S}\frac{\rho_S}{\rho_A}\frac{w_A(1 - w_S')}{w_S(1 - w_S')} = \frac{C_A}{C_S}\frac{\rho_S}{\rho_A}\frac{w_A}{w_S} \tag{5-8}$$

或写成

$$\frac{I_A}{I_S} = Kw_A \tag{5-9}$$

式（5-9）为内标法的基本方程。I_A/I_S 与 w_A 呈线性关系，直线必过原点。$K = \frac{C_A\rho_S}{C_S\rho_A}\frac{1}{w_S}$ 为直线的斜率。

I_A 及 I_S 可通过实验测定。如斜率 K 已知，则 w_A 可求。

内标法的斜率 K 通常用实验方法求得。为此，要配制一系列样品，测定强度并绘制定标曲线。例如要测定工业粉尘中的石英含量，可以萤石为标样。配制一系列样品，其中包含不同质量分数（但数值已知）的石英和恒定质量分数（例如 20%）的萤石。每个样品均测定石英和萤石的最强线强度，作出 $I_{石英}/I_{萤石}$-$w_{石英}$的关系曲线。应用时，往待测样中加入同样质量分数（20%）的萤石并测定 $I_{石英}$和 $I_{萤石}$，查定标曲线（或利用其 K 值）即可确定待测样中的石英含量。

三、*K* 值法及参比强度法

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

K 值法源自内标法，但对公式中的 K 值作了不同的处理。

根据内标法式（5-8）

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{C_A}{C_S}\frac{\rho_S}{\rho_A}\frac{w_A}{w_S}$$

K 值法将该式改写为

$$\frac{I_A}{I_S} = K_S^A\frac{w_A}{w_S} \tag{5-10}$$

式（5-10）为 K 值法基本方程，其中 $K_S^A = \frac{C_A}{C_S}\frac{\rho_S}{\rho_A}$。

内标法的 K 值中包含有 w_S，故当标准相加入量变化时，K 值将随之改变。

K 值法的 K_S^A 值仅与两相及用以测试的晶面和波长有关，而与标准相的加入量无关。它

可以计算得到，但通常是用实验方法求得。例如可配制等质量的 A 相和 S 相混合样，此时 $w_A/w_S=1$，所以 $K_S^A=I_A/I_S$。应用时，往待测样中加入已知量的 S 相，从复合样图相中测量 I_A 和 I_S。因 K_S^A 已知，通过式(5-10) 即可求得 w_A。

K 值法尚可进一步简化，这就是参比强度法。该法采用刚玉（α-Al_2O_3）为通用参比物质。已有众多常用物相的 K 值（I/I_C）载于粉末衍射卡片或索引上。某物质 a 的 K 值即 K_S^a 等于该物质与 α-Al_2O_3 等质量混合样的 X 射线图中两相最强线的强度比。故不必通过计算或测试获得 K 值。

当待测样中只有两个相时，作定量分析可不必加入标准物质，因为这时存在以下关系

$$w_1+w_2=1$$

$$I_1/I_2=K_2^1w_1/w_2$$

于是

$$w_1=\frac{1}{1+K_2^1I_2/I_1} \tag{5-11}$$

例如样品由锐钛矿（A-TiO_2）和金红石（R-TiO_2）两种物质组成，要测定其中金红石的含量就可直接借用索引上的数据。采用 CuK_α 辐射，R-TiO_2 用 $d=0.325$nm 的线条，$K_S^R=3.4$；A-TiO_2 用 $d=0.351$nm 的线条 $K_S^A=4.3$。通过实验测得待测样的 I_A/I_R 以后，即可利用式（5-11）直接计算出金红石的含量，因为 $K_A^R=K_S^R/K_S^A$。

物相定量分析的准确度与样品状况有绝大关系。样品的颗粒不可以太粗或太细；复合样品中各相应分布均匀并避免微晶体的择优取向等。进一步的了解可参阅专门的资料。

第三节 点阵参数的精确测定

冶金、材料、化工等领域中的许多问题，如固溶体类型的确定、固相溶解度曲线的测定、宏观应力的量度、化学热处理层的分析、过饱和固溶体分解过程的研究等，都牵涉到点阵参数的测定。但上述课题中点阵参数的变化通常都很小（约为 10^{-5}nm 数量级），因而通过各种途径以求得点阵参数的精确数值就变得十分必要。

一、误差的来源

用 X 射线法测定物质的点阵参数，是通过测定某晶面的掠射角 θ 来计算的。以立方系晶体为例

$$a=\frac{\lambda\sqrt{H^2+K^2+L^2}}{2\sin\theta} \tag{5-12}$$

上式中波长 λ 是经过精确测定的，有效数字可达 7 位，对于一般的测定工作，可以认为没有误差；干涉面指数 HKL 是整数，无所谓误差。因此，点阵参数 a 的精度主要取决于 $\sin\theta$ 的精度。θ 角的测定精度取决于仪器和方法。在衍射仪上用一般衍射图来测定，$\Delta 2\theta$ 约可达 0.02°。照相法测定的精度就低得多（如 0.1°）。然而，多年来这项工作主要采用照相法进行，对测定误差的来源也研究得较多。通常认为主要的误差有：相机的半径误差，底片的伸缩误差，试样的偏心误差以及试样的吸收误差等。当采用衍射仪测量时，尚存在仪器调整等更为复杂的误差。

当 $\Delta\theta$ 一定时，$\sin\theta$ 的变化与 θ 所在的范围有很大的关系，如图 5-3 所示。可以看出，

当 θ 接近 90°时，其变化最为缓慢。假如在各种 θ 角度下的测量精度 $\Delta\theta$ 相同，则在高 θ 角时所得的 $\sin\theta$ 值将会比在低角时的要精确得多。对布拉格公式微分，可以得出以下关系：

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta \tag{5-13}$$

式（5-13）同样说明，当 $\Delta\theta$ 一定时，采用高 θ 角的衍射线测量，面间距误差 $\Delta d/d$（对立方系物质也即点阵参数误差 $\Delta a/a$）将要减小；当 θ 趋近于 90°时，误差将会趋近于零。

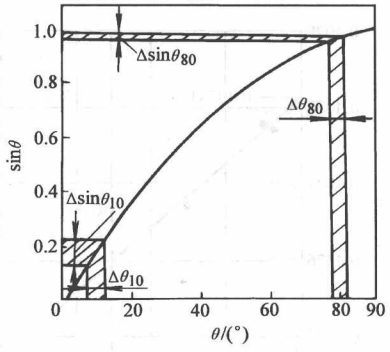


图 5-3　$\sin\theta$ 随 θ 的变化关系

从以上分析可知，应选择角度尽可能高的线条进行测量。为此，又必须使衍射晶面与 X 射线波长有很好的配合。较详细的考虑和选择，可以参考有关的专门资料。

二、图解外推法

实际能利用的衍射线，其 θ 角与 90°总是有距离的，不过可以设想通过外推法接近理想状况。例如，先测出同一物质的多根衍射线，并按每根衍射线的 θ 角计算出相应的 a 值。以 θ 为横坐标，a 为纵坐标，所给出的各个点可连接成一条光滑的曲线，将曲线延伸使之与 $\theta=90°$ 处的纵坐标相截，则截点所对应的 a 值即为精确的点阵参数值。

曲线外延难免带主观因素，故最好寻求另一个量（θ 的函数）作为横坐标，使得各点以直线的关系相连接。不过在不同的几何条件下，外推函数却是不同的。人们对上述误差进行了分析总结，得出以下结果

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

对于立方系物质可有

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = K\cos^2\theta \tag{5-14}$$

式（5-14）中 K 为常数。该式表明，当 $\cos^2\theta$ 减小时，$\Delta a/a$ 亦随之减小；当 $\cos^2\theta$ 趋近于零（即 θ 趋近于 90°）时，$\Delta a/a$ 趋近于零，即 a 趋近于其真值 a_0。由此可以引出处理方法：测量出若干条高角的衍射线，求出对应的 θ 值及 a 值，以 $\cos^2\theta$ 为横坐标，a 为纵坐标，所画出的实验点应符合直线关系。按照点的趋势，定出一条平均直线，其延线与纵坐标的交点即为精确的点阵参数 a_0。

式（5-14）在推导过程中采用了某些近似处理，它们是以背射线条（高 θ 角）为前提的。因此，$\cos^2\theta$ 外推要求全部衍射线条的 $\theta>60°$，而且至少有一根线其 θ 在 80°以上。在很多场合下，要满足这些要求是困难的，故必须寻求一种适合包含低角衍射线的直线外推函数。尼尔逊（J. B. Nelson）等用尝试法找到了外推函数 $f(\theta)=\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$，它在很广的 θ 范围内有较好的直线性。后来泰勒（A. Taylor）等又从理论上证实了这一函数。图 5-4 为根据李卜逊（H. Lipson）等所测得铝在 298°C 下的数据绘制的“a—$\cos^2\theta$”直线外推示意图；图 5-5 为采用尼尔逊等所提出的函数的图解。可以看出，当采用 $\cos^2\theta$ 为外推函数时，只有 $\theta>60°$ 的点才与直线较好地符合。

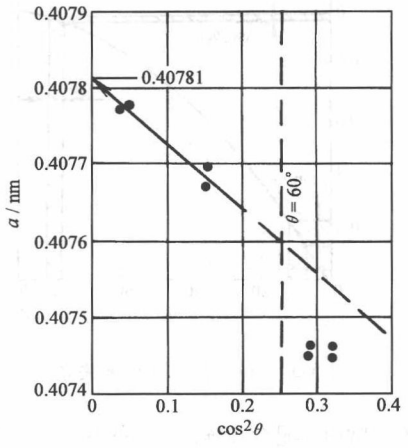


图 5-4 “a—$\cos^2\theta$”的直线外推图解（示意图）

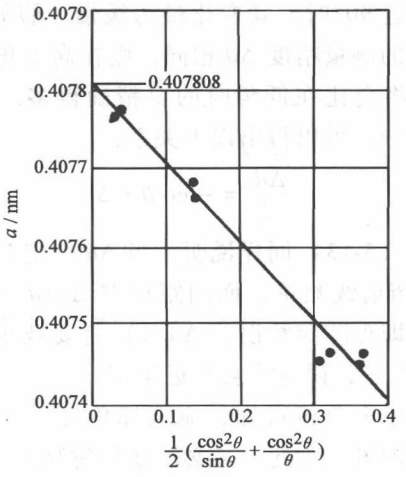


图 5-5 “$a-\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$”的直线外推图解（示意图）

三、最小二乘方法

直线图解外推仍存在不少问题。首先，要画出一条最合理的直线以表示各实验点的趋势，主观色彩较重；其次，图纸（方格纸）的刻度有欠细致精确，对更高的要求将有困难。采用最小二乘方法处理，可以克服这些缺点。

在此拟将最简单的最小二乘法原理作一最浅显的介绍。若对某物理量作 n 次等精度测量，其结果分别为 L_1，L_2，L_3，…，L_i，…，L_n。通常，人们采用其算术平均值 $L=(\sum L_i/n)$ 作为该量的“真值”。按照最小二乘法原理，L 可能并非最佳的真值。$L-L_i$ 称为残差或误差。按以下方法确定的 L 值是最理想的，即它能使各次测量误差的平方和为最小。这种方法可以将测量的偶然误差减至最小。在点阵参数测定中，除偶然误差外，尚存在系统误差，平均直线与纵坐标的截距才表示欲得的精确数值。为求出截距，可采用以下方法：

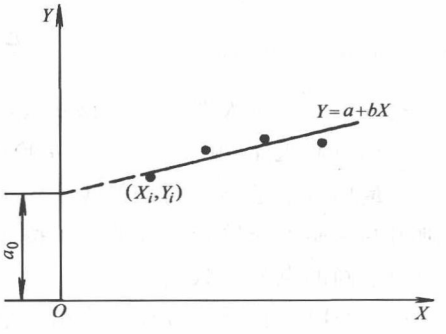


图 5-6 直线最小二乘外推

以纵坐标 Y 表示点阵参数值，横坐标 X 表示外推函数值，实验点用（X_i，Y_i）表示，直线方程为 $Y=a+bX$。式中，a 为直线的截距，b 为斜率，其示意图见图 5-6。

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

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

所有实验点误差的平方和为

$$\sum(e_i^2)=(a+bX_1-Y_1)^2+(a+bX_2-Y_2)^2+\cdots+(a+bX_i-Y_i)^2+\cdots$$

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

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

即

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

$$\sum XY = a\sum X + b\sum X^2 \tag{5-15}$$

从联立方程（5-15）式解出之 a 值即为精确的点阵参数值。

下面仍以李卜逊等所测 298°C 下的铝的数据为例计算。摄照采用 CuK_α 线，计算时所用波长 $\lambda_{K_{\alpha1}}=0.154050\text{nm}$，$\lambda_{K_{\alpha2}}=0.154434\text{nm}$。采用尼尔逊函数。表 5-1 列出了有关数据。以 $\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ 之值作为 X（θ 的单位应采用弧度），a 之值作为 Y 代入方程组（5-15）中得

$$3.260744 = 8a + 1.66299b$$

$$0.67768 = 1.66299a + 0.48476b$$

解方程得

$$a = 0.407808\text{nm}$$

表 5-1　用最小二乘方法求得铝的点阵参数精确值

HKL	辐射	θ/（°）	a/nm	$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$
331	$K_{\alpha1}$	55.486	0.407463	0.36057
	$K_{\alpha2}$	55.695	0.407459	0.35565
420	$K_{\alpha1}$	57.714	0.407463	0.31037
	$K_{\alpha2}$	57.942	0.407458	0.30550
422	$K_{\alpha1}$	67.763	0.407663	0.13791
	$K_{\alpha2}$	68.102	0.407686	0.13340
333	$K_{\alpha1}$	78.963	0.407776	0.03197
511	$K_{\alpha2}$	79.721	0.407776	0.02762

所得的 a 是当 $X=0$（$\theta=90°$）时的 Y 值。大部分的系统误差已通过外推法消除，而经最小二乘法平滑所定出的直线亦已消除了偶然误差，故 a 就是准确的点阵参数值 a_0。

尚需指出，图解法或者最小二乘法仅是一种处理方法而已，它必须以准确的测量数据作为基础。当用衍射仪测定衍射线的位置时，惯常采用的峰顶法（即以衍射峰的顶点作为衍射线的位置）已不能满足要求，而且衍射图的数据存在较多的误差因素。比较可靠的是采用三点抛物线法定峰。若要求更高，还可以采用五点或多点抛物线法测量。

四、标准样校正法

正确估计及消除误差，需要借助于数理分析，在某些场合下，误差的来源以及函数形式很难确定。但是，用简单的实验方法也可以消除误差。“标准样校正法”就是常用的一种。有一些比较稳定的物质如 Ag、Si、SiO_2 等，其点阵参数已经高一级的方法精心测定过。例如纯度为 99.999% 的 Ag 粉，$a=0.408613\text{nm}$；99.9% 的 Si 粉，$a=0.543075\text{nm}$ 等。这些物质称为标准物质，可以将它们的点阵参数值作为标准数据。

将标准物粉末掺入待测样粉末中，或者在待测块状样的表面上撒上一薄层标准物，于是

在衍射图上，就可同时出现两种物质的衍射线。标准物相的 a 已知，根据所用 λ，可算出某根衍射线的理论 θ 值。它与衍射图上所得相应的 θ 会有微小的差别，而这是未知诸误差因素的综合影响所造成的。以这一差别对待测样的数据进行校正就可得到比较准确的点阵参数。从原则上说，只有当两根线相距极近，才可以认为误差对它们的影响相同。标准样校正法实验和计算都较简单，有实际应用价值。不过所得的点阵参数的精确度将在很大程度上依赖于标准物本身数据的精度。

第四节 非晶态物质及其晶化过程的X射线衍射分析

非晶态物质主要包括氧化物玻璃、金属玻璃、非晶半导体、非晶催化剂、非晶超导体、非晶聚合物和非晶陶瓷等。它们具有优异的力学、电学、磁学、声学、光学及化学性质。例如金属玻璃有高的强度、硬度，韧性也较好；某些金属玻璃的软磁性与最好的晶质材料相当，但铁损则小得多；某些金属玻璃其耐蚀性优于不锈钢。此外氧化物玻璃、非晶高聚物也有极其优异的特殊性能。在应用方面，非晶态物质有着广阔的前景。非晶态物质的优异性能与其特殊的微观结构密切相关，因而对其结构的研究也就特别为人们所关注。用衍射方法测定非晶态物质的结构在目前还是主要的，本节将对此作一简介。近年又出现了 *EXAFS* 法（扩展 *X* 射线吸收精细结构）。

一、非晶态物质结构的主要特征

非晶态物质最主要的特征为短程有序、长程无序。非晶态物质的密度一般与同成分的晶体和液体相差不大，这说明三种状态下的原子平均距离相接近，电子运动状态一般也不会有太大的突变。事实上，非晶态金属保持金属特性，非晶态半导体和绝缘体也都保持它们各自的特性。可见，非晶态与晶态的最近邻原子间的关系是类似的，表明非晶态结构存在着短程有序。然而，非晶态的短程有序只在最近邻关系上与晶态类似，而在次近邻关系就有明显的差别。与晶体结构不同，非晶态物质不存在结构周期性，因而点阵、点阵参数等概念也就失去了意义。因此，非晶态与晶态结构的主要区别为长程无序。结构均匀、各向同性也可视作非晶态材料的特征。此外，非晶结构属亚稳状态，因其自由能总较晶态为高，故有自发向晶态转化的趋势。

二、非晶态结构的径向分布函数

晶态物质中的原子分布具有周期性，非晶态物质虽没有这种周期性，但相对于处在平均原子中心的原点来说，却是具有确定结构的。这种类型的结构可用径向分布函数（RDF）来表示。

$$RDF(r) = 4\pi r^2\rho(r) = 4\pi r^2\rho_a + \frac{2r}{\pi}\int_0^\infty S[I(s) - 1]\sin srds \tag{5-16}$$

式（5-16）是单种原子物质的径向分布函数表达式。矢量 $\boldsymbol{r}$ 表示任一原子的瞬时位置，$\rho(r)$ 是距离原点为 r 处的原子密度（单位体积内原子数），$4\pi r^2\rho(r)\,\mathrm{d}r$ 是距平均原子中心为 r 和 $r+\mathrm{d}r$ 的球壳内的平均原子数。ρ_a 为样品的平均原子密度。$\boldsymbol{S}$ 代表衍射矢量，$|\boldsymbol{S}| = (4\pi/\lambda)\sin\theta$。$I(s)$ 称为散射干涉函数，是平均每个原子的相干散射强度与单个孤立原子的相干散射强度之比值。通过实验，可以测量到样品衍射强度随 2θ 的变化 $I(2\theta)$。经扣除空白背底，修正偏振因数、吸收因数，扣除不相干散射和多次相干散射，经归一化处理，并将

各测量点 θ 换成 S 值，于是可得 $I(s)$ 的变化关系，通过式(5-16) 计算，就可得到径向分布函数。该曲线是随着 r 的增大而在 $4\pi r^2\rho_a$ 曲线附近上下振荡的。图 5-7 表示某金属玻璃的径向分布函数曲线。按照径向分布函数的定义，$4\pi r^2\rho(r)\,dr$ 是距平均原子中心 r 处的一个厚度为 dr 的球壳内的原子中心平均数，所以在 $4\pi r^2\rho(r)$ 曲线上第一峰下的面积，就是最近邻原子壳层内原子的数目，即最近邻的配位数；而第二峰和第三峰下的面积则分别等于第二和第三原子壳层内的原子数目。配位数是非晶态结构的一个重要参量，测量径向分布函数 $4\pi r^2\rho(r)\,dr$ 的一个主要目的就是测定这个参量。

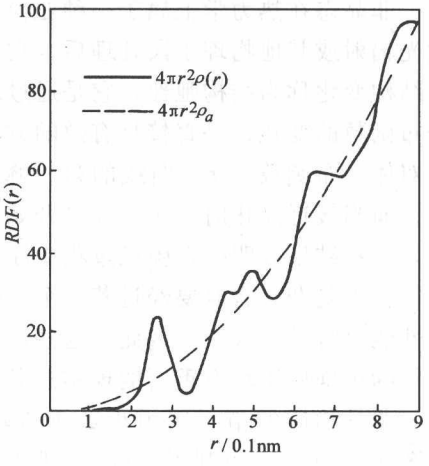


图 5-7　某金属玻璃的径向分布函数曲线

非晶态结构的另一个主要参量是各原子壳层的平均距离。这个距离可由 $\rho(r)$ 峰位求得，但通常不直接用 $\rho(r)$ 而是用无量纲的几率密度 $g(r)$（双体分布函数）来求出这些距离：

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_a} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r\rho_a}\int_0^\infty S[I(s) - 1]\sin srds \tag{5-17}$$

图 5-8 是上述金属玻璃样品的双体几率密度函数曲线。由曲线上的峰位置可确定各原子壳层到中心原子的距离。

在非晶态结构分析中也常用约化径向分布函数 $G(r)$，即

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_a] = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty S[I(s) - 1]\sin srds \tag{5-18}$$

图 5-9 是上述样品的约化径向分布函数曲线。

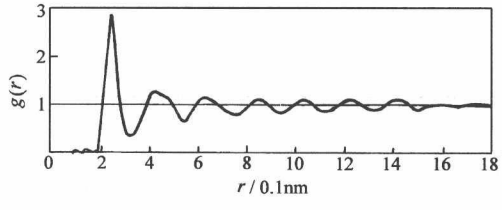


图 5-8　某金属玻璃的双体几率密度函数曲线

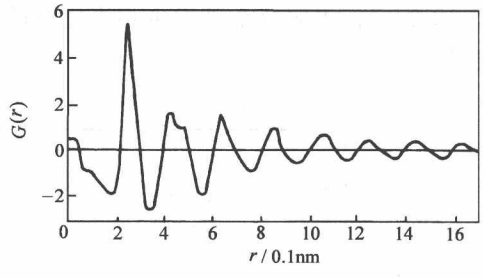


图 5-9　某金属玻璃的约化径向分布函数曲线

通过以上工作可得出有关该样品的某些信息：由 $RDF(r)$ 曲线第一峰下面积可求得最近邻配位数约为 13；$g(r)$ 曲线的峰位，表示原子分布几率极大值的地方。曲线上第一峰位为 $r_1 = 0.253\text{nm}$，近似等于金属原子间的最近距离；由 $g(r)$ 曲线可估计出样品的短程有序畴 r_s 约为 1.4nm，表明短程有序范围约 5～6 个原子距离。此外，分布函数曲线的峰宽可反映出由静态无序和热动无序所引起的原子位置不确定性。

三、非晶态物质的晶化

（一）晶化过程的分析

非晶态在热力学上属于一种亚稳态，其自由能比相应的结晶态要高。经过退火、高压、激光辐射或其他物理手段处理后，它会通过结构弛豫逐渐向结晶态过渡。发生晶化之前的细微结构变化称为结构弛豫，它是通过原子位置的变动和调整来实现的，故测量该过程中原子分布函数的变化，是直接且有效的方法。据有关报导，非晶合金随着加热保温时间的延长，其双体分布函数 $g(r)$ 曲线的第一峰逐渐变高变窄，第二峰的分裂现象逐渐缓和减小和消失，而当接近晶化时，第二峰又开始急剧变化。短程有序范围 r_s 随保温时间延长而明显增大。这些结果表明，在弛豫过程中原子排列是逐渐向有序化方向作局部调整的。晶化的过程往往相当复杂，有时要经过若干个中间阶段。随着结构的弛豫和晶化，材料的许多物理和化学性能也将随之改变。因此，这些过程的研究对了解非晶材料的稳定性、性能变化趋向以及材料的正确使用均有重要的现实意义。

非晶物质的衍射图由少数漫散峰组成，如图 5-10 所示。可利用此特征来鉴别物质属于晶态或非晶态。非晶衍射图尚可给出一些信息：与非晶衍射峰峰位相对应的是相邻分子或原子间的平均距离，其近似值可由非晶衍射的准布拉格公式给出：

$$2d\sin\theta = 1.23\lambda \qquad (5\text{-}19)$$

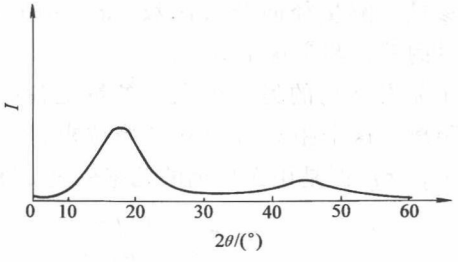


图 5-10 非晶物质的衍射图（示意图）

与非晶衍射峰的半高宽相对应的是非晶的短程有序范围 r_s，它可由谢乐公式近似给出（$L=\lambda/(\beta\cos\theta)$，式中 L 为相干散射区尺度，可看作与 r_s 相当；β 为衍射峰的半高宽，单位为弧度）。当然，要得到非晶物质结构的较准确资料，仍需借助于径向分布函数分析。

当非晶物质中出现部分晶态物质时，就会在漫散峰之上叠加上明锐的结晶峰。图 5-11 为 Ni-P 合金衍射图的低角部分，可看出全为非晶态结构。该合金经 500℃退火后的衍射图如图 5-12 所示，表明合金已发生相当完全的晶化。物相定性分析表明，此时已出现 Ni 及 Ni_3P 等多种物相。

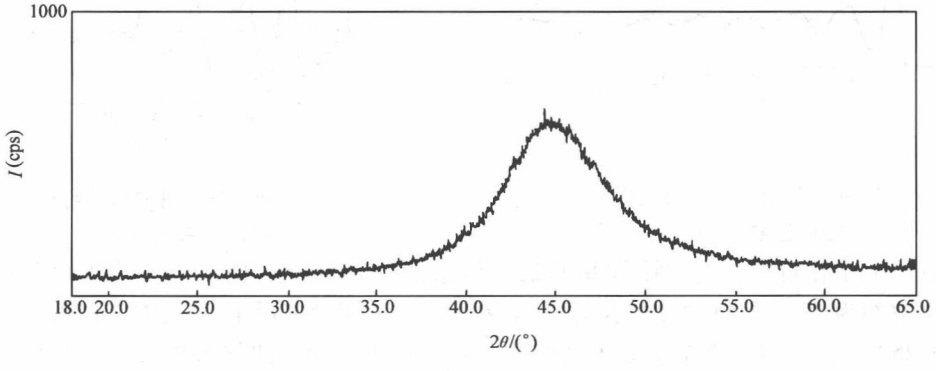


图 5-11 Ni-P 合金的 X 射线衍射图（非晶态结构）

（二）结晶度的测定

材料在晶化过程中，晶态物质的相含量会发生改变，这种变化对材料的理化性能有重要

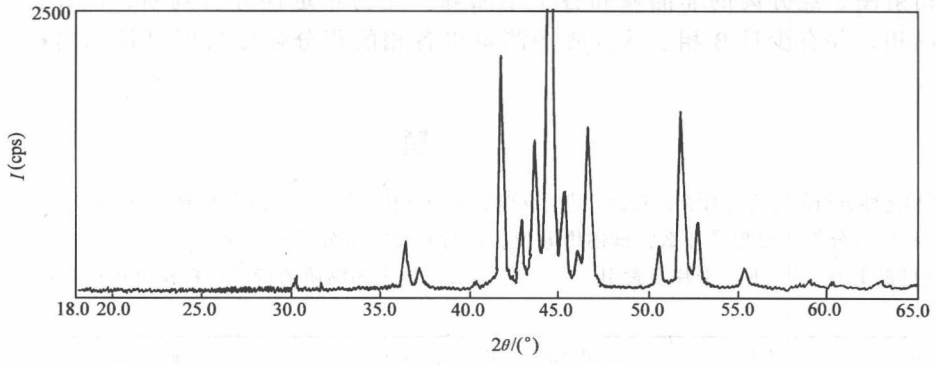


图 5-12　Ni-P 合金经 500℃退火后的衍射图（晶态加少量非晶）

影响。材料中晶相所占的质量分数用结晶度表示

$$X_c = \frac{w_c}{w_c + w_a} \tag{5-20}$$

式中，w_c 为晶相的质量分数；w_a 为非晶相的质量分数；X_c 为结晶度。

用 X 射线衍射法测定结晶度是通过测定样品中晶相与非晶相的衍射强度来实现的。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_c} = \frac{1}{1 + K\dfrac{I_a}{I_c}} \tag{5-21}$$

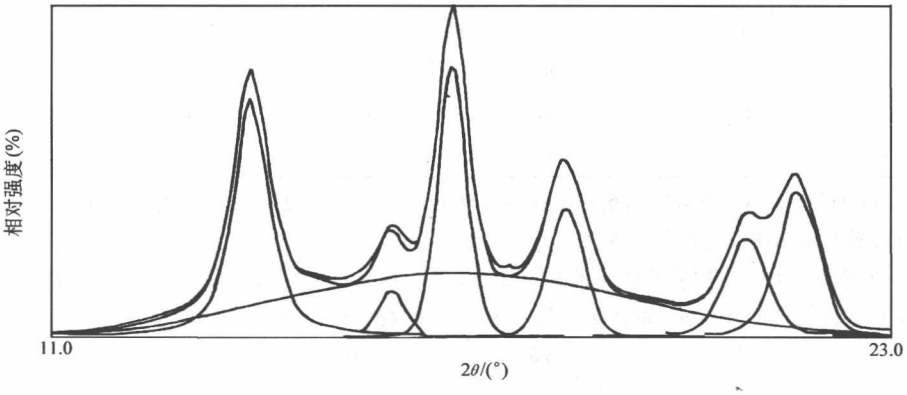


图 5-13　聚丙烯 X 射线衍射图的分峰图

式中，I_c 为晶相的衍射强度；I_a 为非晶相的衍射强度；K 是与实验条件、测量角度范围及晶态和非晶态的密度比值有关的常数，可由实验测定。

为了获得较准确的 I_c 和 I_a，通常需对衍射图进行分峰，即在测得样品主要衍射峰段之后，合理扣除背底，进行衍射强度修正，如原子散射因数、洛伦兹-偏振因数、温度因数修正等。其后假设非晶峰及各结晶峰的峰形函数，通过多次拟合，将各个重叠峰分开，再测定各个峰的积分强度。以上工作需借助于计算机。

图 5-13 为聚丙烯（PP）饮料瓶样品的 X 射线衍射图的分峰图，它给出了扣除背底后

的实测衍射图、经分离的非晶峰和各个结晶峰。经物相定性分析判断，该样品主要含 α 相和非晶相，并有少量 β 相。从分峰图测量出各相的积分强度后即可计算出样品的结晶度。

习　题

1. 物相定性分析的原理是什么？对食盐进行化学分析与物相定性分析，所得信息有何不同？

2. 物相定量分析的原理是什么？试述用 K 值法进行物相定量分析的过程。

3. 试借助 PDF（ICDD）卡片及索引，对（1）、（2）中未知物质的衍射资料作出物相鉴定。

（1）

d/0.1nm	I/I_1	d/0.1nm	I/I_1	d/0.1nm	I/I_1
3.66	50	1.46	10	1.06	10
3.17	100	1.42	50	1.01	10
2.24	80	1.31	30	0.96	10
1.91	40	1.23	10	0.85	10
1.83	30	1.12	10		
1.60	20	1.08	10		

（2）

d/0.1nm	I/I_1	d/0.1nm	I/I_1	d/0.1nm	I/I_1
2.40	50	1.26	10	0.93	10
2.09	50	1.25	20	0.85	10
2.03	100	1.20	10	0.81	20
1.75	40	1.06	20	0.80	20
1.47	30	1.02	10		

4. 在 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ 及 Fe_4O_3 混合物的衍射图样中，两相最强线的强度比 $I_{\alpha\text{-}Fe_2O_3}/I_{Fe_3O_4}=1.3$，试借助于索引上的参比强度值计算 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ 的相对含量。

5. 从一张简单立方点阵物质的德拜相上，已求出 4 根高角度线条的 θ 角（系由 $CuK_{\alpha 1}$ 线所产生）及对应的干涉指数，试用“a—$\cos^2\theta$”的图解外推法求点阵参数值至小数后五位。

HKL	532	620	443	541
	611		540	
			621	
θ/(°)	72.68	77.93	81.11	87.44

6. 从一张面心立方点阵物质的衍射图上，已求出 4 根较高角度线条的 2θ 角（系由 $CuK_{\alpha 1}$ 线所产生）及对应的干涉指数，试以尼尔逊函数为外推函数，用最小二乘法计算点阵参数至五位有效数字。

HKL	222	400	331	420
2θ/（°）	98.446	121.930	144.669	155.653

7. 非晶态物质的 X 射线衍射图样与晶态物质的有何不同？从非晶态结构的径向分布函数分析中可获得有关非晶态物质结构的哪些信息？

第六章　宏观残余应力的测定

第一节　物体内应力的产生与分类

残余应力是一种内应力，内应力是指产生应力的各种因素不复存在时（如外加载荷去除、加工完成、温度已均匀、相变过程终止等），由于形变、体积变化不均匀而存留在构件内部并自身保持平衡的应力。目前公认的内应力分类方法是1979年由德国的E. 马克劳赫提出的，他将内应力按其平衡的范围分为三类：

（1）第一类内应力（σ_{I}）　指在物体宏观体积内存在并平衡的内应力。此类应力的释放，会使物体的宏观体积或形状发生变化。第一类内应力又称“宏观应力”或“残余应力”。宏观应力的衍射效应是使衍射线位移。

（2）第二类内应力（σ_{II}）　指在数个晶粒的范围内存在并平衡的内应力，其衍射效应主要是引起线形的变化。在某些情况下，如在经受变形的双相合金中，各相处于不同的应力状态时，这种在晶粒间平衡的应力同时引起衍射线位移。

（3）第三类内应力（σ_{III}）　指在若干原子范围内存在并平衡的应力，如各种晶体缺陷（空位、间隙原子、位错等）周围的应力场。此类应力的存在使衍射强度降低。

通常把第二类和第三类应力称“微观应力”。图6-1是上述分类法的示意图。

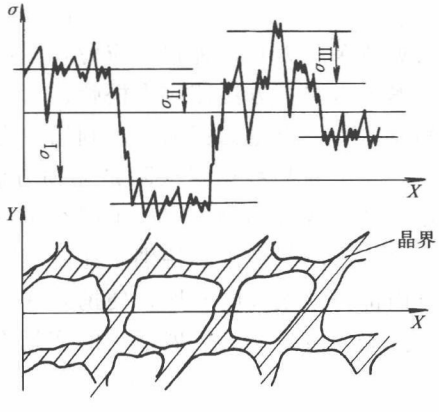


图6-1　三种内应力的示意图

图6-2是宏观残余应力产生的实例。一框架与置于其中的梁在焊接前无应力，当将梁的两端焊接在框架上后，梁受热升温，而框架基本上处于室温，梁冷却时，其收缩受框架的限制而受拉伸应力，框架两侧则受中心梁收缩的作用而被压缩，上下横梁则在弯曲应力作用之下。图6-3表明第二类应力的产生，拉伸载荷作用在多晶体材料上，晶粒A、B上的平行线表示它们的滑移面，显然，A晶粒处于易滑移方位，当载荷应力超过临界切应力时将发生塑性变形；而晶粒B仅发生弹性变形，载荷去除后，晶粒B的变形要恢复，但晶粒A只发生部分恢复，它阻碍B的弹性收缩使其处于被拉伸的状态，A本身则被压缩，这种在晶粒间相互

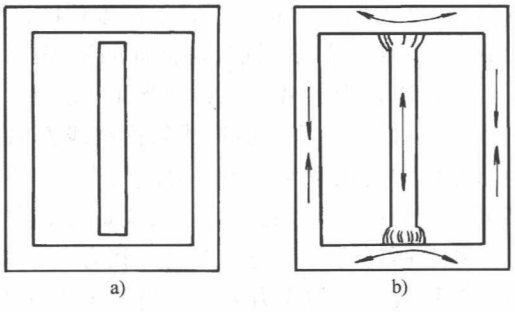


图6-2　宏观残余应力的产生

a）焊接前　b）焊接后

平衡的应力在 X 射线检测的体积内总是拉压成对地出现，且大小因晶粒间方位差不同而异，故引起衍射线的宽化。

宏观残余应力与构件的疲劳强度、耐应力腐蚀能力和尺寸稳定性等密切相关。如焊接引起的残余应力能使构件变形，在特殊介质中工作构件表面张应力会造成应力腐蚀，热处理或磨削产生的残余应力往往是量具尺寸稳定性下降的原因，这些残余应力都是要尽量避免和设法消除的；而某些情况下残余应力是有利的，如承受往复载荷的曲轴在轴颈表面有适当的压应力可提高其疲劳寿命。因此测定残余应力对控制各类加工工艺、检查表面强化或消除应力的工艺效果以及进行失效分析等都有重要意义。

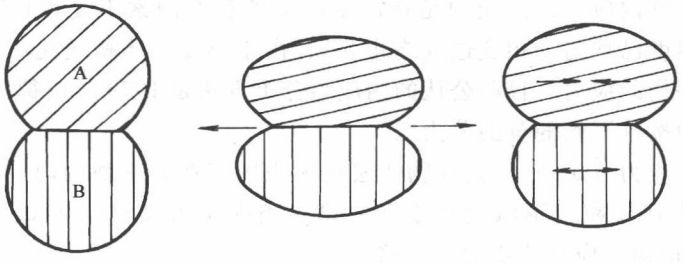


图 6-3 第二类应力的产生

宏观残余应力是一种弹性应力。测定宏观应力的方法很多，一种是应力松弛法，即用钻孔、开槽或剥层等方法使应力松弛，用电阻应变片测量变形以计算残余应力，这是一种破坏性的测试；另一类是无损法，即利用应力敏感性的方法，如超声、磁性、中子衍射、*X* 射线衍射等。其中 *X* 射线衍射法除是无损方法外，还具有快速、准确可靠和能测量小区域应力的优点，又能区分和测出三种不同类别的应力，因而受到普遍的重视。自从 1936 年格罗柯等建立了应力测定理论，特别是在使用衍射仪后，宏观应力的测定在原理研究、测量技术和设备方面都得到很大的发展，便携式 *X* 射线应力仪的出现和计算机的应用使现场和在线的应力测量成为可能，更扩展了它的实用领域。本章将介绍 *X* 射线宏观应力测定的基本原理和方法。

第二节 X 射线宏观应力测定的基本原理

X 射线衍射法通过测量弹性应变求得应力值。对理想的多晶体（晶粒细小均匀、无择优取向），在无应力的状态下，不同方位的同族晶面面间距是相等的，而当受到一定的宏观应力 σ_ϕ 时，不同晶粒的同族晶面面间距随晶面方位及应力的大小发生有规律的变化，如图 6-4 所示。可以认为，沿 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 方位的面间距 $d_{\phi\psi}$ 相对于无应力（d_0）时的变化（$d_{\phi\psi}-d_0$）$/d_0=\Delta d/d_0$，反映了由应力所造成的面法线方向上的弹性应变，即：$\varepsilon_{\phi\psi}=\Delta d/d_0$。显然，在面间距随方位的变化率与作用应力之间存在一定函数关系。因此，建立待测残余应力 σ_ϕ 与空间某方位上的应变 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 之间的关系式是解决应力测量问题的关键。

本节所讨论的是在平面应力状态（或双轴应力状态）假设下的测定。在物体的自由表面，其法线方向的应力为零，当物体内应力沿垂直于表面的方向变化梯度极小，而 X 射线的穿透深度又很浅（≈10μm 数量级）时，这种平面应力假定是合理的。为在此条件下推导应力测定公式，需建立如图 6-5 所示的坐标系。图中 *O-XYZ* 是主应力坐标系，分别代表主应

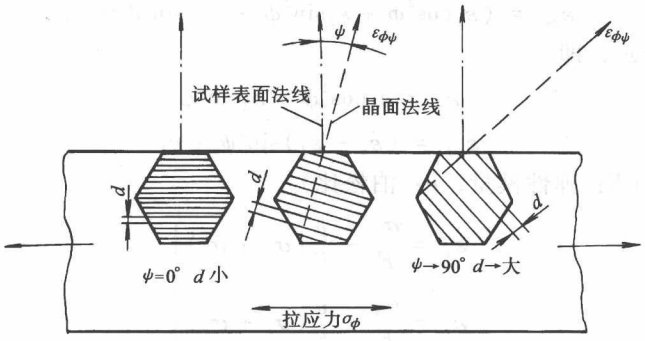


图 6-4　应力与不同方位同族晶面面间距的关系

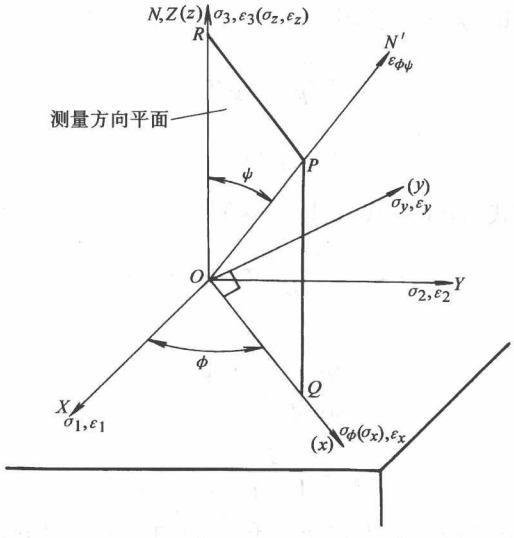


图 6-5　宏观应力测定坐标系

力（σ_1、σ_2、σ_3）和主应变（ε_1、ε_2、ε_3）的方向；*O-xyz* 是待测应力 σ_ϕ（σ_x）及与其垂直的 σ_y、σ_z 的方向，σ_z 与 σ_3 平行，且均平行于试样表面法线 *ON*；ϕ 是 σ_ϕ 与 σ_1 的夹角；*ON* 与 σ_ϕ 构成的平面称“测量方向平面”，$\varepsilon_{\phi\psi}$ 是此平面上某方向上的应变，它与 *ON* 之间的夹角为 ψ。

根据弹性力学原理，对于一个连续、均质、各向同性的物体来说，任一方向上的应变 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 可表达为

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \alpha_1^2\varepsilon_1 + \alpha_2^2\varepsilon_2 + \alpha_3^2\varepsilon_3 \tag{6-1}$$

式中 α_1、α_2、α_3 是 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 相对 *O-XYZ* 坐标系的方向余弦

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1 &= \sin\psi\cos\phi\\ \alpha_2 &= \sin\psi\sin\phi\\ \alpha_3 &= \cos\psi\end{aligned}\right\} \tag{6-2}$$

将式（6-2）代入式（6-1）得

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (\varepsilon_1\cos^2\phi + \varepsilon_2\sin^2\phi - \varepsilon_3)\sin^2\psi + \varepsilon_3 \tag{6-3}$$

当 $\psi = 90°$ 时，$\varepsilon_{\phi\psi} = \varepsilon_x$，即

$$\varepsilon_x = \varepsilon_1\cos^2\phi + \varepsilon_2\sin^2\phi$$

所以

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (\varepsilon_x - \varepsilon_3)\sin^2\psi + \varepsilon_3 \tag{6-4}$$

根据广义胡克定律（E：弹性模量，ν：泊松比）

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{\sigma_x}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_y + \sigma_z)\\ \varepsilon_y &= \frac{\sigma_y}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_z + \sigma_x)\\ \varepsilon_z &= \frac{\sigma_z}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y)\end{aligned}\right\} \tag{6-5}$$

在平面应力条件下，$\sigma_z = 0$，$\varepsilon_z = \varepsilon_3$，则

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{\sigma_x}{E} - \frac{\nu}{E}\sigma_y\\ \varepsilon_3 &= -\frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y)\end{aligned}\right\} \tag{6-6}$$

按图 6-5 所示坐标系，将式（6-6）代入式（6-4）

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_\phi\sin^2\psi + \varepsilon_3 \tag{6-7}$$

将 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 对 $\sin^2\psi$ 求导

$$\frac{\partial\varepsilon_{\phi\psi}}{\partial\sin^2\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_\phi \tag{6-8}$$

由上式得

$$\sigma_\phi = \frac{E}{1+\nu}\cdot\frac{\partial\varepsilon_{\phi\psi}}{\partial\sin^2\psi} \tag{6-9}$$

式（6-9）即为待测应力 σ_ϕ 与 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 随方位 ψ 变化之间的关系，是求测应力的基本关系式，同时表明，在一定的平面应力状态下，$\varepsilon_{\phi\psi}$ 随 $\sin^2\psi$ 呈线性关系。

为了得到用 X 射线法测定宏观应力更实用的计算公式，还需把式（6-9）中 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 转化为用衍射角表达的形式。根据布拉格方程的微分式：$\Delta d/d = -\cot\theta_0\Delta\theta$（当 $\Delta\lambda = 0$），因为可以认为 $\theta \approx \theta_0$（无应力时的衍射角），$\Delta\theta = \frac{1}{2}(2\theta_{\phi\psi} - 2\theta_0)$，则 $\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{-\cot\theta_0}{2}(2\theta_{\phi\psi} - 2\theta_0)$，将此式对 $\sin^2\psi$ 求导，得

$$\frac{\partial\varepsilon_{\phi\psi}}{\partial\sin^2\psi} = -\frac{\cot\theta_0}{2}\cdot\frac{\partial 2\theta_{\phi\psi}}{\partial\sin^2\psi} \tag{6-10}$$

将式（6-10）代入式（6-9）得

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)}\cot\theta_0\frac{\partial 2\theta_{\phi\psi}}{\partial\sin^2\psi} \tag{6-11}$$

式（6-11）表明，$2\theta_{\phi\psi}$ 随 $\sin^2\psi$ 呈线性关系（图 6-6），式中 $2\theta_{\phi\psi}$ 的单位是“弧度”，当选用“度”为单位，式（6-11）写为

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)}\cot\theta_0\frac{\pi}{180°}\frac{\Delta 2\theta_{\phi\psi}}{\Delta\sin^2\psi} \tag{6-12}$$

式（6-12）即为在平面应力状态的假定下，宏观应力测定的基本公式。令式（6-12）中

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)}\cot\theta_0 \frac{\pi}{180^\circ} \tag{6-13a}$$

$$M = \frac{\Delta 2\theta_{\phi\psi}}{\Delta \sin^2\psi} \tag{6-13b}$$

则

$$\sigma_\phi = KM \tag{6-13c}$$

K 称应力常数，它取决于被测材料的弹性性质及所选衍射面的衍射角（亦即衍射面间距及光源的波长 λ）。例如：对钢铁材料，以基体铁素体相的应力代表构件承受的残余应力，若用 CrK_α 辐射作光源（$\lambda_{K_\alpha}=0.2291\text{nm}$），取铁素体 $\{211\}$ 面测定，其应力常数 $K=-297.23\text{MPa}/(^\circ)$。晶体是各向异性的，不同 $\{hkl\}$ 面的 E、ν 有不同的数值，所以不能用机械方法测定的多晶平均弹性常数计算 K 值，而需用无残余应力试样加已知外应力的方法测算（详见第四节）。常用材料的应力测定常数见附录 J。M 为 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系直线的斜率。由于 K 值是负值，所以当 $M>0$，则应力为负，即压应力；当 $M<0$ 时，应力为正，即拉应力。若 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系失去线性，说明材料的状态偏离推导应力公式的假定条件，如在 X 射线穿透深度范围内有明显的应力梯度、非平面应力状态（三维应力状态）或材料内存在织构（择优取向）。这三种情况对 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系的影响如图 6-7 所示，在这些情况下，均需用特殊方法测算残余应力。

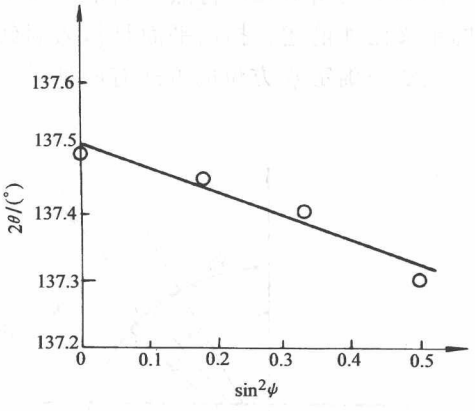


图 6-6　$2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系

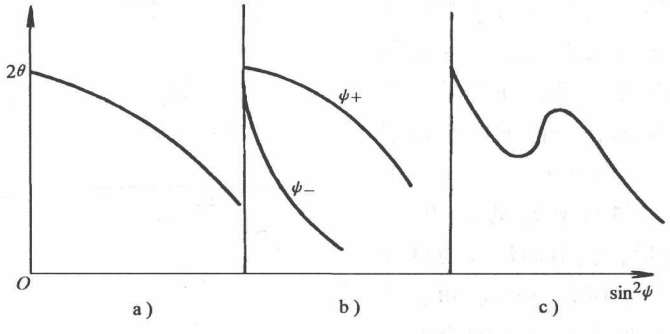


图 6-7　非线性的 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系

a）存在应力梯度　b）存在三维应力　c）存在织构

第三节　宏观应力测定方法

由式(6-12)、式（6-13）可知，欲求试样表面某确定方向上的残余应力 $\sigma_\phi = KM$，必须

在测定方向平面内测出至少两个不同 ψ 方位的衍射角 $2\theta_{\phi\psi}$，求出 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系直线的斜率 M，根据测试条件取应力常数 K，代入式（6-12），即得应力值。为此需利用一定的衍射几何条件来确定和改变衍射面的方位 ψ（ψ 为衍射面的法线，即 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 的方向与试样表面法线 ON 的夹角）。目前宏观应力多用衍射仪法测量，常选用的衍射几何方式有两种：同倾法和侧倾法。

一、同倾法

同倾法的衍射几何特点是测量方向平面和扫描平面重合，如图 6-8a 所示。测量方向平面的定义已如前述，扫描平面是指入射线、衍射面法线（ON'，$\varepsilon_{\phi\psi}$ 方向）及衍射线所在平面。此法中确定 ψ 方位的方式有两种：

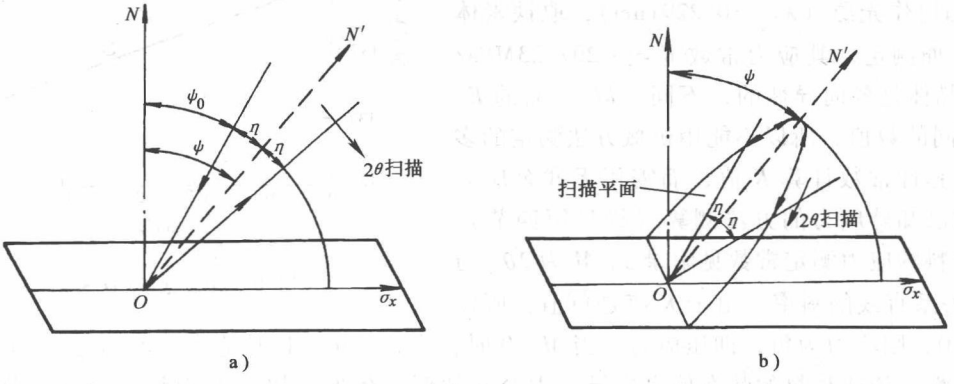


图 6-8 同倾法与侧倾法

a）同倾法 b）侧倾法

（1）固定 ψ 法 在衍射仪上对试样进行常规的对称衍射时，入射线与计数管轴线对称布置在试样表面法线两侧，计数管与试样以 2∶1 的角速度转动，在此条件下记录的衍射峰所对应的衍射晶面必平行于试样表面，即 $\psi=0°$（图 6-9a）；从 $\psi=0°$ 位置使试样绕衍射仪轴单独转动 ψ 角后，再进行 $2\theta/\theta$ 扫描测量，衍射面法线与试样表面法线的夹角就等于所转过的 ψ 角，见图 6-9b。这种通过衍射几何条件的设置直接确定和改变衍射面 ψ 方位的方法称固定 ψ 法。

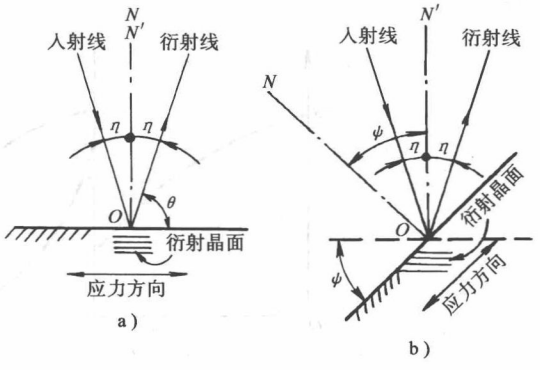


图 6-9 固定 ψ 法

a）$\psi=0°$ b）$\psi=45°$

固定 ψ 法适用于尺寸较小的试样在衍射仪上测定宏观残余应力。衍射仪的光源在垂直于衍射仪轴的方向上有一定发散度，在对称衍射的条件下，可视为聚焦形式。然而当进行 $\psi\neq0°$ 的测试时，该几何布置偏离了衍射仪聚焦条件，使衍射线宽化和不对称，影响衍射角的测量精度。为减少这种散焦的影响，可采取如下措施：

1）采用小的发散狭缝。

2）采用平行光束法，即换用金属片与衍射仪轴平行的索拉狭缝，得到平行的入射光束，消除散焦的影响。

（2）固定 ψ_0 法　在工程实践中往往要测量机械零件或大型构件上的残余应力，它们形状复杂，体积庞大，不可能放在衍射仪上检测，固定 ψ_0 法就是为适用于这种情况的应力测定而建立的。此法的特点是待测工件不动，专用仪器的 X 光管、测角器组件用立柱、横梁或支架安置在工件待测部位近旁，通过改变 X 射线的入射方向获得不同的 ψ 方位，ψ_0 即入射线与试件表面法线的夹角。在一定的入射方向下，计数管单独扫描，按图 6-10 所示的几何条件可由 ψ_0 及测得的衍射角 θ 计算 ψ：$\psi=\psi_0+(90°-\theta)$。由固定 ψ_0 法的扫描特点可以看出，用此法获得的衍射峰是由一些方位稍有差异的晶面所得，不及用固定 ψ 法测得的衍射峰有严格明确的物理意义，因而影响了它的测量精度，但不影响它在工程技术上的实用价值。

无论固定 ψ 法或固定 ψ_0 法，选取晶面方位角的方式都有如下两种：

（1）0°-45°法（两点法）　ψ 或 ψ_0 选取 0°和 45°（或两个其他适当的角度）进行测定。由两个数据点求得 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系直线的斜率 M。此法适用于已确认 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系有良好线性或测量精度要求不高的情况下。为减少偶然误差，可在每个方位上测量二次（或更多）取平均值。在固定 ψ 的 0°-45°法中，$\Delta\sin^2\psi=\sin^2 45°-\sin^2 0°=0.5$，则应力计算的公式化简为：$\sigma_\psi=2K\Delta 2\theta_{\phi\psi}$。

（2）$\sin^2\psi$ 法　$2\theta_{\phi\psi}$ 测量中必然存在偶然误差，故用两点法会影响应力测量精度，为此可取几个 ψ 方位进行测量（一般 $n\geqslant 4$），然后用最小二乘法求出 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系直线的最佳斜率 M，根据式（6-13b）得 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2\psi$ 关系的直线方程：

$$2\theta_{\phi\psi i}=2\theta_{\psi=0}+M\sin^2\psi_i \tag{6-14}$$

设 ψ_i 方位衍射角的实测值为 $2\theta_{\phi\psi}'_i$，它与直线上的理想值之差为 v_i，即 $v_i=2\theta_{\phi\psi}'_i-2\theta_{\psi=0}-M\sin^2\psi_i$，如图 6-11 所示。根据最小二乘法的原则，最佳直线方程中的常数项 $2\theta_{\psi=0}$ 及 M 应满足 $\sum_{i=1}^{n}v_i^2=$ 最小值，为此需解联立方程

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\sum_{i=1}^{n}v_i^2}{\partial 2\theta_{\psi=0}}=-2\sum_{i=1}^{n}(2\theta_{\phi\psi}'_i-2\theta_{\psi=0}-M\sin^2\psi_i)=0\\[2ex]\dfrac{\partial v_i^2}{\partial M}=-2\sum_{i=1}^{n}(2\theta_{\phi\psi}'_i-2\theta_{\psi=0}-M\sin^2\psi_i)\sin^2\psi_i=0\end{cases} \tag{6-15}$$

即

$$\begin{cases}n2\theta_{\psi=0}+M\sum_{i=1}^{n}\sin^2\psi_i=\sum_{i=1}^{n}2\theta_{\phi\psi}'_i\\[2ex]2\theta_{\psi=0}\sum_{i=1}^{n}\sin^2\psi_i+M\sum_{i=1}^{n}\sin^4\psi_i=\sum_{i=1}^{n}(2\theta_{\phi\psi}'_i\sin^2\psi_i)\end{cases} \tag{6-16}$$

解方程组（6-16），得到斜率 M

$$M=\frac{n\sum_{i=1}^{n}(2\theta_{\phi\psi}'_i\sin^2\psi_i)-\sum_{i=1}^{n}\sin^2\psi_i\sum_{i=1}^{n}2\theta_{\phi\psi}'_i}{n\sum_{i=1}^{n}\sin^4\psi_i-(\sum_{i=1}^{n}\sin^2\psi_i)^2} \tag{6-17}$$

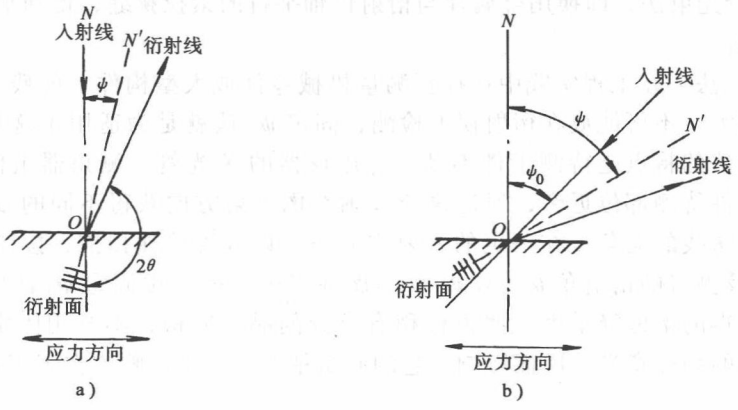


图 6-10 固定 ψ_0 法

a) $\psi_0=0°$ b) $\psi_0=45°$

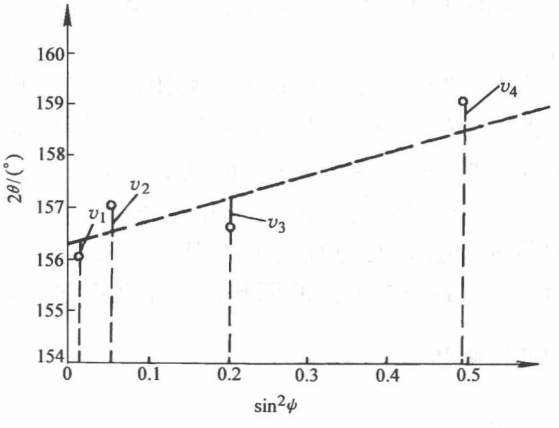


图 6-11 $\sin^2\psi$ 法

$\sin^2\psi$ 法中 ψ_i 或 ψ_{0i}过去一般取 0°、15°、30°、45°，但这种取法其 $\sin^2\psi$ 的分布不均匀，现在固定 ψ 法中 ψ_i 常取 0°、25°、35°、45°；固定 ψ_0 法可按 θ_0 估算合适的 ψ_{0i}取法。在用计算机处理数据时，还可取更多的测点以提高 M 的精确度。

二、侧倾法

由式（6-13）可以看出，在残余应力值和应力常数 K 一定的情况下，斜率 M 的精度取决于 $\Delta\sin^2\psi$，也就是测量的晶面方位 ψ 差越大，$\Delta 2\theta_{\phi\psi}$的相对误差越小。在同倾法中，$\psi$ 或 ψ_0 的变化受 θ 角的制约；在固定 ψ 法中，ψ 的变化范围是 0° ~ θ（见图 6-9）；固定 ψ_0 法的 ψ_0 变化范围是 0° ~ $(2\theta-90°)$（见图 6-10）。

由于测定衍射峰的全形需一定的扫描范围（决定于峰宽），且计数管不可能接收与试样

表面平行的衍射线，故实际允许的变化范围还要小些。当待测件形状复杂，如需测定图 6-12 中转角处的切向应力时，方位角的变化还受到工件形状的限制，以致无法用同倾法测量应力。为此侧倾法应运而生。

侧倾法的特点是测量方向平面与扫描平面垂直，图 6-8 表示它与同倾法的对比。侧倾法中，计数管在垂直于测量方向平面的平面上扫描，ψ 的变化不受衍射角大小的限制而只决定于待测试件的形状空间，对平表面试件，其 ψ 的变化范围理论上可近 90°。显然，侧倾法的确定 ψ 方位的方式属固定 ψ 法，选取方位角的方式亦可为两点法及 $\sin^2\psi$ 法，其应力计算公式与同倾法完全相同。

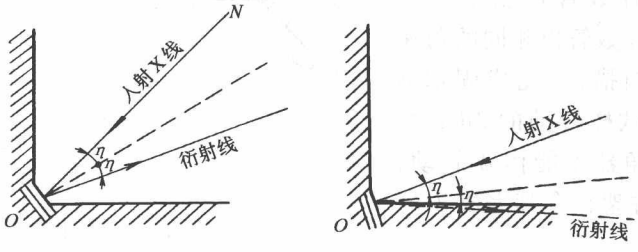


图 6-12　工件转角处的应力测定

表 6-1 列出一组侧倾法的 $\sin^2\psi$ 法测定碳/铝复合丝覆铝层轴向应力的数据，光源为 CuK_α 辐射，测定铝的 {422} 面。

表 6-1　$\sin^2\psi$ 法应力测定数据（侧倾法）

No.	ψ/(°)	$\sin^2\psi$	2θ/(°)	$2\theta\cdot\sin^2\psi$/(°)	$\sin^4\psi$
1	0	0	137.49	0	0
2	25	0.1786	137.45	24.5486	0.0319
3	35	0.3290	137.40	45.2046	0.1082
4	45	0.5	137.30	68.65	0.25
Σ		1.0076	549.64	138.4032	0.3901

将表列数据代入式（6-17），得

$$M=\frac{n\sum_{i=1}^{n}(2\theta_{\phi\psi'i}\cdot\sin^2\psi_i)-\sum_{i=1}^{n}2\theta_{\phi\psi'i}\cdot\sum_{i=1}^{n}\sin^2\psi_i}{n\sum_{i=1}^{n}\sin^4\psi_i-(\sum_{i=1}^{n}\sin^2\psi_i)^2}\quad（式中\ n=4）$$

$$=\frac{4\times138.4032-549.64\times1.0076}{4\times0.3901-1.0076^2}=-0.3752°$$

将 M 代入式（6-13c）得残余应力值

$$\sigma_\phi=KM=65.22\text{MPa}$$

式中 $K=-173.85\text{MPa}/(°)$

若在具有水平测角器的衍射仪上用侧倾法，则需有可绕水平轴转动的试样架，以完成 ψ 转动（见图 6-13）。在一定的 ψ 倾角下，计数管与试样架（置于衍射仪轴上）作 $2\theta/\theta$ 扫描，

以测定衍射角。由于侧倾法具有可测量复杂形状工件的表面残余应力，可利用较低角度衍射线进行应力测定（在高角度区无强衍射的情况下）以及测量精度高（属固定 ψ 法）等优点。在专用的 X 射线应力仪上对大型、复杂的工程零件或构件实现侧倾法测定的设备也在发展之中。较理想的设备是，仪器的测角头（安装 X 射线管及计数管）能作 ψ 倾转，且 X 射线管与计数管以相同的角速度反向转动（θ/θ 扫描），完成固定 ψ 法的测量，代替需试样转动的 $2\theta/\theta$ 扫描。若应力仪的侧角器不能作 ψ 转动，也可制造专用的工件架，令其完成 ψ 的转动。

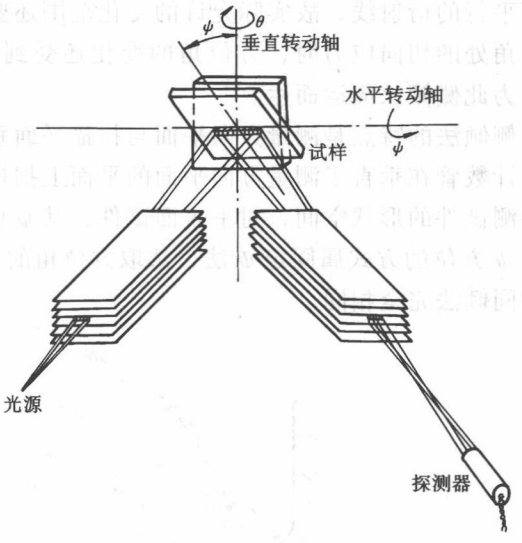


图 6-13　侧倾装置示意图

第四节　X 射线宏观应力测定中的一些问题

一、定峰法

宏观应力是根据不同取向晶面的衍射峰位的相对变化测定的。相邻 ψ 的 2θ 变化可能在 0.1°甚至 0.01°的数量级，因而峰位的准确测定决定了应力测量的精度。通常用于宏观应力测量的定峰法有半高宽法和抛物线拟合法。

（一）半高宽法

图 6-14 是半高宽法定峰的示意图。当 $K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$ 峰不分离时，首先作峰两侧背底连线，过峰顶作平行于背底的切线，作与上两线等距的平行线交衍射峰轮廓线于 MN 两点，MN 中点 O 的横坐标即峰位（图 6-14a）；若 $K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$ 线分离，可由 $K_{\alpha1}$ 衍射线定峰，为避免 $K_{\alpha2}$ 峰的影响，取距峰顶 1/8 高处的线宽中点定峰（图 6-14b）。半高宽法和 1/8 高宽法适用于峰形较为明锐的情况下。

（二）抛物线法

当峰形较为漫散时，用半高宽法容易引起较大误差，则可用抛物线法定峰，即将峰顶部位假定为抛物线形，用测量的强度数据拟合抛物线，求其最大值 I_P 对应的衍射角 $2\theta_P$ 为峰位。

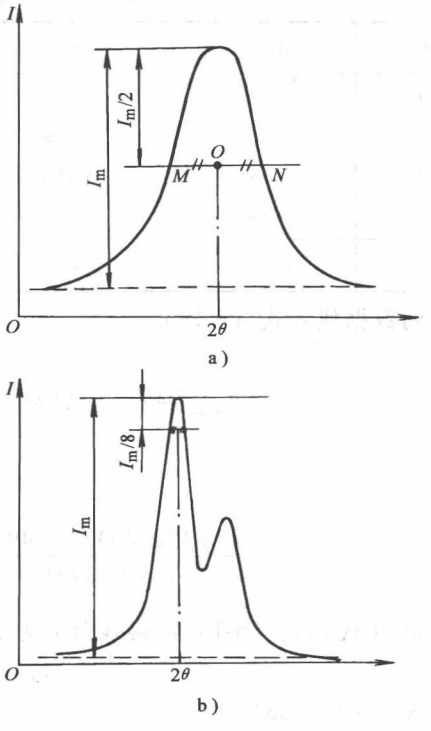


图 6-14　半高宽及 1/8 高宽法定峰
a）半高宽法　b）1/8 高宽法

设抛物线方程为

$$I = a_0 + a_1 \cdot 2\theta + a_2 \cdot (2\theta)^2 \tag{6-18}$$

式中，I 为对应 2θ 的衍射强度；a_0、a_1、a_2 为常数。对应于最大强度 I_P 的衍射角 $2\theta_P$ 应满足：$dI/d(2\theta) = 0$，即 $a_1 + 2a_2 \cdot 2\theta_P = 0$，所以

$$2\theta_P = -\frac{a_1}{2a_2} \tag{6-19}$$

根据测定的数据求出 a_1、a_2，代入式（6-19）就可求得峰位 $2\theta_P$。

1. 三点抛物线法

三点抛物线法是一种较为简单的方法。在衍射峰顶部大于 85% 最大强度处取三个测点，设其在同一抛物线上（图 6-15a），将所测数据代入式(6-18）得

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= a_0 + a_1 \cdot 2\theta_1 + a_2 \cdot (2\theta_1)^2 \\ I_2 &= a_0 + a_1 \cdot 2\theta_2 + a_2 \cdot (2\theta_2)^2 \\ I_3 &= a_0 + a_1 \cdot 2\theta_3 + a_2 \cdot (2\theta_3)^2 \end{aligned}\right\} \tag{6-20}$$

设 $I_2 - I_1 = A$，$I_3 - I_2 = B$，$2\theta_3 - 2\theta_2 = 2\theta_2 - 2\theta_1 = \Delta 2\theta$，将解方程组（6-20）所得 a_1、a_2 代入式（6-19）求 $2\theta_P$ 为

$$2\theta_P = 2\theta_1 + \frac{\Delta 2\theta}{2}\frac{3A + B}{A + B} \tag{6-21}$$

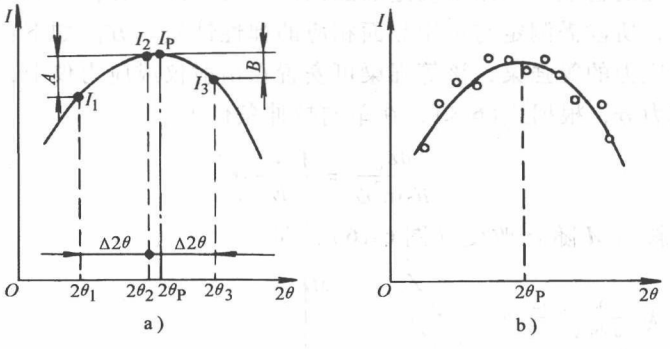


图 6-15　抛物线法定峰

a）三点抛物线法　b）抛物线拟合法

2. 抛物线拟合法

强度测量中的误差不可避免，为提高定峰的精度，可取多测点（测点数 $n \geqslant 5$），用曲线拟合法求出最佳抛物线的极值而定峰位（图 6-15b）。设在测点 $2\theta_i$ 处的强度最佳值为 I_i，则 $I_i = a_0 + a_1 \cdot 2\theta_i + a_2 \cdot (2\theta_i)^2$，若实测的强度值为 I_i'，各测点实测值与最佳值之差 v_i 的平方和为

$$\sum_{i=1}^{n} v_i^2 = \sum_{i=1}^{n} [I_i' - a_0 - a_1 \cdot 2\theta_i - a_2 \cdot (2\theta_i)^2]$$

按最小二乘法的原则

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\sum v_i^2}{\partial a_0} &= \sum_{i=1}^{n}\{-2[I_i' - a_0 - a_1\cdot 2\theta_i - a_2\cdot(2\theta_i)^2]\} = 0\\ \frac{\partial\sum v_i^2}{\partial a_1} &= \sum_{i=1}^{n}\{-2[I_i' - a_0 - a_1\cdot 2\theta_i - a_2\cdot(2\theta_i)^2](2\theta_i)\} = 0\\ \frac{\partial\sum v_i^2}{\partial a_2} &= \sum_{i=1}^{n}\{-2[I_i' - a_0 - a_1\cdot 2\theta_i - a_2\cdot(2\theta_i)^2](2\theta_i)^2\} = 0\end{aligned}\right\} \tag{6-22}$$

解式（6-22）得出 a_1、a_2，代入式（6-19），求得峰位 $2\theta_P$。抛物线拟合法的测点多，计算量大，一般都用计算机编程计算。

在用抛物线法定峰时，必须用长时间的定时计数或大计数的定数计时以获取准确的强度值，且强度还需按下式进行修正

$$\left.\begin{aligned}I' &= \frac{I''}{L_P A} \quad \text{同倾法}\\ I' &= \frac{I''}{L_P} \quad \text{侧倾法}\end{aligned}\right\} \tag{6-23}$$

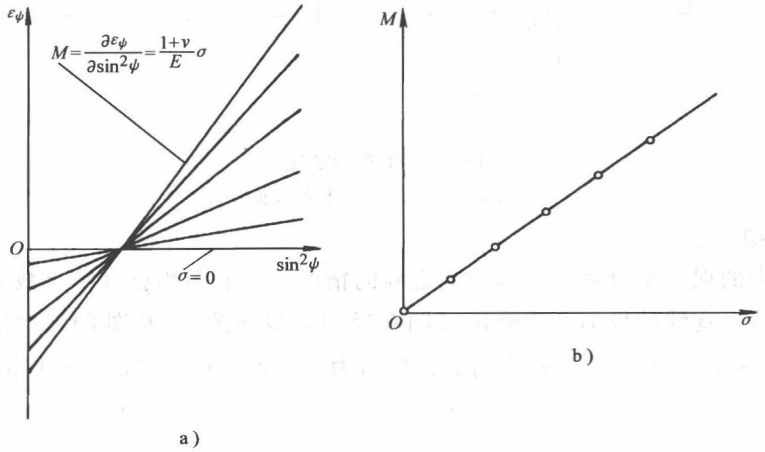
式中，I''为实测值；L_P 为角度因子，$L_P = \dfrac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$；$A$ 为吸收因子，$A = 1 - \tan\psi\cdot\cos\theta$；$I'$ 为修正后的测量值。

二、应力常数 K 的确定

晶体是各向异性的物质，当用某确定的晶面的应变来测算弹性应力时，不应采用宏观机械弹性常数来计算，所以需测定与选用晶面相应的弹性性质。方法如下：取与被测材料相同的板材制成无残余应力的等强梁，该等强梁可安置在衍射仪或应力仪上，并被施加已知的可改变的单向拉伸应力 σ，根据式(6-8)，在单向拉伸条件下

$$\frac{\partial\varepsilon_\psi}{\partial\sin^2\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma \tag{6-24}$$

ε_ψ 随 $\sin^2\psi$ 变化的斜率 M 随 σ 改变（图 6-16），即



a）　　b）

图 6-16　X 射线弹性常数的测定

a）不同应力下的 ε_ψ-$\sin^2\psi$ 关系　b）M-σ 的关系

$$M = \frac{1+\nu}{E}\sigma \tag{6-25}$$

将式(6-25)对 σ 求导

$$\frac{\partial M}{\partial \sigma} = \frac{1+\nu}{E} \tag{6-26}$$

在等强梁上施加不同的载荷应力（在弹性变形范围内），用 X 射线在测量方向平面内测定不同 ψ 方位上的应变，代入式（6-24）、式（6-25）、式（6-26），就可算出 X 射线弹性常数 $\frac{S_2}{2} = \frac{1+\nu}{E}$。

由上式实验还可分别求出弹性模量 E 和泊松比 ν。根据式(6-7)

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

单向拉伸时：

$$\varepsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E}\sigma\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}\sigma \tag{6-27}$$

当 $\psi = 0$ 时：

$$\varepsilon_{\psi=0} = -\frac{\nu}{E}\sigma \tag{6-28}$$

可见 $\varepsilon_{\psi=0}$ 与 σ 呈线性关系（图 6-17），此直线的斜率 $S_1 = -\nu/E$

$$\frac{\partial \varepsilon_{\psi=0}}{\partial \sigma} = -\frac{\nu}{E} = S_1 \tag{6-29}$$

将式（6-26）、式（6-29）联立，就可分别求得 E 和 ν。一般称 S_1 和 $S_2/2$ 为 X 射线弹性常数，它对应于确定材料的某 $\{hkl\}$ 晶面族。再根据采用的 X 射线光源的波长和晶面间距得到无应力的衍射角 θ_0，就可计算应力常数 K。

三、影响宏观应力测量精度的因素

（一）衍射面的选定

为了准确地测定应力，必须选择尽可能高的衍射角。由应力常数 K 的表达式可见，衍射角越大，K 的绝对值越小，在相同应力条件下，不同 ψ 方位的衍射角差值就越大，由衍射角测量不准引起的应力误差则减小。所以在宏观应力测定中衍射面和光源阳极靶的选用原则是在高角区有强的衍射线。常规的 X 射线应力仪的测角器 2θ 角度范围是 143°～163°，或 110°～170°。在同倾法测量时，衍射角大还可扩大 ψ 的变化范围。

（二）试样状态的影响

试样表面状态对应力测定有很大的影响。待测表面应无油污、氧化皮和粗糙的加工痕迹。除非旨在测量表面涂层或加工影响层的应力，待测面都应用化学或电解抛光去除加工影响层得到光洁表面。粗糙表面的凸出处有应力释放，使所测应力值不准。

在测量实际工件的残余应力时，常常遇到测试部位是曲面的问题，如图 6-18 所示。当一束宽度为 b 的平行光束照射到待测表面，在曲面的不同位置 ψ_0 处，ψ 连续地变化，测得的衍射线是不同方位晶面衍射强度的叠加，因而计算应力时，应取 $\sin^2\psi$ 的平均值 $\overline{\sin^2\psi}$，求算 $\overline{\sin^2\psi}$ 的积分范围决定于 b 与曲面的曲率半径之比 b/r。由图 6-18 的几何关系看出，ψ 的变化范围是 $(\psi-\delta)$ ～ $(\psi+\delta)$，ψ 的偏离角 δ 由下式给出：$\sin\delta = b/(2r\cos\psi_0)$，在不考虑吸收的情况下，$\overline{\sin^2\psi}$ 可按下式计算

$$\overline{\sin^2\psi} = \int_{\psi_0-\delta}^{\psi_0+\delta} \frac{\sin^2\psi}{2\delta} d\psi = \frac{1}{2} - \frac{1}{4\delta}\cos 2\psi_0 \sin 2\delta \tag{6-30}$$

为减小测量表面曲率的影响，应选用尽量狭窄的光束。试样内部显微组织也是不可忽视的因素。当试样晶粒粗大，参加衍射的晶粒数太少，使衍射强度和线形不稳定，不能得到稳定可靠的峰位，为提高测量精度，通常采用的方法是使入射线摆动，摆动角 ±(1°~3°)，以增加参加衍射的晶粒数。

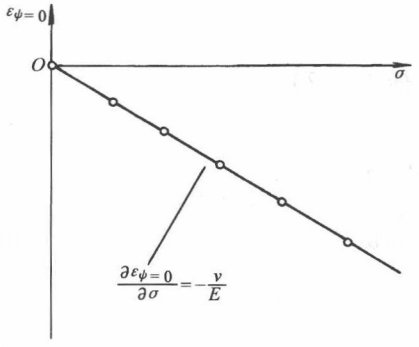


图 6-17 $\varepsilon_{\psi=0}-\sigma$ 直线

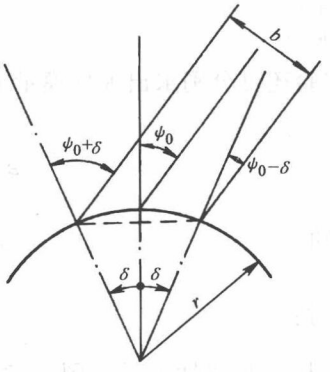


图 6-18 试样表面曲率的影响

习 题

1. 在一块冷轧钢板中可能存在哪几种内应力？它的衍射谱有什么特点？按本章介绍的方法可测出哪一类应力？

2. 一无残余内应力的丝状试样，在受到轴向拉伸载荷的情况下，从垂直丝轴的方向用单色 X 射线照射，其透射针孔相上的衍射环有何特点？

3. X 射线应力仪的测角器 2θ 扫描范围 143°~163°，在没有“应力测定数据表”的情况下，应如何为待测应力的试件选择合适的 X 光管和衍射面指数（以 Cu 材试件为例说明之）。

4. 在水平测角器的衍射仪上安装一侧倾附件，用侧倾法测定轧制板材的宏观残余应力，当测量轧向和横向应力时，试样应如何放置？

5. 用侧倾法测量试样的残余应力，当 $\psi=0°$ 时和 $\psi=45°$ 时，其 X 射线的穿透深度有何变化？

第七章　多晶体织构的测定

理想多晶体中各晶粒的取向分布是无规律的，故在宏观上表现出“各向同性”。而实际的多晶体材料往往存在有与其制备及加工成形过程有关的择优取向，即各晶粒的取向朝一个或几个特定方位偏聚的现象，这种组织状态称为织构。如材料经拉拔、轧制、挤压、旋压等压力加工后，由于塑性变形中晶粒方位转动、变形而形成形变织构；退火后又产生不同于冷加工状态的退火织构(或再结晶织构)：铸造材料具有某些晶向垂直于模壁的组织特点，电镀、真空蒸镀、溅射等方法制备的薄膜材料也表现出特殊的择优取向。不仅金属，在陶瓷、天然岩石、天然和人造纤维材料中都存在织构，所以说择优取向在多晶材料中几乎是无所不在的，要想制造完全无序取向的多晶倒是件困难的事。织构使多晶体的物理、力学、化学性能发生各向异性，这种性质有时是有害的，如冷轧钢板的择优取向，使用它制成的冲压件出现“制耳”和厚度不匀以致折皱的疵病；而有时又是有益的，如冷轧硅钢片经适当退火得到的“高斯织构”有利于减小磁损，织构还可以作为一些材料的强化方法加以利用。因而测定织构并给它一定的指标是材料研究的一个重要方面，多年来 X 射线衍射是揭示材料织构特征的主要方法。近年来背散射电子衍射(EBSD)法在织构测定上亦得到广泛应用。

本章介绍织构的分类以及其表达和测定的方法。因要涉及晶体空间方位关系的表示，需先介绍一种特殊的投影方法——极射赤面投影法。

第一节　极射赤面投影法

为了在平面上表达三维晶体中晶面、晶向的方位以及它们之间的角度关系，目前最常用的方法是极射赤面投影法。

一、极射赤面投影法的特点

不同于工程上常用的三视图投影法，极射赤面投影法(图 7-1)有如下特点：

1）被投影的晶体置于一参考球的球心 O'，并假定晶体的所有晶向、晶面都通过该球心。

2）投影线为射线，取参考球面上一点 B 为投射点，投影面是垂直于通过 B 点的参考球直径的任一平面，图中取与参考球相切的平面。过参考球心 O' 且平行于投影面的平面与球 O' 相交成一大圆($N'E'S'W'$)，连接 B 点与大圆上各点的直线与投影面交点所构成的圆称基圆(圆 O，即大圆的投影)，晶体的所有投影点都在此投影基圆内。

3）晶面与晶向的投影用下述方法获得：取晶向(若求晶面投影则取其法线)延长与参考球相交，交点称露出点，如图 7-1 中之 P'，从投影点 B 出发到 P' 点作投射线，此射线与投影面的交点即晶向或晶面投影点，亦称极点，如图 7-1 中 P 点。若露出点在右半球面上，则其极点将投射到基圆之外，此时可将投射点移到左半球 BO 直径另一端，投影面也相应易位，再行投影，所得极点用与前者不同的符号标注。另外，一个平面还可用它的延伸面与参

考球相交的迹径来代表，这个迹径是个大圆，显然它的投影是以基圆直径为弦的大圆弧。顺便指出，若平面不通过参考球心则与参考球相交成小圆，投影亦为一小圆。

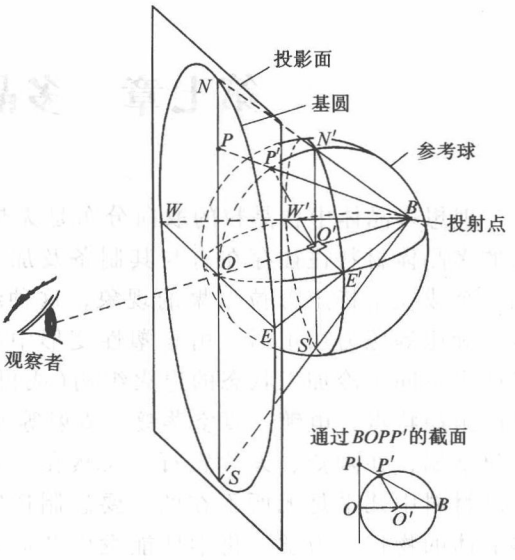


图 7-1 极射赤面投影法

二、乌氏网

为确定极射赤面投影图上极点的位置以及测量极点间的夹角关系，需为其建立一个坐标网，这就是乌氏网。乌氏网就像地球的经纬线，由刻划在参考球上的网格投影而来（图 7-2a）。取参考球一直径 NS 为南北极，通过球心 O' 并垂直于 NS 的大圆为赤道，平行于赤道大圆的一系列等角距离的平面与参考球相交形成纬线，通过 NS 轴的等角距离平面形成经线。若以赤道平面上一点为投射点，投影面平行于 NS 轴，就得到如图 7-2b 所示的乌氏网；若以 N 或 S 为投射点，而投影面平行于赤道平面，则得如图 7-2c 所示的极网。乌氏网和极网的基圆直径可做成任意尺寸，其网格的角间距多为 2°。

乌氏网是确定晶体方位和测量晶向晶面间夹角的工具，在应用中要注意一些基本原则和方法。

1）被测量的晶体投影图的基圆直径应与乌氏网相同，投影图画在透明纸上，将其与乌氏网叠放并中心重合。

2）某极点 M 的位置可用它的经度（β）和纬度（α）表示（图 7-2a）。

二极点间夹角的测定：转动投影图，使二极点处于同一经线大圆（包括基圆）或赤道上，二点间纬度差或赤道上经度差即为极点间夹角，如图 7-3 所示。

3）求与已知极点成等夹角点的轨迹（图 7-4）：转动投影图使已知极点 P 位于乌氏网的赤道线 WE 上，在 P 点两侧求出二等角距离点 Q、R、$\hat{PQ}=\hat{PR}=$ 某确定角度（如 30°），以 QR 为直径

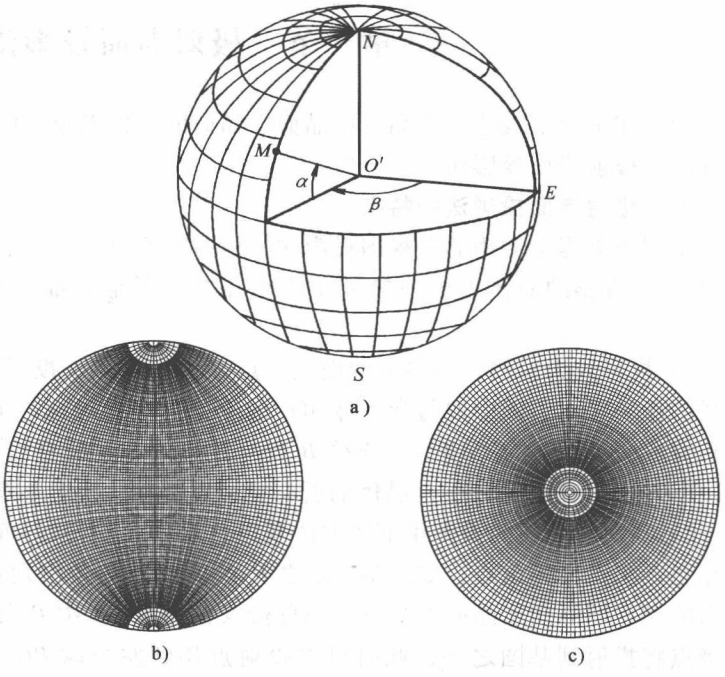


图 7-2 参考球上的 a）网格 b）乌氏网和 c）极网

作圆(圆心 P')，此小圆即为与 P 点成30°角的点的轨迹。若夹角较大(50°)，使 Q、R 中之一点落于基圆之外，则可过 P 点作一经线大圆，在 P 点二侧的大圆上求出与其夹角为50°的二点 M、T，将其与赤道上的一点共三点求圆 P''，此圆即为欲求的轨迹。若夹角为90°，则过赤道上与 P 点相距90°的点 F 的经线大圆 NFS 即为此轨迹。NFS 还可视为一平面的迹线，P 点即为其法线的投影点(图7-4)。

4) 极点的转动：通过在乌氏网上的运作，可将极点绕确定轴转动到新的位置。

转动轴垂直于投影面：轴的投影即为基圆圆心，只需将极点 P 在它所在的圆周上向指定方向转过预定的角度 ψ 到达 P'即可(图7-5)。

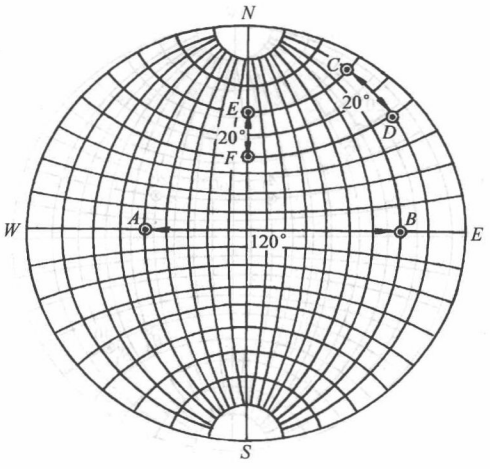


图7-3　极点间夹角的测量

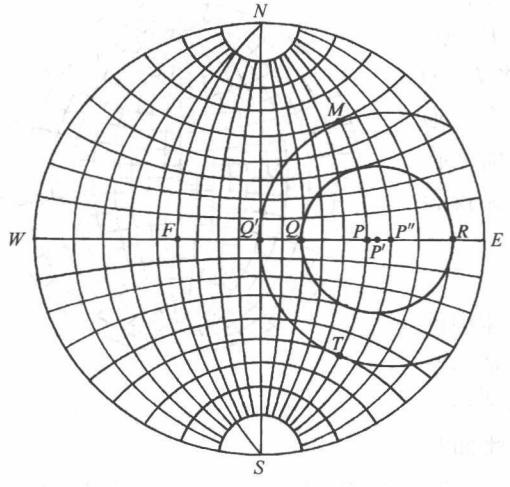


图7-4　求与极点成等夹角点的轨迹

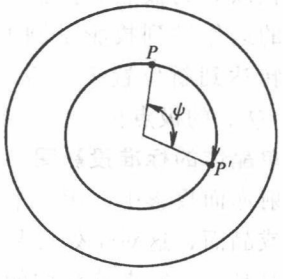


图7-5　极点绕垂直于投影面的轴转动

转动轴平行于投影面：轴的投影为基圆直径，转动投影图，使转动轴与乌氏网的 NS 轴重合，待转动的点沿它所在的纬线向指定方向转动预定的角度(如图7-6中 $A_1 \rightarrow A_2$)，若需转至投影图背面，则应用不同符号标明(如 $B_1 \rightarrow B_1'$)，或反向延长到基圆圆心另一侧的等半径处(如 $B_1 \rightarrow B_2$)。

转动轴与投影面呈任意倾角：如轴的投影为 B_1 点(图7-7)，欲使 A_1 绕 B_1 顺时针转动40°，其转动步骤如下：①将 B_1 点置于乌氏网的赤道线上；②将 A_1、B_1 二点同时绕 NS 轴转动，直至 B_1 点到达投影基圆的圆心，称其为 B_2，A_1 点也沿自身所在的纬线转过相同的角度到达 A_2；③A_2 绕 B_2(即基圆圆心)按预定方向和角度转过40°角到达 A_3；④B_2 按步骤②中的逆向转回到其原投影位置 B_1，A_3 沿其所在纬线绕 NS 转过与 B_2 相同的角度到达 A_4，A_4 即为 A_1 绕 B_1 转动40°角后的新位置。

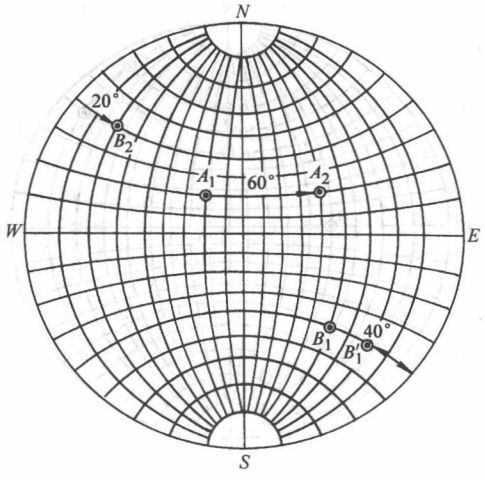


图 7-6 极点绕平行于投影面的轴转动

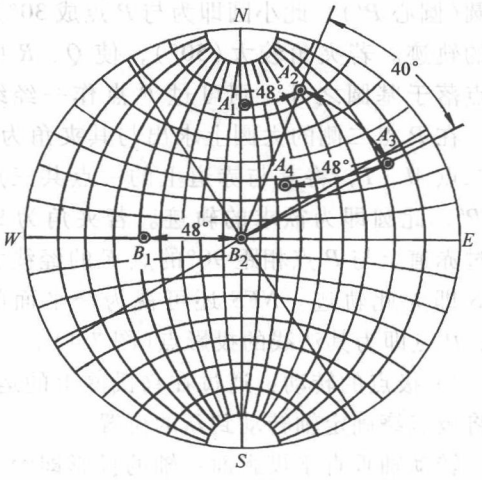


图 7-7 极点绕倾斜轴转动

5）投影面的转换。利用极点转动的方法可将晶面或晶向向新的投影面投影。如图 7-8 所示，P、Q、K 投影在以 O 为投影面极点的平面上，现欲将 P、Q 二点投影在以 K 为极点的投影面上，其作法是将 K 通过乌氏网的运作转到投影基圆的中心，P、Q 随之作相同的旋转达到新位置 P_1、Q_1，这就是以 K 为投影面时，P、Q 点的极点位置。

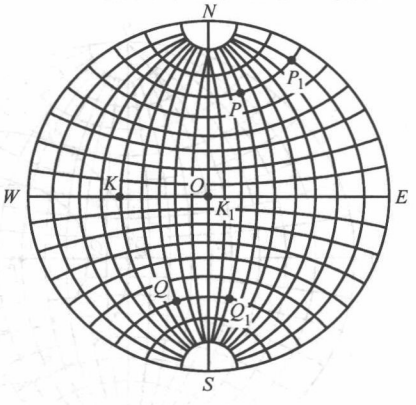


图 7-8 投影面的转换

三、单晶体的标准投影图

在极射赤面投影中，用一个点就能代表晶体中的一组晶向或晶面，这对于处理晶体的取向问题是非常方便的。对具有一定点阵结构的单晶体，选择某一个低指数的重要晶面作为投影面，将各晶面向此面投影，就得到单晶体的标准投影图，图 7-9 所示是立方晶体的(001)、(011)和(111)标准投影图，它们分别以(001)、(011)、(111)为投影面。在图中用一些大圆弧和直线联系了一系列晶面的极点，表明这些晶面的法线在同一平面上，这个平面的法线则是这些晶面的交线，这些相交于一直线的晶面属于同一晶带，称晶带面或共带面，其交线即为晶带轴(用[uvw]表示)。晶带轴指数与晶带面指数(hkl)间的关系为

$$hu + kv + lw = 0 \tag{7-1}$$

即晶带定律。

对立方晶系，其晶面间夹角公式为

$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \tag{7-2}$$

式中，$h_1k_1l_1$、$h_2k_2l_2$ 为两相交晶面的晶面指数；ϕ 为两晶面间夹角。可见，立方晶系的晶面间夹角与点阵常数无关。同时，由晶体学原理可以证明立方晶体中的晶面与和它同指数的晶向垂直，如(111)晶面与[111]晶向垂直，所以立方晶体的标准投影图同时也是晶向的标准

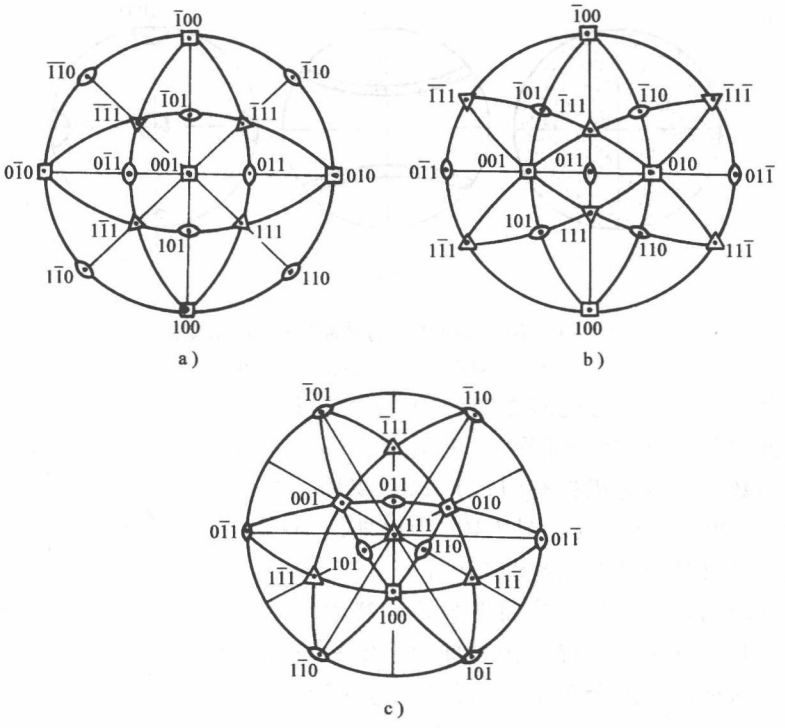


图 7-9　立方晶系标准投影图

a)(001)　b)(011)　c)(111)

投影图，其中的重要方向，通常也是重要的晶带轴。图 7-9 的标准投影图中给出了主要结晶学方向的极点位置，它一目了然地表明了所有重要晶面的相对取向和对称性特点，若需高指数晶面的方位，可查阅更为详细的标准投影图，其中晶面指数的 m 值($m = h^2 + k^2 + l^2$)可达到 51(如 711)。对非立方晶系，因晶面间夹角与实际晶体的点阵常数有关，故没有普遍适用的标准投影图，如六方晶系的标准投影图只能用于特定的轴比 c/a。

第二节　织构的种类和表示方法

织构按其择优取向分布的特点分为两大类：

(1) 丝织构　这是一种晶粒取向为轴对称分布的织构，存在于拉、轧或挤压成形的丝、棒材及各种表面镀层中。其特点是多晶体中各晶粒的某晶向〈uvw〉与丝轴或镀层表面法线平行，则以〈uvw〉为指数，如铁丝有〈110〉织构，铝丝有〈111〉织构。对多晶体也可采用极射赤面投影表示其中晶粒取向的分布情况，以一宏观坐标面为投影面(如与丝轴平行或垂直的平面)，将晶体中的某一确定的晶向或晶面向此宏观坐标面投影，这样的极射赤面投影图称该晶向或晶面的极图。图 7-10 是不同取向状态的极图的示意图(图示为{001}极图)。在理想的多晶体中，{001}面在空间不同方位出现的几率是相同的，极图上极点的分布就是均匀的(图 7-10a)；当有丝织构时(设有〈111〉丝织构)，其{001}面法线将相对丝轴(FA//〈111〉)呈旋转对称分布，即偏聚在与丝轴相距 54.74°的一纬线环带上。

(2) 板织构　这种织构存在于用轧制、旋压等方法成形的板、片状构件内，其特点是材

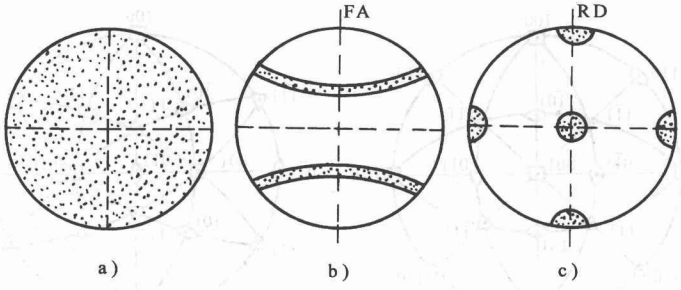


图 7-10 不同取向状态的多晶体极图(示意图)

a) 无序取向 b) 丝织构 c) 板织构

料中各晶粒的某晶向〈*uvw*〉与轧制方向(RD)平行，称轧向，各晶粒的某晶面{*hkl*}与轧制表面平行，称轧面，〈*uvw*〉{*hkl*}即为板织构的指数。如冷轧铝板有〈112〉{110}织构，铁合金中会出现[001](100)立方织构。图 7-10c 为以轧面为投影面时，立方织构多晶材料的{001}极图示意图。

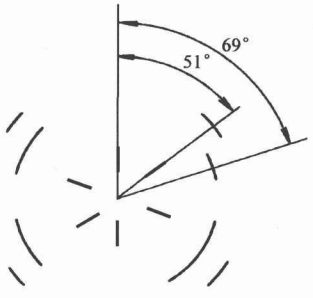


图 7-11 冷轧铝丝的平板针孔相

材料中存在织构，其衍射效应将明显影响衍射强度。图 7-10 中的极图同样可视为是某晶面倒易球面上倒易点分布的极射赤面投影。这种倒易点分布不均匀的倒易球面与反射球相交，使衍射环由不连续的弧段构成(图 7-11)。若用衍射仪测量织构试样，则得到相对强度反常的衍射谱，如图 7-12 所示。显然，衍射强度正比于相应方位的极点密度，所以强度测量是织构测定的基础。

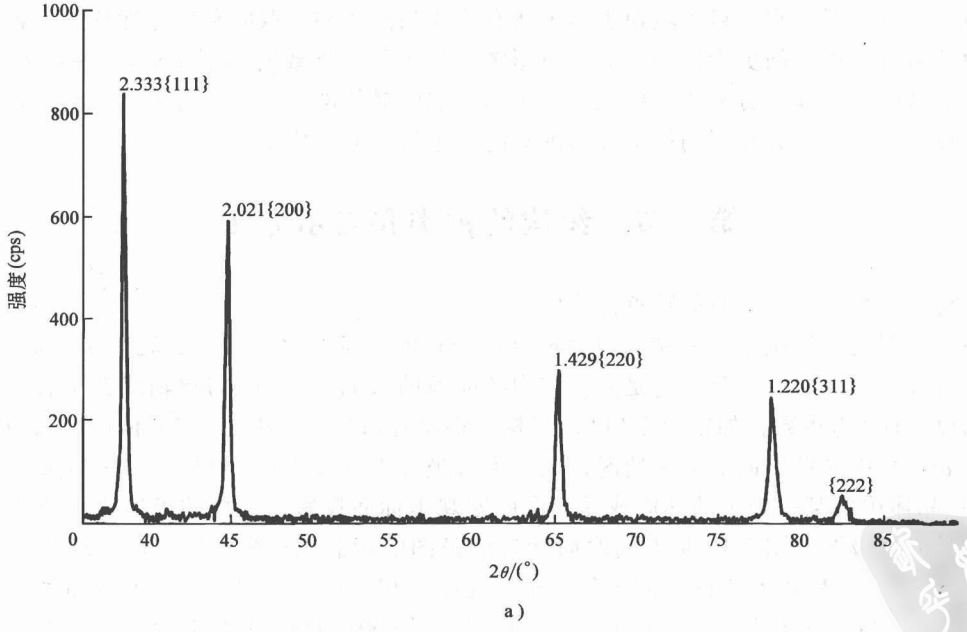
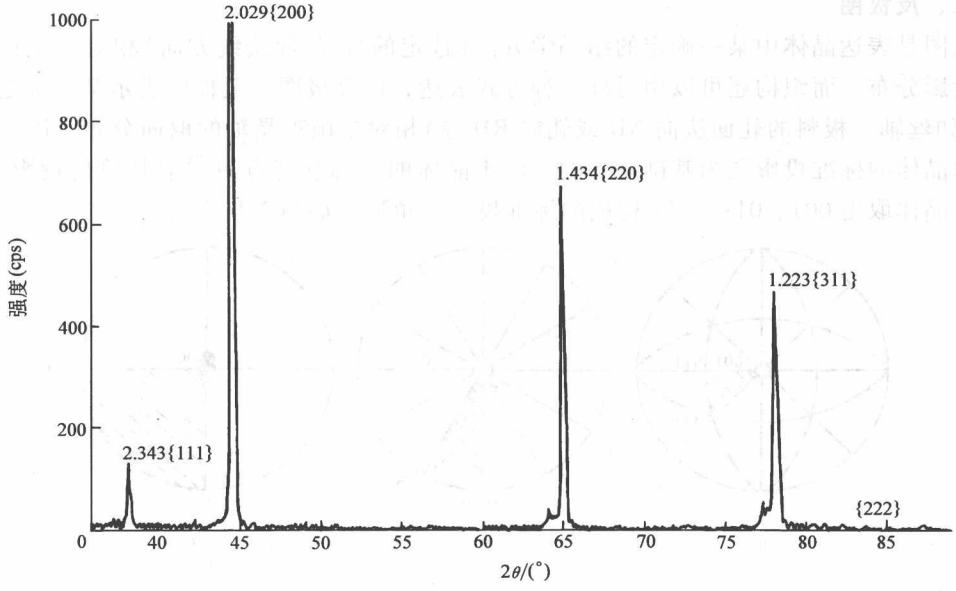


图 7-12 多晶铝的衍射谱

a) 铝粉 b) 冷轧铝板



b)

图 7-12　（续）

为确定织构指数和反映材料中择优取向的分布，目前有三种方法：极图、反极图和三维取向分布函数。

一、极图

多晶体中某{*hkl*}晶面族的倒易矢量（或晶面法线）在空间分布的极射赤面投影图称极图。它取一宏观坐标面为投影面，对板织构可取轧面，对丝织构取与丝轴平行或垂直的平面。图 7-13 是轧制纯铝板的{111}极图，投影面为轧面。在极图上用不同级别的等密度线表达极点密度的分布，极点密度高的部位就是该晶面极点偏聚的方位。

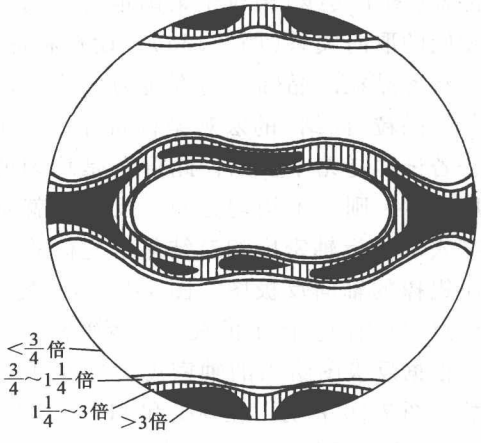


图 7-13　轧制纯铝板的{111}极图

根据极图可以确定织构的类型和织构的指数，并比较择优取向的程度。以板织构为例，取与试样相同晶体结构的单晶体标准投影图（基圆与极图相同），将描画在透明纸上的极图与它重合并相对转动，使极图上{*hkl*}极点高密度区与标准投影图上{*hkl*}面族的极点位置重合，如不能重合，则换另一标准投影图再对，一旦对上，标准投影图的中心给出轧面指数（*hkl*），与轧向重合的点给出轧向指数[*uvw*]。图 7-13 中的{111}极图高密度区可与立方晶体（110）标准投影图上的相应极点对上，得出轧面指数为（110），轧向指数为[112]，故此织构指数为〈112〉{110}。有的试样用一张标准投影图不能使所有极点高密度区都得到吻合，需再与其他标准投影图对照才能使所有高密度区都有所归宿，显然这种试样具有双织构或多织构。极图多用于描述板织构，对丝织构往往不需测定极图。

二、反极图

极图是表达晶体中某一确定的结晶学方向(选定的{*hkl*}面法线方向)相对于试样宏观坐标的投影分布。而织构还可以用另外一种方式表达，即反极图。反极图表示某一选定的宏观坐标(如丝轴、板料的轧面法向 ND 或轧向 RD 等)相对于微观晶轴的取向分布，因而反极图是以单晶体的标准投影图为基础坐标的，由于晶体的对称性特点只需取其单位投影三角形，如立方晶体取由 001、011、111 构成的标准投影三角形，如图 7-14 所示。

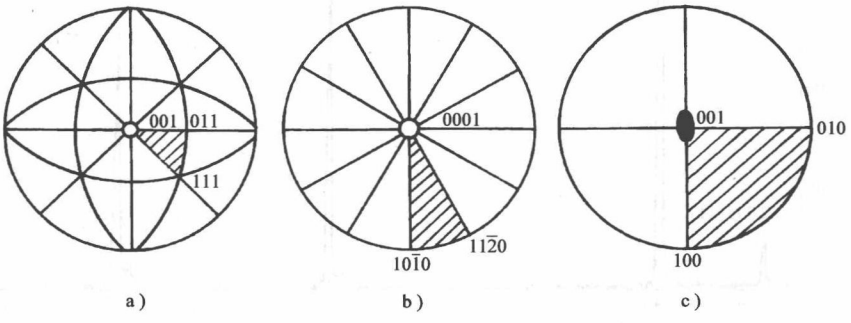


图 7-14 反极图所取投影三角形

a) 立方晶系 b) 六方晶系 c) 正交晶系

图 7-15 是反极图投影关系示意图。多晶体中各晶粒的晶轴(图中实线)相对于某确定的宏观坐标(虚线)有各不相同的取向关系(图 7-15a)，设想将此方位关系固定，然后将各晶粒的晶轴方向都转为一致，如图 7-15b 所示，则与各晶粒“固结”的宏观坐标将在晶轴坐标系中有一分布，若试样是无序多晶，此分布是均匀的，而当存在择优取向时，则呈不均匀分布。反极图就是用轴密度来表示某宏观坐标轴密度相对结晶学坐标的分布，图 7-16 是挤压铝棒的轴向反极图，图 7-17 是冷轧黄铜板的 RD 及 ND 方向反极图。图上的线条为等轴密度线。

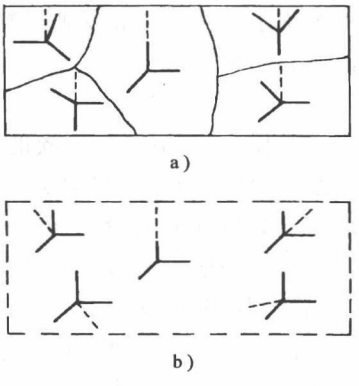


图 7-15 反极图投影关系示意图

根据反极图给出的轴密度分布也可获知材料的织构指数。图 7-16 表明，在 001 和 111 极点处有很高的棒轴密度，说明铝棒中各晶粒的〈111〉或〈001〉方向与棒轴平行，即挤压铝棒具有〈111〉、〈001〉双织构；也就是说，轴向反极图上的高轴密度区给出了丝织构的指数；要确定板织构的指数则需至少两张反极图，在轧向反极图上轴密度高的指数为轧向指数[*uvw*]，在轧面法向(ND)反极图上轴密度高的部位给出轧面指数(*hkl*)，若反极图上有两个或两个以上的高轴密度区，则说明材料有双织构或多织构，具体指数配合应根据晶体学关系确定，即轧面应属于以轧向为轴的晶带。图 7-17 的反极图上各有两个高轴密度区，按照晶带定律组合得出三组织构：[$1\bar{1}2$](110)、[001](110)、[$11\bar{2}$](111)。对板织构材料还可制备横向(TD)的反极图进行核对。

极图和反极图都是用二维图像表达晶体三维的取向分布，这就造成了它必然的不足之处，特别是在织构复杂和漫散的情况下可能会造成误判。为了弥补极图和反极图的不完善，20 世纪 60 年代后期 H. J. Bunge 和 R. J. Roe 各自提出用三个参数描述织构的方法，即三维取

向分布函数。

三、三维取向分布函数(Orientation Distribution Function，ODF)

在这种方法中，多晶体中晶粒相对于宏观坐标的取向用一组欧拉角(Euler Angle)表示。设 *OABC* 是宏观直角坐标系，对板状材料：*OA*——轧向(RD)，*OB*——横向(TD)，*OC*——轧面法向(ND)；*OXYZ* 是微观晶轴坐标系，对正交晶系 *OX*——[100]，*OY*——[010]，*OZ*——[001]。*OXYZ* 相对于 *OABC* 的取向由一组相应于欧拉角(ψ、θ、ϕ)的转动获得，如图 7-18 所示。

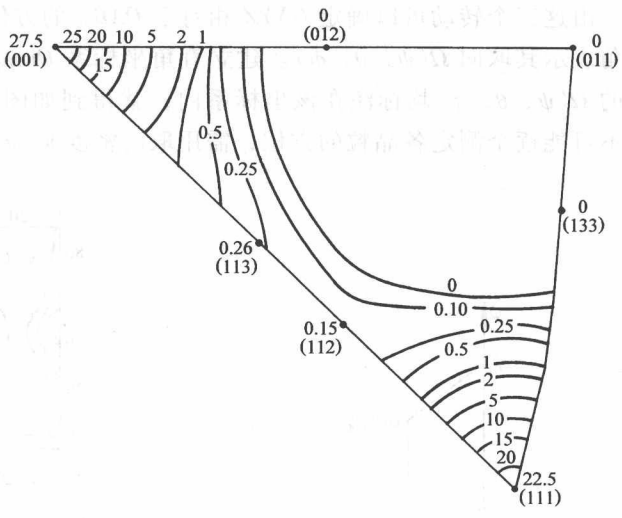


图 7-16　挤压铝棒的轴向反极图

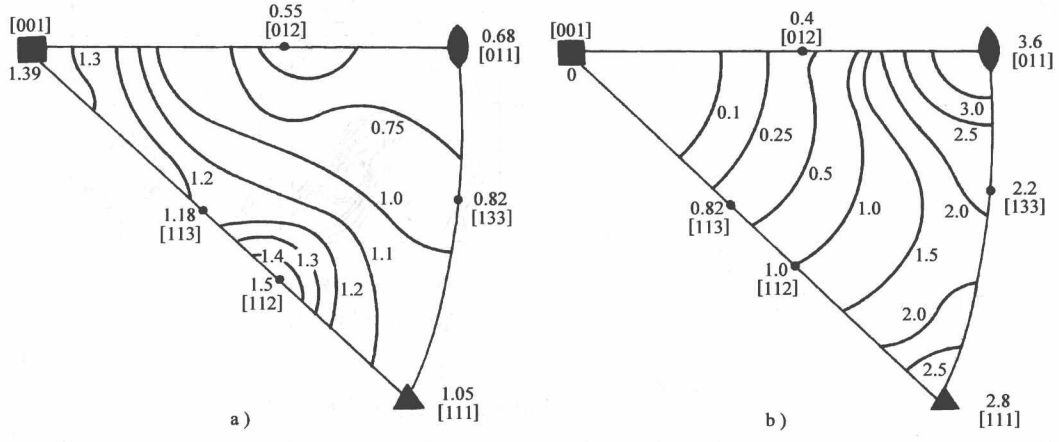


图 7-17　冷轧黄铜板的反极图

a) RD　b) ND

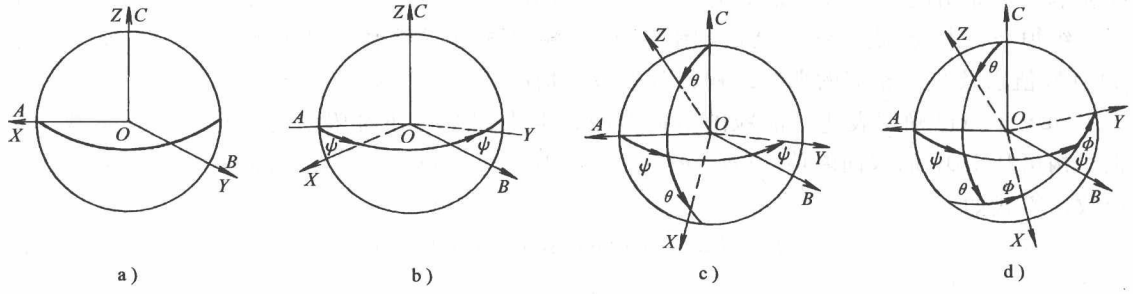


图 7-18　用欧拉角(ψ、θ、ϕ)表示的取向关系(Roe 法)

a) 初始位置　b) 以 *OZ* 为轴，*OX*、*OY* 转过 ψ 角　c) 以 *OY* 为轴，*OZ*、*OX* 转过 θ 角　d) 以 *OZ* 为轴，*OX*、*OY* 转过 ϕ 角

(所有转动均取逆时针方向为正)

由这三个转动可以确定 $OXYZ$ 相对于 $OABC$ 的方位，故多晶体中每个晶粒都可用一组欧拉角表示其取向 $\Omega(\psi, \theta, \phi)$。建立直角坐标系 $O\psi\theta\phi$，每种取向对应图中一点，将所有晶粒的 $\Omega(\psi, \theta, \phi)$均标注在该坐标系内，就得到如图 7-19 所示的取向分布图。对于多晶材料不可能逐个测定各晶粒的方位，需用取向密度 $w(\psi, \theta, \phi)$表示晶粒的取向分布情况

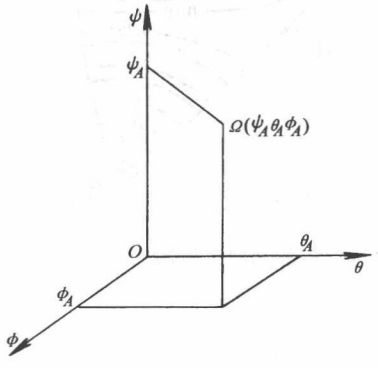


图 7-19 取向分布示意图

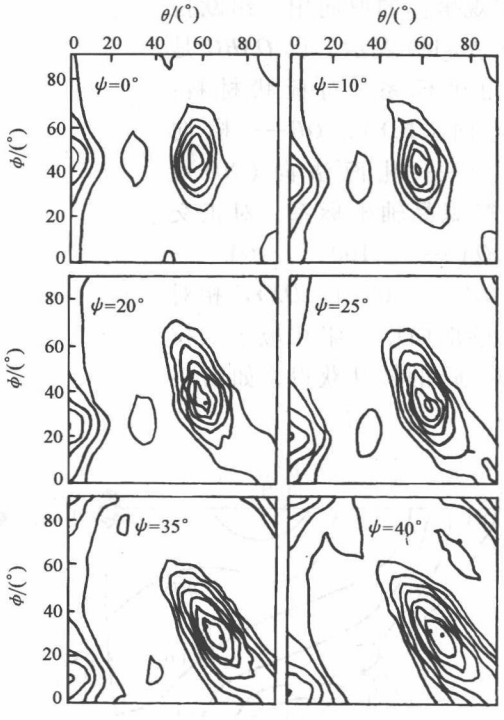


图 7-20 冷压磷钢板材的晶粒分布取向分布恒 ψ 截面(部分)

$$w(\psi,\theta,\phi) = \frac{K\Delta V/V}{\sin\theta \cdot \Delta\theta \cdot \Delta\psi \cdot \Delta\phi} \tag{7-3}$$

式中，$\sin\theta \cdot \Delta\theta \cdot \Delta\psi \cdot \Delta\phi$ 为包含取向 $\Omega(\psi, \theta, \phi)$的取向元；$\Delta V/V$ 为取向落在该取向元内的晶粒体积 ΔV 与试样体积 V 之比；K 为常数$(8\pi^2)$。$w(\psi, \theta, \phi)$确切表达了织构材料内晶粒取向分布情况，称取向分布函数(ODF)。ODF 图是立体的，不便于绘制和阅读，通常以一组恒 ψ 或恒 ϕ 截面图来展示(图 7-20)，截面图组清晰地给出了那些取向上 $w(\psi, \theta, \phi)$有峰值以及与之相应的那些织构组分的漫散情况。

ODF 本身已确切表达了晶粒的取向分布，但人们有时还希望知道材料的织构指数。对板织构可从 ODF 的取向峰值 $w(\psi, \theta, \phi)$计算其指数$\{hkl\}\langle uvw\rangle$，晶轴正交的各晶系织构指数计算式如下

$$h:k:l = -a\sin\theta\cos\phi : b\sin\theta\sin\phi : c\cos\theta \tag{7-4}$$

$$u:v:w = \frac{1}{a}(\cos\theta\cos\psi\cos\phi - \sin\psi\sin\phi) : \frac{1}{b}(-\cos\theta\cos\psi\sin\phi - \sin\psi\cos\phi) : \frac{1}{c}(\sin\theta\cos\psi) \tag{7-5}$$

ODF 不能直接测定，需由一系列极图数据来计算，其过程庞大复杂，但现已有成熟的计算机软件可用，这些程序往往兼有由 ODF 获得任何极图和反极图的功能。

极图和反极图已成为常规的织构表示方法，对丝织构可直接测算织构指数〈*uvw*〉。用轴向反极图可进一步描述其织构的强烈程度，一般不需测定极图；而板织构则需用极图或反极图或 ODF 才能全面表达。本章介绍丝织构指数的测算和极图、反极图的测定方法，ODF 的详细原理及方法请阅读有关的专门论述。

第三节　丝织构指数的测定

测定丝织构的指数最简便的方法是拍摄试样的平板针孔相。图 7-21 是此法的倒易点阵图解。图示某 *hkl* 倒易球 *O*，由于存在丝织构，球面上倒易点的偏聚部位是以丝轴 FA 为旋转对称轴的环带，其投影沿纬线圆分布。当单色 X 射线垂直于丝轴入射，反射球 *C* 虽与倒易球相交成圆（圆 *O'*），但只有与上述纬线圆相交处（其中之一为 *D* 点）才有衍射强度。若将底片垂直于入射线放置，在织构极端集中的情况下得到排列在圆周上的点状衍射花样，但实际的织构材料中晶粒取向总有一定的漫散，倒易点集中的纬线圆扩展成带（图 7-21b），衍射图像就如图 7-22a 所示由弧段构成，弧段的长度可作为比较择优取向程度的依据。

由图 7-21a 的几何关系，可求得 *hkl* 面法线与丝轴间的夹角 α，从而推知与丝轴平行的晶向指数〈*uvw*〉。图中 *QCO* 为入射线方向，*CD* 为衍射线，衍射面法线 *CN*，衍射平面 *QCDN* 垂直于底片，与底片交于 *O'D*，底片上 *O'P'* 平行于丝轴，$\angle P'O'D = \delta$，是衍射平面与 *QCP* 平面（入射线与丝轴所在平面）的夹角，为求 α（$= \angle PCN$），需求解球面三角形 *C-PNQ*。根据球面三角形边的余弦定理

$$\cos\alpha = \cos(90° - \theta)\cos 90° + \sin(90° - \theta)\sin 90°\cos\delta$$

$$\cos\alpha = \cos\theta\cos\delta \tag{7-6}$$

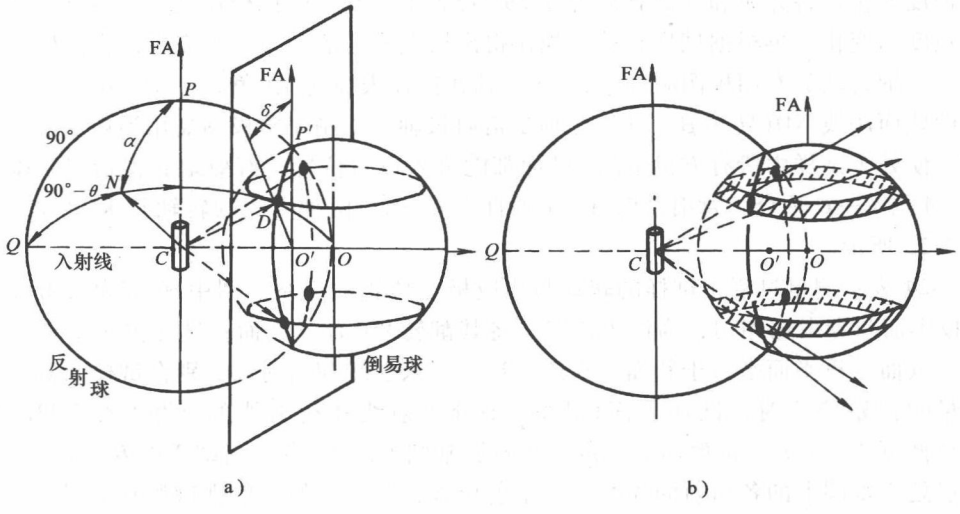


图 7-21　丝织构的倒易点阵图解

a）理想的丝织构　b）实际的丝织构

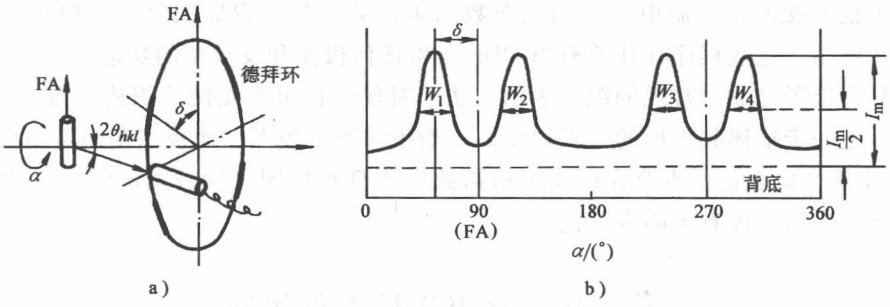


图 7-22 衍射仪法测定丝织构

a) 光路图 b) 衍射谱示意图

由测量底片得 θ 及 δ，并经指标化确定衍射环的指数 hkl，按式(7-6)计算 hkl 面法线与丝轴的夹角 α。若试样属立方晶系，就可从立方晶系晶面夹角表对照得出织构指数〈uvw〉。

用衍射仪也可直接测得图 7-22 所示衍射环上衍射强度的分布，从而求得织构指数并求出取向度 A。将丝试样置于一以入射线为轴转动的附件上，令丝轴平行于衍射仪轴放置，X 射线垂直于丝轴入射，计数管位于 $2\theta_{hkl}$ 处不动，在试样以入射线为轴转动的过程中连续记录衍射强度的变化(图 7-22a、b)，由衍射强度的峰值处求得 δ 角，从而计算 α，确定织构指数〈uvw〉，并可由峰的半高宽(W_i)总和计算取向度 A

$$A = \frac{360° - \sum W_i}{360°} \times 100\% \tag{7-7}$$

第四节 极图的测定

极图是多晶体某 hkl 面法线(或倒易矢量)在空间分布的极射赤面投影。为反映织构引起的极点密度变化，将光源和计数管放置在 $2\theta_{hkl}$ 位置上不动，令试样作全方位转动，计数管记录衍射强度的变化，再根据试样转动的规律得出极点密度的分布。为完成试样的转动，将其放在可绕三轴转动的专用极图附件上，A—A 轴在试样表面内(转角 α)，B—B 轴是试样表面法线，即轧面法线 ND(转角 β)，C—C 轴是衍射仪轴。绘制完整极图需用透射法和背射法两种测量，使处于试样中所有方位上的 hkl 面都能进入衍射位置，有效地获得衍射强度。透射法时 A—A 与 C—C 重合，背射法时 A—A 垂直于 C—C，两种方法的转轴及 X 射线光路的配置如图 7-23 所示。

图 7-24 表示测量过程中试样的转动与相应极点位置的关系。图中球 O'为参考球，投射点 B，投影面与参考球相切，为便于说明，将其翻转 90°置于纸面；试样置于参考球心，轧面垂直于纸面，投影面平行于轧面。在透射法中，入射线和衍射线分别在试样两侧，当试样处于测量的初始位置时，试样表面(轧面)平分入射线和衍射线的夹角(图 7-23a 及图 7-24a)，令此刻为 $\alpha=0°$，衍射面的极点位于投影基圆上的 P_0 点，当试样以 B—B 为轴旋转一周，极点处于基圆上的各衍射面连续进入衍射位置，所记录的衍射强度则代表基圆上不同 β 处极点的密度；随后将试样以 A—A 为轴转过 $-\Delta\alpha$ 角($\Delta\alpha$ 可根据实际情况选为 2°、5°、10°等)，进入衍射位置的晶面的极点转到 P_1，再令试样以其自身表面法线 B—B 为轴旋转 360°，相应的极点在通过 P_1 点的圆周上；重复上述测量，逐个改变 α，在 α 一定的条件下，

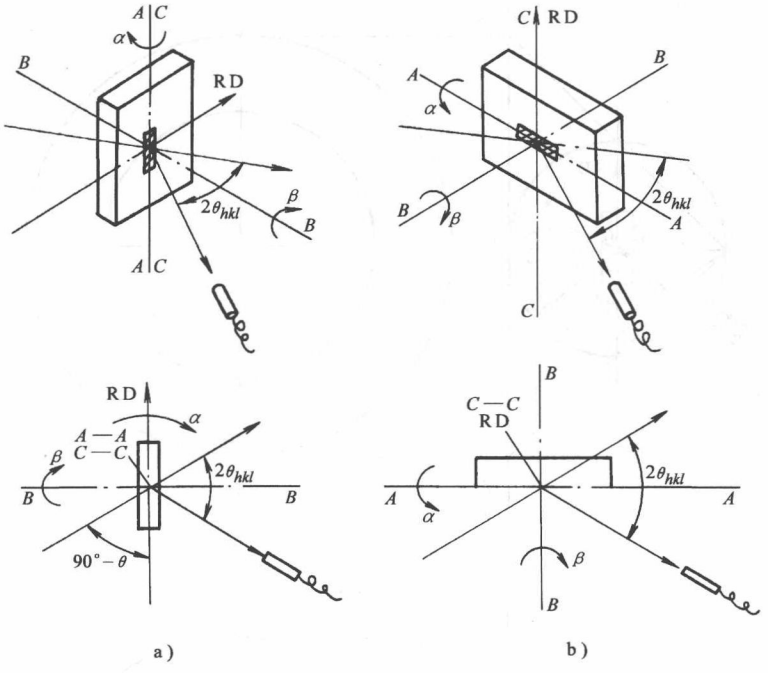


图 7-23　板织构测定时的几何布置

a）透射法　b）背射法

连续测量衍射强度随β的变化，得到一系列如图 7-25 所示的强度曲线。由图 7-24a 看出，在透射法中，α的极限位置是 90° − θ，即透射法只能测量极图的外围，欲获得完整极图，还需同时应用反射法。在图 7-24b 中，反射法的衍射平面垂直于纸面(示于图下方)，其初始位置衍射面极点在投影基圆的中心，即 $\alpha = 90°$，此刻试样作β旋转无实际意义，因极点位置不变：试样以 A—A 为轴转过 $\Delta\alpha$ 后，衍射面的极点位置达到 P_2 点，然后再作β旋转，极点沿过 P_2 的圆转动 360°，衍射强度则反映其上的极点密度变化；反射法的 α 角范围不受衍射角 θ 的限制，但为了减少散焦的影响，反射法的测量范围为 $\alpha = 20° \sim 90°$，且测量时应用适当的光阑，使入射光斑为卧于 A—A 轴上的狭带状，如图 7-23 所示。反射法和透射法的 α 测量范围应有约 10°的重叠，以便相互衔接得到完整极图。

由上述所测得的是不同方位上 hkl 衍射的峰值强度，需将其扣除背底后进行分级处理，以便绘制极图。在每个 α 角位置，令试样和计数管在 $2\theta_{hkl}$附近作 $\theta/2\theta$ 扫描即可得对应 α 角下的背底，将扣除背底的强度进行分级，其基准可采用任意单位(如用 m 个脉冲/s)，也可用无序试样在相同 α 倾角下的净峰高度作为分级标准。将对应各级强度的β角记下，标在极网坐标的相应位置上，连接相同级别各点成光滑曲线，这些“等极密度线”就构成极图。图 7-13 即为根据图 7-25 强度曲线绘制的轧制纯铝板{111}极图。

在用透射法测定极图时，需将试样减薄到适当的厚度，根据吸收定律(见第一章)，获得最大透射衍射强度的试样厚度 t_m 为

$$t_m = \frac{\cos\theta}{\mu_l} \tag{7-8}$$

式中，μ_l 为线吸收系数。由透射法测得的强度需作吸收校正，校正系数 W 为

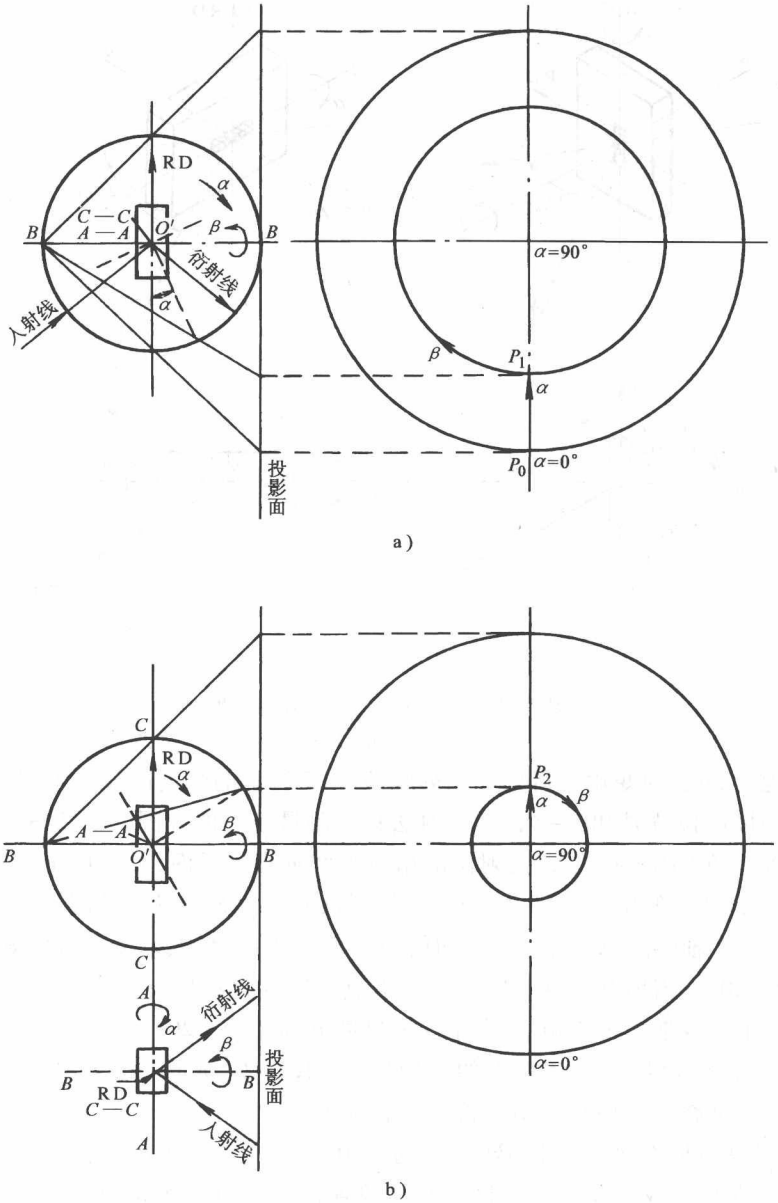


图 7-24 极图测量的极射赤面投影关系

a）透射法 b）背射法

$$W = \frac{I_D(\alpha = \alpha)}{I_D(\alpha = 0)} = \frac{\cos\theta\left[\mathrm{e}^{-\mu_l t/\cos(\theta-\alpha)} - \mathrm{e}^{-\mu_l t/\cos(\theta+\alpha)}\right]}{\mu_l t \mathrm{e}^{-\mu_l t/\cos\theta}\left\{\left[\cos(\theta-\alpha)/\cos(\theta+\alpha)\right]-1\right\}} \tag{7-9}$$

I_D 为衍射强度，所有在不同 α 角测定的衍射强度都应除以相应的校正系数才能成为与极点密度成正比的数值。反射法中的强度则不需作吸收修正，且试样加工简便，在某些不需完整极图的情况下，反射法的部分极图常被用作织构状态的相对比较。

用衍射仪法测定极图还需提及的问题有：当试样晶粒粗大时，入射光斑不能覆盖足够的晶粒而使强度测量失去统计意义，在此情况下应利用极图附件的特制装置使试样在 β 转动同

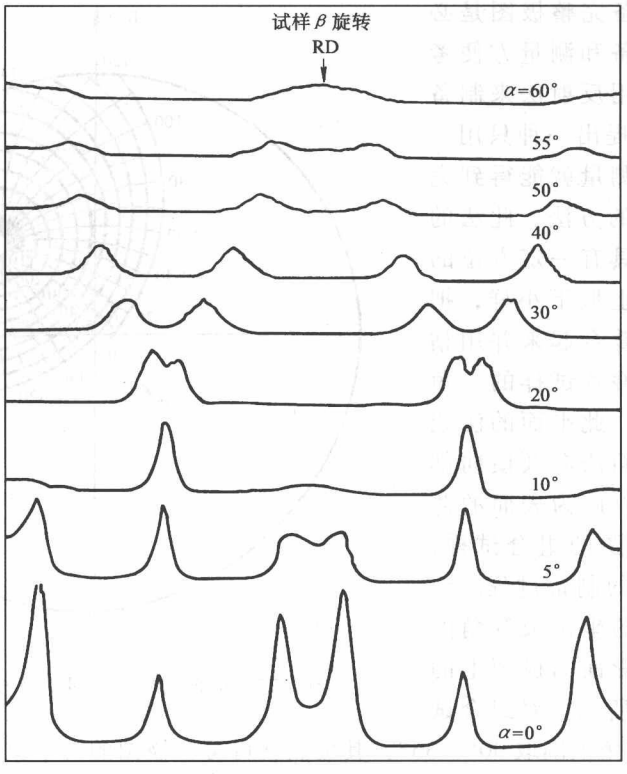


图 7-25　测定轧制纯铝{111}极图的强度曲线

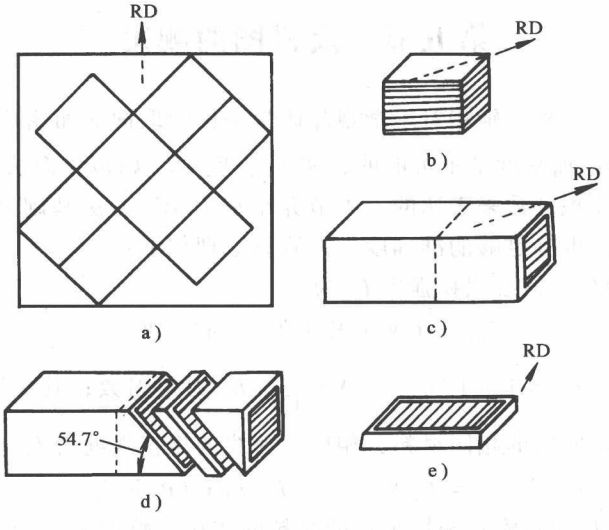


图 7-26　组合试样的制备过程(以 Leber 改进)

时沿 C—C 轴作 γ 振动，以增加参加衍射的晶粒数；另外，材料的织构可能存在一定的梯度，即表面和内部的择优取向程度可能有所不同，而 α 不同 X 射线的穿透深度亦有变化，这是造成织构测定误差的原因。若欲了解织构沿板材深度的变化，可取不同部位的试样测量极图，如 1/2 厚度处、1/4 厚度处等。

透射法对于制备完整极图是必要的，但从试样制备和测量方便考虑，人们都希望只用反射法来制备极图。Meieran 等人提出一种只用一个试样采用反射法测量就能得到完整极图的一个象限的方法。此法的关键是要制备一个具有一定方位的组合试样：从薄板上取下小样，把它们以相同的方位叠合起来并用粘合剂粘牢，然后在叠片试样的一角上切割出一个平面，此平面的法线与板材的轧向、轧面法向及横向都成等角(54.73°)，以此为表面的薄片即为测定完整极图的组合试样，图 7-26 为组合试样的制备过程。法线与三个相互垂直的坐标成等角的表面在以轧面为投影面的极图上的投影位置如图 7-27 所示。对组合试样用反射法测定，α 角范围取 90°~55°，其极点就可覆盖极图的一个象限，一般轧制板材具有对称织构，得到极图的一个象限，就足以表示织构的全貌了。

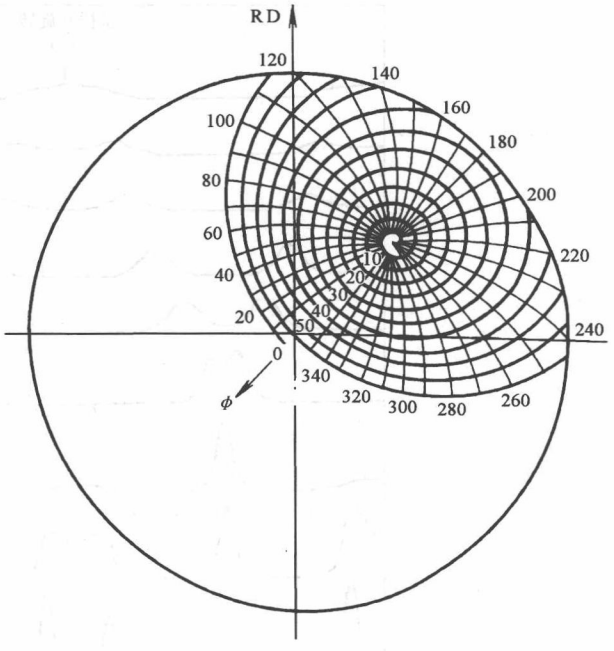


图 7-27 组合试样表面投影及投影的螺旋极网

第五节 反极图的测定

反极图表达的是宏观坐标轴相对于微观晶体学坐标的取向分布密度——轴密度 W_{hkl}，按图 7-15 的投影关系测定轴密度是不可能的，实际上 W_{hkl} 是以 $\{hkl\}$ 面法线与宏观坐标平行的晶粒在晶体中所占的体积分数来表达的。本节介绍在 Harris 方法基础上经 Harta 修订的测定原理，此法简单易行，也有足够的准确度。其测算原理如下：

设织构试样的 $\{hkl\}$ 衍射线累积强度 I_{hkl} 为

$$I_{hkl} = CN^2 \mid F_T \mid^2 P_{hkl} L_P A(\theta) W_{hkl} \tag{7-10}$$

式中，C 为常数；$\mid F_T \mid^2 = \mid F \mid^2 e^{-2M}$；$N = \dfrac{1}{V_0}$；$L_P$ 为角因数；其余同前(见第三章)。若在相同条件下测定无序取向的相同材料，相应衍射线的累积强度为 $I_{R(hkl)}$

$$I_{R(hkl)} = C_R N^2 \mid F_T \mid^2 P_{hkl} L_P A_R(\theta) W_{R(hkl)} \tag{7-11}$$

令无序试样中，各 $\{hkl\}$ 面与宏观坐标平行的晶粒的体积分数均为 1，即 $W_{R(hkl)} = 1$ 则

$$I_{R(hkl)} = C_R N^2 \mid F_T \mid^2 P_{hkl} L_P A_R(\theta) \tag{7-12}$$

由式(7-10)和式(7-12)得强度比

$$\frac{I_{hkl}}{I_{R(hkl)}} = \frac{C}{C_R} \cdot \frac{A(\theta)}{A_R(\theta)} W_{hkl} \tag{7-13}$$

将所有晶面的衍射强度比加和

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{I_{h_ik_il_i}}{I_{R(h_ik_il_i)}}=\frac{C}{C_R}\cdot\frac{A(\theta)}{A_R(\theta)}\sum_{i=1}^{n}W_{h_ik_il_i} \tag{7-14}$$

式中，n 为衍射线数。将式(7-13)与式(7-14)相比得

$$W_{hkl}=\frac{I_{hkl}/I_{R(hkl)}}{\sum_{i=1}^{n}\left[I_{h_ik_il_i}/I_{R(h_ik_il_i)}\right]}\sum_{i=1}^{n}W_{h_ik_il_i} \tag{7-15}$$

式(7-15)中的 $\sum_{i=1}^{n}W_{h_ik_il_i}$ 是未知的，需采用某种归一化的方法获得。Mueller 等假定，当衍射线数 n 足够大时，$W_{h_ik_il_i}$ 的平均值等于 1，即

$$\overline{W}=\frac{\sum_{i=1}^{n}W_{h_ik_il_i}}{n}=\sum_{i=1}^{n}\left(W_{h_ik_il_i}\cdot\frac{1}{n}\right)=1 \tag{7-16}$$

即

$$\sum_{i=1}^{n}W_{h_ik_il_i}=n$$

将其代入式(7-15)得

$$W_{h_ik_il_i}=\frac{I_{hkl}/I_{R(hkl)}}{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[I_{h_ik_il_i}/I_{R(h_ik_il_i)}\right]}=\frac{I_{hkl}/I_{R(hkl)}}{\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{1}{n}I_{h_ik_il_i}/I_{R(h_ik_il_i)}\right]} \tag{7-17}$$

Mueller 的假定认为，在无序多晶试样中，各$\{hkl\}$晶面取向与宏观坐标平行方位的几率是相同的，即均为 $1/n$，显然这不符合实际，因为没有考虑多重因子 P_{hkl} 的作用。为此，Horta 提出应用加权平均代替算术平均求平均的轴密度 $\overline{W}$，权重系数为 P_{hkl}，即

$$\overline{W}=\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(W_{h_ik_il_i}\cdot P_{h_ik_il_i}\right)}{\sum_{i=1}^{n}P_{h_ik_il_i}}=\sum_{i=1}^{n}\left(W_{h_ik_il_i}\cdot\frac{P_{h_ik_il_i}}{\sum_{i=1}^{n}P_{h_ik_il_i}}\right)=1 \tag{7-18}$$

以 $P_{h_ik_il_i}\Big/\sum_{i=1}^{n}P_{h_ik_il_i}$ 作为无序试样中$\{hkl\}$面与宏观坐标平行的晶粒的体积分数，代替式(7-17)中的 $1/n$，得到轴密度的新的表达式为

$$W^{*}_{hkl}=\frac{I_{hkl}}{I_{R(hkl)}}\cdot\frac{\sum_{i=1}^{n}P_{h_ik_il_i}}{\sum_{i=1}^{n}\left[P_{h_ik_il_i}\cdot I_{h_ik_il_i}/I_{R(h_ik_il_i)}\right]} \tag{7-19}$$

按式(7-19)测算织构试样的反极图，它远比测定极图简单。取样时应将待测轴密度的宏观坐标轴的法平面作为测试面，同时应准备与待测材料相同的无织构试样作为标样，将其与织构试样用完全相同的条件测量，分别得到 $I_{h_ik_il_i}$ 及 $I_{R(h_ik_il_i)}$。光源则选波长较短的 Cu 靶或 Mo 靶，以便得到尽可能多的衍射线。扫描方式用常规的 $2\theta/\theta$ 扫描，扫描速度应较慢，以获得准确的积分强度。扫描过程中试样应以表面法线为轴旋转(转速为 0.5 ~ 2 周/s)，以便更

多的晶粒参加衍射，达到统计平均的效果。将从试样和标样测得的积分强度代入式(7-19)就可计算宏观坐标相对各 hkl 方位的轴密度 W^*_{hkl}。将它们标注在标准投影三角形的相应位置上，并画出等轴密度线，就得到反极图。反极图特别适用于描述丝织构，只需一张轴向反极图就可描述其全貌。测试时取丝或棒的端面为测试面，若丝的直径较小，则取多根捆扎成束，再切取端面试样。对板织构则需作轧面、轧向，有时还需作横向反极图，其轧向和横向反极图亦需制备多层叠合的试样。

习　题

1. 已知(201)晶面与(100)晶面之间的夹角为 26.56°，$(21\bar{1})$与(100)夹角为 35.26°，而$(21\bar{1})$与$(1\bar{1}0)$夹角为 30°，试在(001)标准投影图上作出$(2\bar{1}0)$和$(2\bar{1}1)$极点的位置，求两晶面间的夹角，它们的晶带轴指数及晶带轴的极点位置。

2. 试把(001)标准投影图转换成(111)标准投影图。

3. 若乌氏网上的坐标系为：赤道为纬度的 0°($\alpha=0°$)，N 向为正，S 向为负；NS 轴经度为 0°($\beta=0°$)，W 向为负，E 向为正。设点 A 的坐标为 $\alpha=20°$，$\beta=50°$，令其绕下列轴转动：

1）从 N 向 S 看，以逆时针方向绕 NS 轴转动 100°。

2）绕与投影面垂直的轴顺时针转 70°。

3）一倾斜轴坐标为 $\alpha=-10°$，$\beta=-30°$，绕其逆时针转动 60°。

求出上述转动的途径和终止坐标。

4. 铝丝具有〈111〉〈100〉双织构，试绘出投影面平行于丝轴的{111}及{100}极图以及轴向反极图的示意图。

5. 图 7-28 所示为退火纯铁的极图(投影面为轧面)，图 7-28a 为{110}极图，图 7-28b 为同一试样的{100}极图，试求其织构指数。

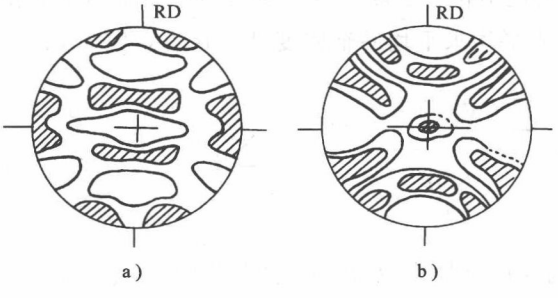


图 7-28　退火纯铁的极图

a) {110}　b) {100}

6. 用 CoK_α 辐射拍摄具有〈110〉丝织构的钝铁丝的平板针孔相，试问在{110}衍射环上出现几个高强度点？它们在衍射环出现角度位置(δ)应为多少？

第二篇

材料电子显微分析

2

第八章　电子光学基础
第九章　透射电子显微镜
第十章　电子衍射
第十一章　晶体薄膜衍衬成像分析
第十二章　高分辨透射电子显微术
第十三章　扫描电子显微镜
第十四章　电子背散射衍射分析技术
第十五章　电子探针显微分析
第十六章　其他显微结构分析方法

第八章　电子光学基础

第一节　电子波与电磁透镜

一、光学显微镜的分辨率极限

分辨率是指成像物体(试样)上能分辨出来的两个物点间的最小距离。光学显微镜的分辨率为

$$\Delta r_0 \approx \frac{1}{2}\lambda \tag{8-1}$$

式中，λ 为照明光源的波长。

上式表明，光学显微镜的分辨率取决于照明光源的波长。在可见光波长范围，光学显微镜分辨率的极限为 200nm。因此，要提高显微镜的分辨率，关键是要有波长短，又能聚焦成像的照明光源。

1924 年，德布罗意(De Brolie)发现电子波的波长比可见光短十万倍。又过了两年，布施(Busch)指出轴对称非均匀磁场能使电子波聚焦。在此基础上，1933 年鲁斯卡(Ruska)等设计并制造了世界上第一台透射电子显微镜。

二、电子波的波长特性

电子显微镜的照明光源是电子波。电子波的波长取决于电子运动的速度和质量，即

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{8-2}$$

式中，h 为普朗克常数；m 为电子的质量；v 为电子的速度，它和加速电压 U 之间存在下面的关系

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

即

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \tag{8-3}$$

式中，e 为电子所带的电荷。

由式(8-2)和式(8-3)可得

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} \tag{8-4}$$

如果电子速度较低，则它的质量和静止质量相近，即 $m \approx m_0$。如果加速电压很高，使电子具有极高的速度，则必须经过相对论校正，此时

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \tag{8-5}$$

式中，c 为光速。

表 8-1 是根据式(8-4)计算出的不同加速电压下电子波的波长。

表 8-1 不同加速电压下电子波的波长(经相对论校正)

加速电压/kV	电子波波长/nm	加速电压/kV	电子波波长/nm	加速电压/kV	电子波波长/nm
1	0.0338	20	0.00859	100	0.00370
2	0.0274	30	0.00698	120	0.00334
3	0.0224	40	0.00601	200	0.00251
4	0.0194	50	0.00536	300	0.00197
5	0.0713	60	0.00487	500	0.00142
10	0.0122	80	0.00418	1000	0.00087

可见光的波长在 390 ~ 760nm 之间。从计算出的电子波波长来看，在常用的 100 ~ 200kV 加速电压下，电子波的波长要比可见光小 5 个数量级。

三、电磁透镜

透射电子显微镜中用磁场来使电子波聚焦成像的装置是电磁透镜。

图 8-1 为电磁透镜的聚焦原理示意图。通电的短线圈就是一个简单的电磁透镜，它能造成一种轴对称不均匀分布的磁场。磁力线围绕导线呈环状，磁力线上任意一点的磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 都可以分解成平行于透镜主轴的分量 $\boldsymbol{B}_z$ 和垂直于透镜主轴的分量 $\boldsymbol{B}_r$(图 8-1a)。速度为 $\boldsymbol{v}$ 的平行电子束进入透镜的磁场时，位于 A 点的电子将受到 $\boldsymbol{B}_r$ 分量的作用。根据右手法则，电子所受的切向力 $\boldsymbol{F}_t$ 的方向如图 8-1b 所示。$\boldsymbol{F}_t$ 使电子获得一个切向速度 $\boldsymbol{v}_t$。$\boldsymbol{v}_t$ 随即和 $\boldsymbol{B}_z$ 分量叉乘，形成了另一个向透镜主轴靠近的径向力 $\boldsymbol{F}_r$ 使电子向主轴偏转(聚焦)。当电子穿过线圈走到 B 点位置时，$\boldsymbol{B}_r$ 的方向改变了 180°，$\boldsymbol{F}_t$ 随之反向，但是 $\boldsymbol{F}_t$ 的反向只能使 $\boldsymbol{v}_t$ 变小，而不能改变 $\boldsymbol{v}_t$ 的方向，因此穿过线圈的电子仍然趋向于向主轴靠近，结果使电子作如图 8-1c 所示的圆锥螺旋近轴运动。一束平行于主轴的入射电子束通过电磁透镜时将被聚焦在轴线上一点，即焦点，这与光学玻璃凸透镜对平行于轴线入射的平行光的聚焦作用十分相似。

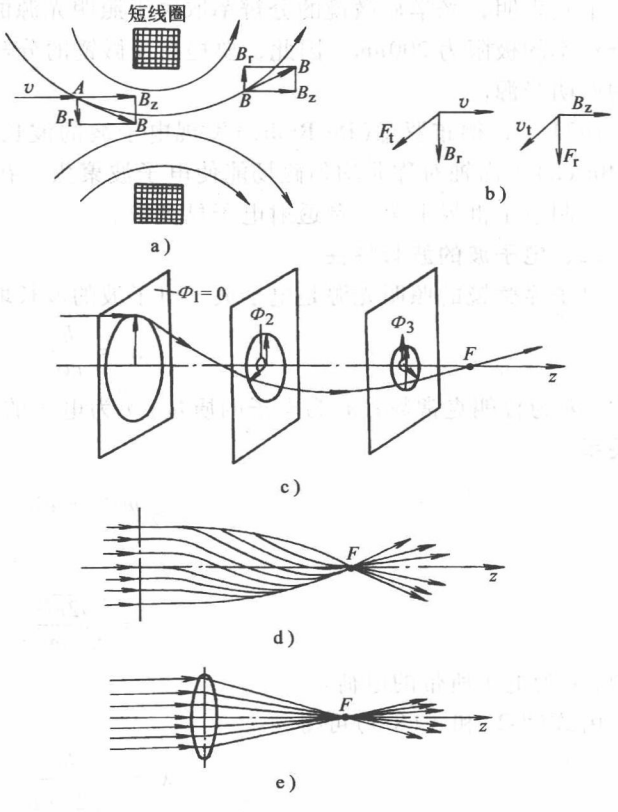


图 8-1 电磁透镜的聚焦原理示意图

图 8-2 为一种带有软磁铁壳的电磁透镜示意图。导线外围的磁力线都在铁壳中通过，由

于在软磁壳的内侧开一道环状的狭缝，从而可以减小磁场的广延度，使大量磁力线集中在缝隙附近的狭小区域之内，增强了磁场的强度。为了进一步缩小磁场轴向宽度，还可以在环状间隙两边接出一对顶端成圆锥状的极靴，如图 8-3 所示。带有极靴的电磁透镜可使有效磁场集中到沿透镜轴向几毫米的范围之内。图 8-3c 给出裸线圈、加铁壳和极靴后透镜磁感应强度分布。

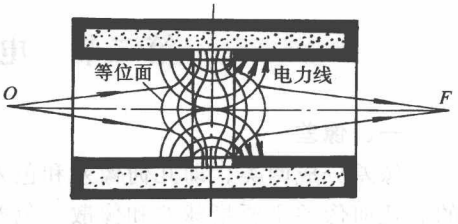


图 8-2　带有软磁铁壳的电磁透镜示意图

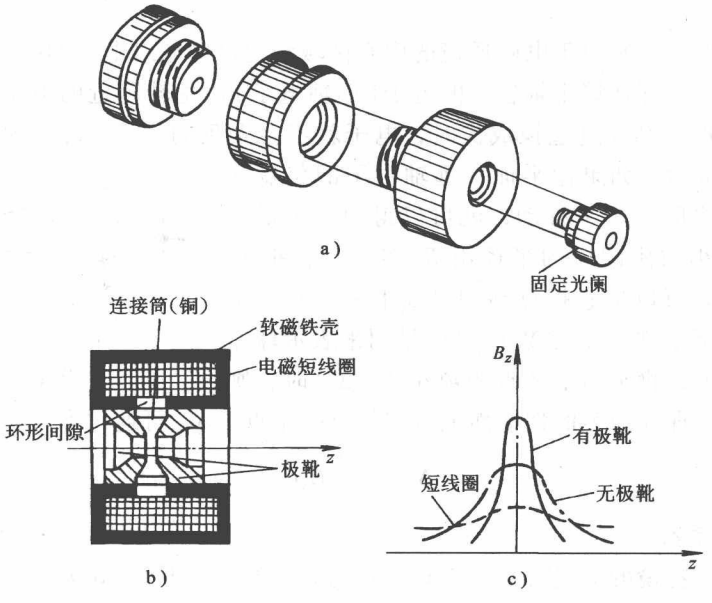


图 8-3　有极靴电磁透镜

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

与光学玻璃透镜相似，电磁透镜物距、像距和焦距三者之间关系式及放大倍数为

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \tag{8-6}$$

$$M = \frac{f}{L_1 - f} \tag{8-7}$$

式中，f 为焦距；L_1 为物距；L_2 为像距；M 为放大倍数。

电磁透镜的焦距可由下式近似计算

$$f \approx K \frac{U_r}{(IN)^2} \tag{8-8}$$

式中，K 为常数；U_r 为经相对论校正的电子加速电压；(IN)为电磁透镜励磁安匝数。

从式(8-8)可看出，无论励磁方向如何，电磁透镜的焦距总是正的。改变励磁电流，电磁透镜的焦距和放大倍数将发生相应变化。因此，电磁透镜是一种变焦距或变倍率的会聚透镜，这是它有别于光学玻璃凸透镜的一个特点。

第二节 电磁透镜的像差与分辨率

一、像差

像差分成两类，即几何像差和色差。几何像差是因为透镜磁场几何形状上的缺陷而造成的。几何像差主要指球差和像散。色差是由于电子波的波长或能量发生一定幅度的改变而造成的。

下面将分别讨论球差、像散和色差形成的原因，并指出减小这些像差的途径。

（一）球差

球差即球面像差，是由于电磁透镜的中心区域和边缘区域对电子的折射能力不符合预定的规律而造成的。离开透镜主轴较远的电子（远轴电子）比主轴附近的电子（近轴电子）被折射程度过大。当物点 P 通过透镜成像时，电子就不会聚到同一焦点上，从而形成了一个散焦斑，如图 8-4 所示。如果像平面在远轴电子的焦点和近轴电子的焦点之间作水平移动，就可以得到一个最小的散焦圆斑。最小散焦圆斑的半径用 R_s 表示。若把 R_s 除以放大倍数，就可以把它折算到物平面上去，其大小 $\Delta r_s = R_s/M$（M 为透镜的放大倍数）。Δr_s 是用来表示球差大小的量，就是说，物平面上两点距离小于 $2\Delta r_s$ 时，则该透镜不能分辨，即在透镜的像平面上得到的是一个点。Δr_s 可通过下式计算

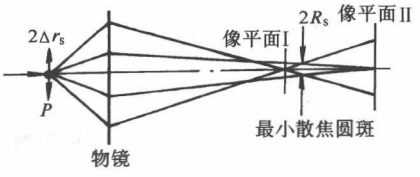


图 8-4 球差

$$\Delta r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3 \tag{8-9}$$

式中，C_s 为球差系数。

通常情况下，物镜的 C_s 值为 1～3mm，α 为孔径半角。从式（8-9）可以看出，减小球差可以通过减小 C_s 值和缩小孔径角来实现，因为球差和孔径半角成三次方的关系，所以用小孔径角成像时，可使球差明显减小。

（二）像散

像散是由透镜磁场的非旋转对称而引起的。极靴内孔不圆、上下极靴的轴线错位、制作极靴的材料材质不均匀以及极靴孔周围局部污染等原因，都会使电磁透镜的磁场产生椭圆度。透镜磁场的这种非旋转性对称使它在不同方向上的聚焦能力出现差别，结果使成像物点 P 通过透镜后不能在像平面上聚焦成一点，见图 8-5。在聚焦最好的情况下，能得到一个最小的散焦圆斑，把最小散焦圆斑的半径 R_A 折算到物点 P 的位置上去，就形成了一个半径为 Δr_A 的圆斑，即 $\Delta r_A = R_A/M$（M 为透镜放大倍数），用 Δr_A 来表示像散的大小。Δr_A 可通过下式计算

$$\Delta r_A = \Delta f_A \alpha \tag{8-10}$$

式中，Δf_A 为电磁透镜出现椭圆度时造成的焦距差。

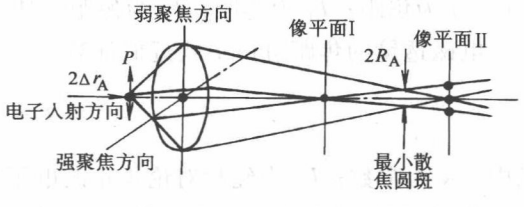


图 8-5 像散

如果电磁透镜在制造过程中已存在固有的像散，则可以通过引入一个强度和方位都可以调节的矫正磁场来进行补偿，这个产生矫正磁

场的装置就是消像散器。

（三）色差

色差是由于入射电子波长（或能量）的非单一性所造成的。

图 8-6 为形成色差原因的示意图。若入射电子能量出现一定的差别，能量大的电子在距透镜光心比较远的地点聚焦，而能量较低的电子在距光心较近的地点聚焦，由此造成了一个焦距差。使像平面在长焦点和短焦点之间移动时，也可得到一个最小的散焦斑，其半径为 R_c。

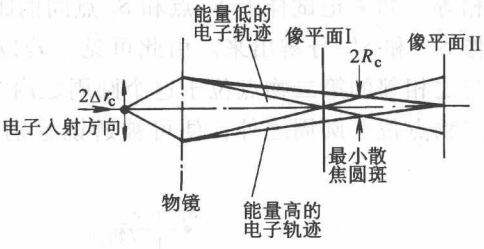


图 8-6　色差

把 R_c 除以透镜的放大倍数 M，即可把散焦斑的半径折算到物点 P 的位置上去，这个半径大小等于 Δr_c，即 $\Delta r_c = R_c/M$，其值可以通过下式计算

$$\Delta r_c = C_c\alpha\left|\frac{\Delta E}{E}\right| \tag{8-11}$$

式中，C_c 为色差系数；$\left|\frac{\Delta E}{E}\right|$ 为电子束能量变化率。

当 C_c 和孔径角 α 一定时，$\left|\frac{\Delta E}{E}\right|$ 的数值取决于加速电压的稳定性和电子穿过样品时发生非弹性散射的程度。如果样品很薄，则可把后者的影响略去，因此采取稳定加速电压的方法可以有效地减小色差。色差系数 C_c 与球差系数 C_s 均随透镜激磁电流的增大而减小（图 8-7）。

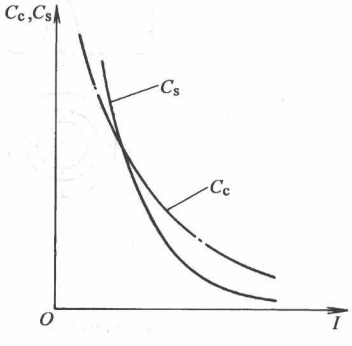


图 8-7　透镜球差系数 C_s、色差系数 C_c 与激磁电流 I 关系

二、分辨率

电磁透镜的分辨率由衍射效应和球面像差来决定。

（一）衍射效应对分辨率的影响

由衍射效应所限定的分辨率在理论上可由瑞利（Rayleigh）公式计算，即

$$\Delta r_0 = \frac{0.61\lambda}{N\sin\alpha} \tag{8-12}$$

式中，Δr_0 为成像物体（试样）上能分辨出来的两个物点间的最小距离，用它来表示分辨率的大小，Δr_0 越小，透镜的分辨率越高；λ 为波长；N 为介质的相对折射系数；α 为透镜的孔径半角。

现在我们主要来分析一下 Δr_0 的物理含义。图 8-8 中物体上的物点通过透镜成像时，由于衍射效应，在像平面上得到的并不是一个点，而是一个中心最亮、周围带有明暗相间同心圆环的圆斑，即所谓埃利（Airy）斑。若样品上有两个物点 S_1、S_2 通过透镜成像，在像平面上会产生两个埃利斑 S'_1、S'_2，如图 8-8a 所示，如果这两个埃利斑相互靠近，当两个光斑强度峰间的强度谷值比强度峰值低 19% 时（把强度峰的高度看做 100%），这个强度反差对人眼来说是刚有所感觉。也就是说，这个反差值是人眼能否感觉出存在 S'_1、S'_2 两个斑点的临界值。式（8-12）中的常数 0.61 就是以这个临界值为基础的。在峰谷之间出现 19% 强度差值

时，像平面上 S'_1 和 S'_2 之间的距离正好等于埃利斑的半径 R_0，折算回到物平面上点 S_1 和 S_2 的位置上去时，就能形成两个以 $\Delta r_0 = \frac{R_0}{M}$ 为半径的小圆斑。两个圆斑之间的距离与它们的半径相等。如果把试样上 S_1 点和 S_2 点间的距离进一步缩小，那么人们就无法通过透镜把它们的像 S'_1 和 S'_2 分辨出来。由此可见，若以任一物点为圆心，并以 Δr_0 为半径作一个圆，此时与之相邻的第二物点位于这个圆周之内时，则透镜就无法分辨出此二物点间的反差。如果第二物点位于圆周之外，便可被透镜鉴别出来，因此 Δr_0 就是衍射效应限定的透镜的分辨率。

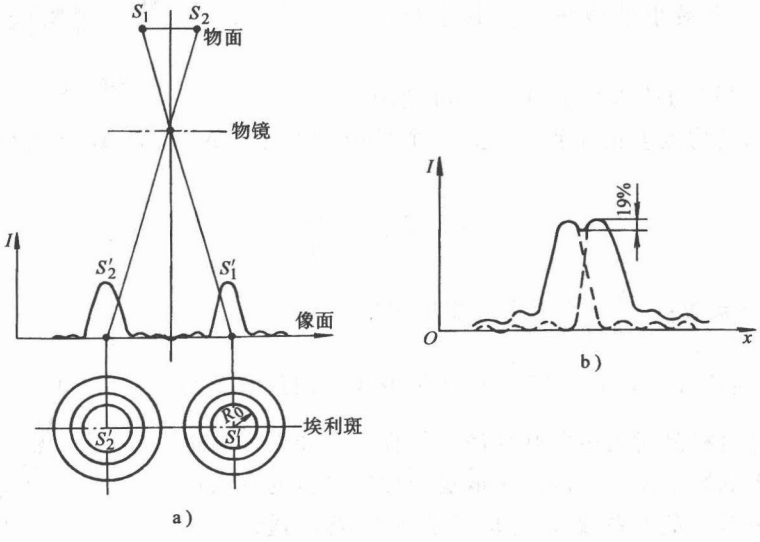


图 8-8 两个点光源成像时形成的埃利斑

a)埃利斑 b)两个埃利斑靠近到刚好能分得开的临界距离时强度的叠加

综上分析可知，若只考虑衍射效应，在照明光源和介质一定的条件下，孔径角 α 越大，透镜的分辨率越高。

（二）像差对分辨率的影响

如前所述，由于球差、像散和色差的影响，物体（试样）上的光点在像平面上均会扩展成散焦斑。各散焦斑半径折算回物体后得到的 Δr_s、Δr_A、Δr_c 值自然就成了由球差、像散和色差所限定的分辨率。

因为电磁透镜总是会聚透镜，所以球差便成为限制电磁透镜分辨率的主要因素。若同时考虑衍射和球差对分辨率的影响时，则会发现改善其中一个因素时会使另一个因素变坏。为了使球差变小，可通过减小 α 来实现（$\Delta r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3$），但从衍射效应来看，$\alpha$ 减小将使 Δr_0 变大，分辨率下降。因此，两者必须兼顾。关键是确定电磁透镜的最佳孔径半角 α_0，使得衍射效应埃利斑和球差散焦斑尺寸大小相等，表明两者对透镜分辨率影响效果一样。令式（8-9）中的 Δr_s 和式（8-12）中的 Δr_0 相等，求出 $\alpha_0 = 12.5\left(\frac{\lambda}{C_s}\right)^{\frac{1}{4}}$。这样，电磁透镜的分辨率为 $\Delta r_0 = A\lambda^{\frac{3}{4}} C_s^{\frac{1}{4}}$，$A$ 为常数，$A \approx 0.4 \sim 0.55$。由此可见，提高电磁透镜分辨率的主要途径是提

高加速电压(减小电子束波长 λ)和减小球差系数 C_s。目前，透射电镜的最佳分辨率达 10^{-1} nm 数量级，如日本日立公司的 H—9000 型透射电镜的点分辨率为 0.18nm。

第三节　电磁透镜的景深和焦长

一、景深

电磁透镜的另一特点是景深(或场深)大，焦长很长，这是由于小孔径角成像的结果。任何样品都有一定的厚度。从原理上讲，当透镜焦距、像距一定时，只有一层样品平面与透镜的理想物平面相重合，能在透镜像平面获得该层平面的理想图像。而偏离理想物平面的物点都存在一定程度的失焦，它们在透镜像平面上将产生一个具有一定尺寸的失焦圆斑。如果失焦圆斑尺寸不超过由衍射效应和像差引起的散焦圆斑，那么对透镜像分辨率并不产生什么影响。因此，把透镜物平面允许的轴向偏差定义为透镜的景深，用 D_f 来表示，如图 8-9 所示。它与电磁透镜分辨率 Δr_0、孔径半角 α 之间的关系为

$$D_f = \frac{2\Delta r_0}{\tan\alpha} \approx \frac{2\Delta r_0}{\alpha} \tag{8-13}$$

这表明，电磁透镜孔径半角越小，景深越大。一般的电磁透镜 $\alpha = 10^{-2} \sim 10^{-3}$rad，$D_f = (200 \sim 2000)\Delta r_0$。如果透镜分辨率 $\Delta r_0 = 1$nm，则 $D_f = 200 \sim 2000$nm。对于加速电压 100kV 的电子显微镜来说，样品厚度一般控制在 200nm 左右，在透镜景深范围之内，因此样品各部位的细节都能得到清晰的像。如果允许较差的像分辨率(取决于样品)，那么透镜的景深就更大了。电磁透镜景深大，对于图像的聚焦操作(尤其是在高放大倍数情况下)是非常有利的。

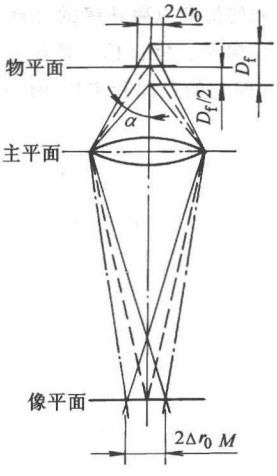


图 8-9　电磁透镜景深

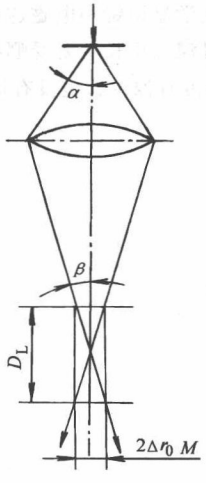


图 8-10　电磁透镜焦长

二、焦长

当透镜焦距和物距一定时，像平面在一定的轴向距离内移动，也会引起失焦。如果失焦引起的失焦圆斑尺寸不超过透镜因衍射和像差引起的散焦圆斑大小，那么像平面在一定的轴向距离内移动，对透镜像的分辨率没有影响。把透镜像平面允许的轴向偏差定义为透镜的焦长，用 D_L 表示，如图 8-10 所示。

从图上可以看到透镜焦长 D_L 与分辨率 Δr_0、像点所张的孔径半角 β 之间的关系为

$$D_L = \frac{2\Delta r_0 M}{\tan\beta} \approx \frac{2\Delta r_0 M}{\beta}$$

因为

$$\beta = \frac{\alpha}{M}$$

所以

$$D_L = \frac{2\Delta r_0}{\alpha} M^2 \tag{8-14}$$

式中，M 为透镜放大倍数。

当电磁透镜放大倍数和分辨率一定时，透镜焦长随孔径半角的减小而增大。如一电磁透镜分辨率 $\Delta r_0 = 1\text{nm}$，孔径半角 $\alpha = 10^{-2}\text{rad}$，放大倍数 $M = 200$ 倍，计算得焦长 $D_L = 8\text{mm}$。这表明该透镜实际像平面在理想像平面上或下各 4mm 范围内移动时不需改变透镜聚焦状态，图像仍保持清晰。

对于由多级电磁透镜组成的电子显微镜来说，其终像放大倍数等于各级透镜放大倍数之积，因此终像的焦长就更长了，一般说来超过 10～20cm 是不成问题的。电磁透镜的这一特点给电子显微镜图像的照相记录带来了极大的方便，只要在荧光屏上图像聚焦清晰，那么在荧光屏上或下十几厘米放置照相底片，所拍摄的图像也将是清晰的。

习　题

1. 电子波有何特征？与可见光有何异同？
2. 分析电磁透镜对电子波的聚焦原理，说明电磁透镜的结构对聚焦能力的影响。
3. 电磁透镜的像差是怎样产生的？如何来消除和减少像差？
4. 说明影响光学显微镜和电磁透镜分辨率的关键因素是什么？如何提高电磁透镜的分辨率？
5. 电磁透镜景深和焦长主要受哪些因素影响？说明电磁透镜的景深大、焦长长，是什么因素影响的结果？假设电磁透镜没有像差，也没有衍射埃利斑，即分辨率极高，此时它的景深和焦长如何？

第九章　透射电子显微镜

第一节　透射电子显微镜的结构与成像原理

透射电子显微镜是以波长极短的电子束作为照明源，用电磁透镜聚焦成像的一种高分辨率、高放大倍数的电子光学仪器。它由电子光学系统、电源与控制系统及真空系统三部分组成。电子光学系统通常称镜筒，是透射电子显微镜的核心，它的光路原理与透射光学显微镜十分相似，如图9-1所示。它分为三部分，即照明系统、成像系统和观察记录系统。

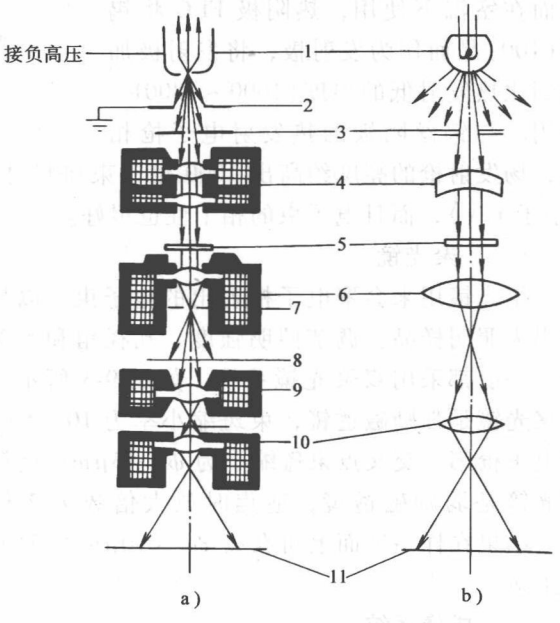


图9-1　透射显微镜构造原理和光路

a)透射电子显微镜　b)透射光学显微镜

1—照明源　2—阳极　3—光阑　4—聚光镜　5—样品

6—物镜　7—物镜光阑　8—选区光阑　9—中间镜

10—投影镜　11—荧光屏或照相底片

一、照明系统

照明系统由电子枪、聚光镜和相应的平移对中、倾斜调节装置组成。其作用是提供一束亮度高、照明孔径角小、平行度好、束流稳定的照明源。为满足明场和暗场成像需要，照明束可在2°～3°范围内倾斜。

（一）电子枪

电子枪是透射电子显微镜的电子源。常用的是热阴极三极电子枪，它由发夹形钨丝阴极、栅极和阳极组成，如图9-2所示。

图9-2a为电子枪的自偏压回路，负的高压直接加在栅极上，而阴极和负高压之间因加上了一个偏压电阻，使栅极和阴极之间有一个数百伏的电位差。图9-2b中反映了阴极、栅极和阳极之间的等电位面分布情况。因为栅极比阴极电位值更负，所以可以用栅极来控制阴极的发射电子有效区域。当阴极流向阳极的电子数量加大时，在偏压电阻两端的电位值增加，使栅极电位比阴极进一步变负，由此可以减小灯丝有效发射区域的面积，束流随之减小。若束流因某种原因而减小时，偏压电阻两端的电压随之下降，致使栅极和阴极之间的电位接近。此时，栅极排斥阴极发射电子的能力减小，束流又可望上升。因此，自偏压回路可以起到限制和稳定束流的作用。由于栅极的电位比阴极负，所以自阴极端点引出的等电位面在空间呈弯曲状。在阴极和阳极之间的某一地点，电子束会汇集成一个交叉点，这就是通常所说的电子源。交叉点处电子束直径约几十个微米。

目前，在高性能分析性透射电镜中多采用场发射电子枪（FEG），可分为冷阴极FEG和

热阴极 FEG。在金属表面加一强电场，金属表面的势垒会变浅，由于隧道效应，金属内部的电子将穿过势垒从其表面发射出来，这种现象称为场发射。为使阴极的电场集中，将尖端的曲率半径制成小于 0.1μm 的尖锐形状，这种阴极称为发射极（或尖端）。冷阴极 FEG 将钨的(310)晶面作为发射极，不需加热而在室温下使用；热阴极 FEG 将钨的(100)晶面作为发射极，将发射极加热到比热发射低的温度(1600～1800K)使用。与钨丝阴极的热发射电子枪相比，场发射枪的亮度约高出 1000 倍，束斑尺寸非常小(可达 10～100nm)，能量分散度小(小于 1eV)，而且电子束的相干性也很好。

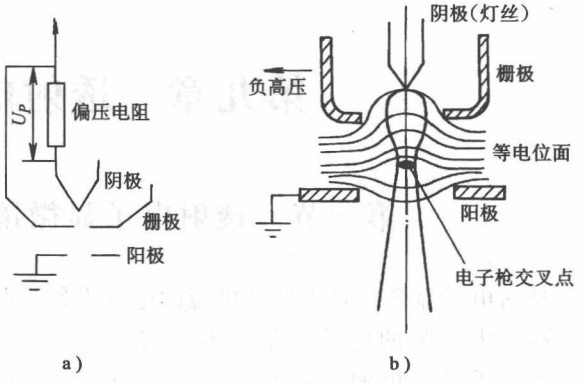


图 9-2 电子枪

a)自偏压回路 b)电子枪内的等电位面

（二）聚光镜

聚光镜用来会聚电子枪射出的电子束，以最小的损失照明样品，调节照明强度、孔径角和束斑大小。一般都采用双聚光镜系统，如图 9-3 所示。第一聚光镜是强励磁透镜，束斑缩小率为 10～50 倍，将电子枪第一交叉点束斑缩小为 ϕ1～5μm；而第二聚光镜是弱励磁透镜，适焦时放大倍数为 2 倍左右。结果在样品平面上可获得 ϕ2～10μm 的照明电子束斑。

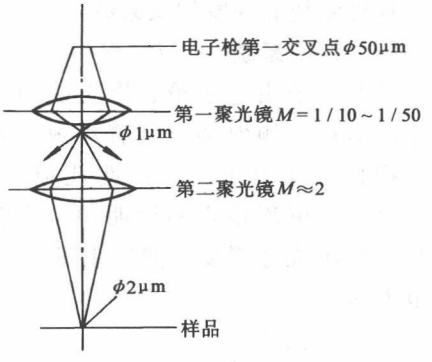


图 9-3 照明系统光路

二、成像系统

成像系统主要由物镜、中间镜和投影镜组成。

（一）物镜

物镜是用来形成第一幅高分辨率电子显微图像或电子衍射花样的透镜。透射电子显微镜分辨率的高低主要取决于物镜。因为物镜的任何缺陷都将被成像系统中其他透镜进一步放大。欲获得物镜的高分辨率，必须尽可能降低像差。通常采用强励磁、短焦距的物镜，像差小。

物镜是一个强励磁、短焦距的透镜(f=1～3mm)，它的放大倍数较高，一般为 100～300 倍。目前，高质量的物镜其分辨率可达 0.1nm 左右。

物镜的分辨率主要取决于极靴的形状和加工精度。一般来说，极靴的内孔和上下极靴之间的距离越小，物镜的分辨率就越高。为了减小物镜的球差，往往在物镜的后焦面上安放一个物镜光阑。物镜光阑不仅具有减小球差、像散和色差的作用，而且可以提高图像的衬度。此外，在以后的讨论中还可以看到，物镜光阑位于后焦面位置上时，可以方便地进行暗场及衍衬成像操作。

（二）中间镜

中间镜是一个弱励磁的长焦距变倍率透镜，可在 0～20 倍范围调节。当放大倍数大于 1

时，用来进一步放大物镜像；当放大倍数小于 1 时，用来缩小物镜像。

在电镜操作过程中，主要是利用中间镜的可变倍率来控制电镜的总放大倍数。如果物镜的放大倍数 $M_o = 100$，投影镜的放大倍数 $M_p = 100$，则中间镜放大倍数 $M_i = 20$ 时，总放大倍数 $M = 100 \times 20 \times 100 = 200000$ 倍；若 $M_i = 1$，则总放大倍数为 10000 倍；如果 $M_i = 1/10$，则总放大倍数仅为 1000 倍。

如果把中间镜的物平面和物镜的像平面重合，则在荧光屏上得到一幅放大像，这就是电子显微镜中的成像操作，如图 9-4a 所示；如果把中间镜的物平面和物镜的背焦面重合，则在荧光屏上得到一幅电子衍射花样，这就是透射电子显微镜中的电子衍射操作，如图 9-4b 所示。

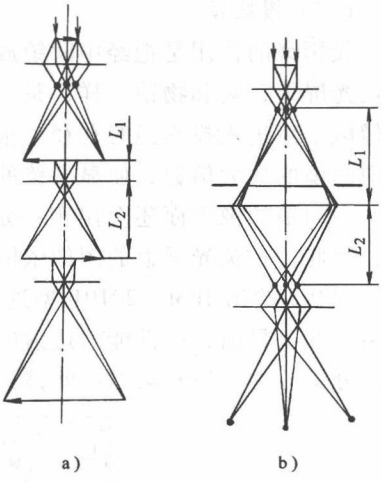


图 9-4　成像系统光路
a)高倍放大　b)电子衍射

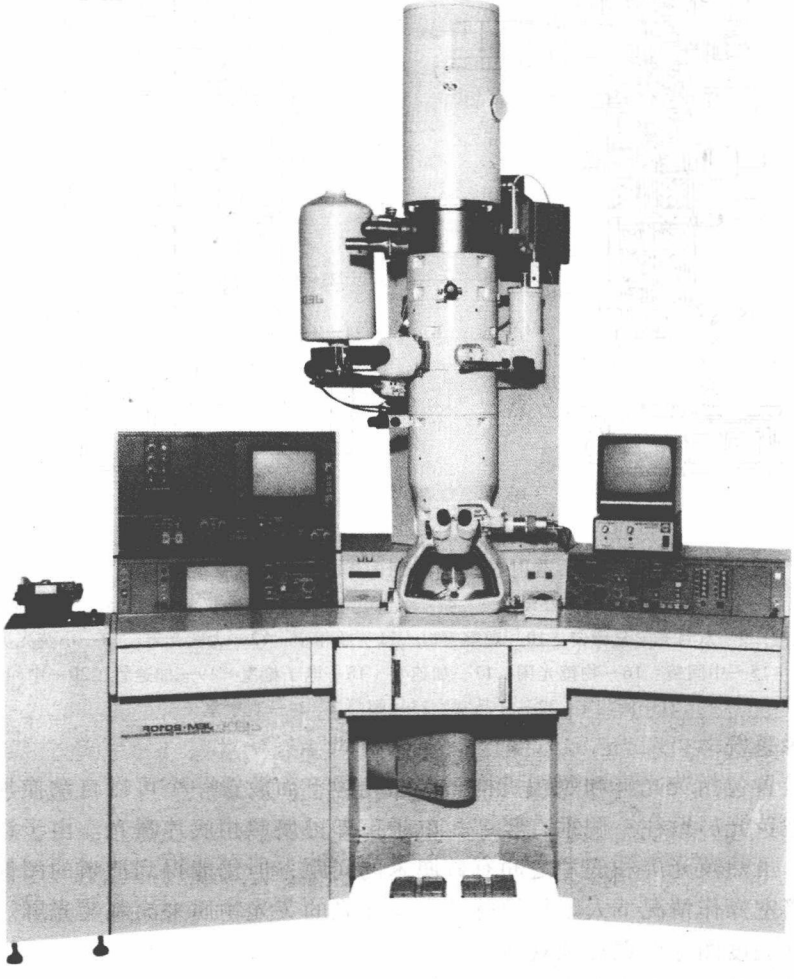


图 9-5　JEM—2010F 型透射电子显微镜外观图

（三）投影镜

投影镜的作用是把经中间镜放大（或缩小）的像（或电子衍射花样）进一步放大，并投影到荧光屏上，它和物镜一样，是一个短焦距的强磁透镜。投影镜的励磁电流是固定的，因为成像电子束进入投影镜时孔径角很小（约 10^{-5} rad），因此它的景深和焦长都非常大。即使改变中间镜的放大倍数，使显微镜的总放大倍数有很大的变化，也不会影响图像的清晰度。有时，中间镜的像平面还会出现一定的位移，由于这个位移距离仍处于投影镜的景深范围之内，因此，在荧光屏上的图像依旧是清晰的。

图 9-5 给出 JEM—2010F 型透射电子显微镜的外观图。图 9-6 给出镜筒结构剖面图和真空系统图。目前，高性能的透射电子显微镜大都采用 5 级透镜放大，即中间镜和投影镜有两级，分第一中间镜和第二中间镜，第一投影镜和第二投影镜（图 9-6）。

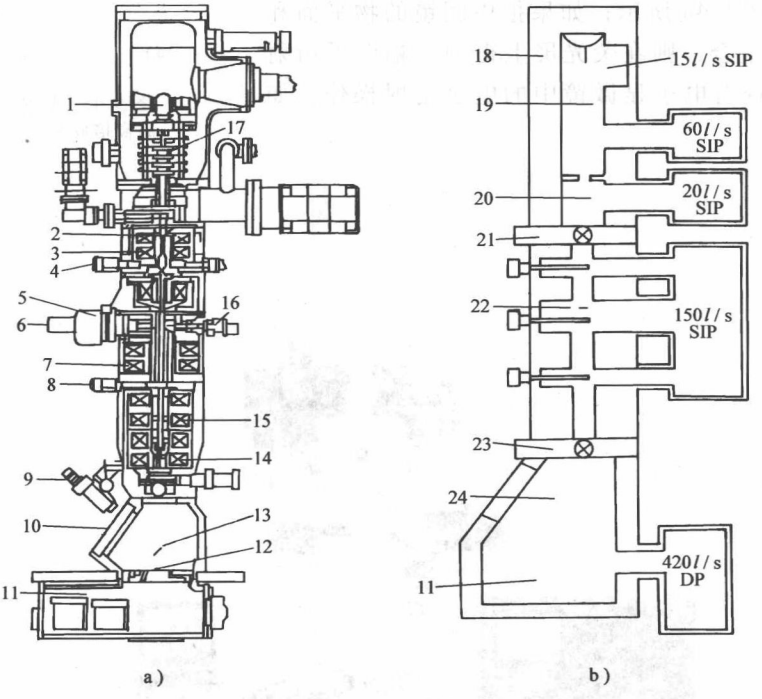


图 9-6 JEM—2010F 透射电镜镜筒剖面图 a）与真空系统配置 b）

1—电子枪 2—第一聚光镜 3—第二聚光镜 4—聚光镜光阑 5—测角仪 6—样品台 7—物镜 8—选区光阑 9—双目光学显微镜 10—观察窗口 11—照相室 12—大荧光屏 13—小荧光屏 14—投影镜 15—中间镜 16—物镜光阑 17—加速管 18—电子枪室 19—加速管 20—中间室 21—阀门 1 22—样品室 23—阀门 2 24—观察室

三、观察记录系统

观察和记录装置包括荧光屏和照相机构。在荧光屏下面放置一个可以自动换片的照相暗盒，照相时只要把荧光屏掀往一侧垂直竖起，电子束即可使照相底片曝光。由于透射电子显微镜的焦长很大，虽然荧光屏和底片之间有数厘米的间距，但仍能得到清晰的图像。

通常采用在暗室操作情况下人眼较敏感的、发绿光的荧光物质来涂制荧光屏。这样有利于高放大倍数、低亮度图像的聚焦和观察。

电子感光片是一种对电子束曝光敏感、颗粒度很小的溴化物乳胶底片，它是一种红色盲

片。由于电子与乳胶相互作用比光子强得多，照相曝光时间很短，只需几秒钟。早期的电子显微镜用手动快门，构造简单，但曝光不均匀。新型电子显微镜均采用电磁快门，与荧光屏动作密切配合，动作迅速，曝光均匀；有的还装有自动曝光装置，根据荧光屏上图像的亮度，自动地确定曝光所需的时间。如果配上适当的电子线路，还可以实现拍片自动记数。

现代的透射电镜常使用慢扫描 CCD 相机，这种 CCD 数字成像技术可将电子显微图像（或电子衍射花样）转接到计算机的显示器上，图像观察和存储非常方便。

电子显微镜工作时，整个电子通道都必须置于真空系统之内。新式的电子显微镜中电子枪、镜筒和照相室之间都装有气阀，各部分都可单独地抽真空和单独放气，因此，在更换灯丝、清洗镜筒和更换底片时，可不破坏其他部分的真空状态（图 9-6）。

第二节　主要部件的结构与工作原理

一、样品平移与倾斜装置（样品台）

透射电子显微镜样品既小又薄，复型样品通常需用一种有许多网孔（如 0.075mm 方孔或圆孔），外径 3mm 的样品铜网来支持，如图 9-7 所示。样品台的作用是承载样品，并使样品能在物镜极靴孔内平移、倾斜、旋转，以选择感兴趣的样品区域或位向进行观察分析。

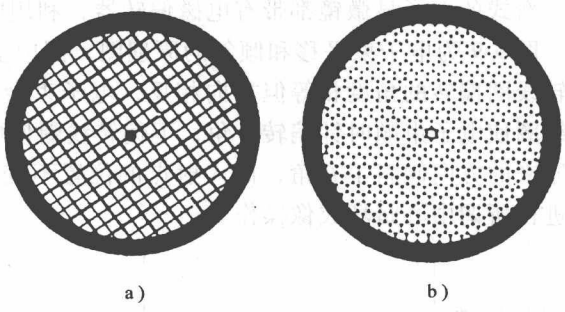


图 9-7　样品铜网放大像
a）方孔　b）圆孔

对样品台的要求是非常严格的。首先必须使样品铜网牢固地夹持在样品座中并保持良好的热、电接触，减小因电子照射引起的热或电荷堆积而产生样品的损伤或图像漂移。平移是任何样品台最基本的动作，通常在两个相互垂直方向上样品平移最大值为 ±1mm，以确保样品铜网上大部分区域都能观察到；样品移动机构要有足够的机械精度，无效行程应尽可能小。总而言之，在照相曝光期间，样品图像的漂移量应小于相应情况下显微镜像的分辨率。

在电镜下分析薄晶体样品的组织结构时，应对它进行三维立体的观察，即不仅要求样品能平移以选择视野，而且必须使样品相对于电子束照射方向作有目的的倾斜，以便从不同方位获得各种形貌和晶体学的信息。新式的电子显微镜常配备精度很高的样品倾斜装置。这里重点讨论晶体结构分析中用得最普遍的倾斜装置——侧插式倾斜装置。

所谓“侧插”就是样品杆从侧面进入物镜极靴中去的意思。倾斜装置由两个部分组成，如图 9-8 所示。主体部分是一个圆柱分度盘，它的水平轴线 x—x 和镜筒的中心线 z 垂直相交，水平轴就是样品台的倾斜轴，样品倾斜时，倾斜的度数可直接在分度盘上读出。主体以外部分是样品杆，它的前端可装载铜网夹持样品或直接装载直径为 3mm 的圆片状薄晶体样品。样品杆沿圆柱分度盘的中间孔插入镜筒，使圆片样品正好位于电子束的照射位置上。分度盘是由带刻度的两段圆柱体组成，其中一段圆柱Ⅰ的一个端面和镜筒固定，另一段圆柱Ⅱ可以绕倾斜轴线旋转。圆柱Ⅱ绕倾斜轴旋转时，样品杆也跟着转动。如果样品上的观察点正

好和图中两轴线的交点 O 重合时，则样品倾斜时观察点不会移到视域外面去。为了使样品上所有点都能有机会和交点 O 重合，样品杆可以通过机械传动装置在圆柱刻度盘Ⅱ的中间孔内作适当的水平移动和上下调整。

有的样品杆本身还带有使样品倾斜或原位旋转的装置。这些样品杆和倾斜样品台组合在一起就是侧插式双倾样品台和单倾旋转样品台。目前双倾样品台是最常用的，它可以使样品沿 x 轴和 y 轴倾转 ±45°。在晶体结构分析中，利用样品倾斜和旋转装置可以测定晶体的位向、相变时的惯习面以及析出相的方位等。

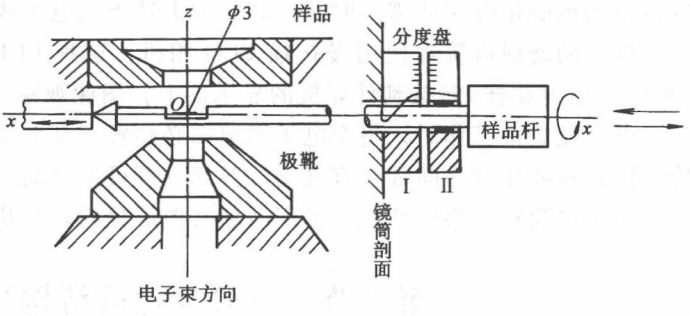


图 9-8 侧插式样品倾斜装置

二、电子束倾斜与平移装置

新式的电子显微镜都带有电磁偏转器，利用电磁偏转器可以使入射电子束平移和倾斜。

图 9-9 为电子束平移和倾斜的原理图，图中上、下两个偏转线圈是联动的，如果上、下偏转线圈偏转的角度相等但方向相反，电子束会进行平移运动，如图 9-9a 所示。如果上偏转线圈使电子束顺时针偏转 θ 角，下偏转线圈使电子束逆时针偏转 $\theta+\beta$ 角，则电子束相对于原来的方向倾斜了 β 角，而入射点的位置不变，如图 9-9b 所示。利用电子束原位倾斜可以进行所谓中心暗场成像操作。

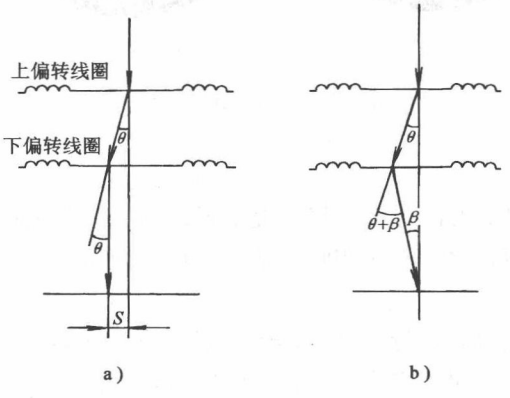


图 9-9 电子束平移和倾斜的原理图
a)平移 b)倾斜

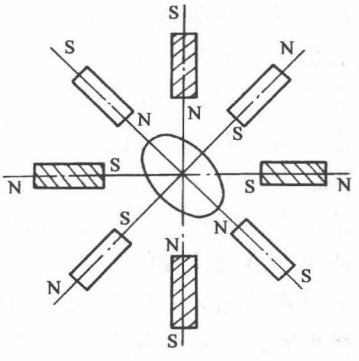


图 9-10 电磁式消像散器示意图

三、消像散器

消像散器可以是机械式的，也可以是电磁式的。机械式的是在电磁透镜的磁场周围放置几块位置可以调节的导磁体，用它们来吸引一部分磁场，把固有的椭圆形磁场校正成接近旋转对称的磁场。电磁式的是通过电磁极间的吸引和排斥来校正椭圆形磁场的，如图 9-10 所示。图中两组四对电磁体排列在透镜磁场的外围，每对电磁体均采取同极相对的安置方式。通过改变这两组电磁体的励磁强度和磁场的方向，就可以把固有的椭圆形磁场校正成旋转对称磁场，起到了消除像散的作用。消像散器一般都安装在透镜的上、下极靴之间。

四、光阑

在透射电子显微镜中有三种主要活动光阑，它们是聚光镜光阑、物镜光阑和选区光阑。

（一）聚光镜光阑

聚光镜光阑的作用是限制照明孔径角。在双聚光镜系统中，光阑常装在第二聚光镜的下方。光阑孔的直径为 20～400μm；作一般分析观察时，聚光镜的光阑孔直径可为 200～300μm；若作微束分析时，则应采用小孔径光阑。

（二）物镜光阑

物镜光阑又称为衬度光阑，通常它被安放在物镜的后焦面上。常用物镜光阑孔的直径是 20～120μm 范围。电子束通过薄膜样品后会产生散射和衍射。散射角（或衍射角）较大的电子被光阑挡住，不能继续进入镜筒成像，从而就会在像平面上形成具有一定衬度的图像。光阑孔越小，被挡去的电子越多，图像的衬度就越大，这就是物镜光阑又称衬度光阑的原因。加入物镜光阑使物镜孔径角减小，能减小像差，得到质量较高的显微图像。物镜光阑的另一个主要作用是在后焦面上套取衍射束的斑点（即副焦点）成像，这就是所谓暗场像。利用明暗场显微图像的对照分析，可以方便地进行物相鉴定和缺陷分析。

物镜光阑都用无磁性的金属（铂、钼等）制造。由于小光阑孔很容易受到污染，高性能的电镜中常用抗污染光阑或称自洁光阑，它的结构如图 9-11 所示。这种光阑常做成四个一组，每个光阑孔的周围开有缝隙，使光阑孔受电子束照射后热量不易散出。由于光阑孔常处于高温状态，污染物就不易沉积上去。四个一组的光阑孔被安装在一个光阑杆的支架上，使用时，通过光阑杆的分挡机构按需要依次插入，使光阑孔中心位于电子束的轴线上（光阑中心和主焦点重合）。

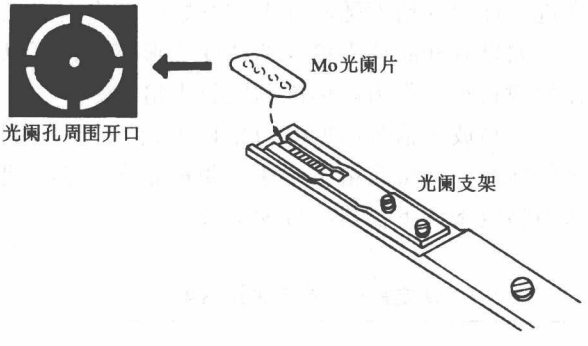


图 9-11　抗污染光阑

（三）选区光阑

选区光阑又称场限光阑或视场光阑。为了分析样品上的一个微小区域，应该在样品上放一个光阑，使电子束只能通过光阑孔限定的微区。对这个微区进行衍射分析叫做选区衍射。由于样品上待分析的微区很小，一般是微米数量级。制作这样大小的光阑孔在技术上还有一定的困难，加之小光阑孔极易污染，因此，选区光阑一般都放在物镜的像平面位置。这样布置达到的效果与光阑放在样品平面处是完全一样的，但光阑孔的直径就可以做得比较大。如果物镜放大倍数是 50 倍，则一个直径等于 50μm 的光阑就可以选择样品上直径为 1μm 的区域。

选区光阑同样是用无磁性金属材料制成的，一般选区光阑孔的直径位于 20～400μm 范围之间，和物镜光阑一样它同样可制成大小不同的四孔一组的光阑片，由光阑支架分挡推入镜筒。

第三节　透射电子显微镜分辨率和放大倍数的测定

点分辨率的测定：将铂、铂-铱或铂-钯等金属或合金，用真空蒸发的方法可以得到粒度

为 0.5 ~ 1nm、间距为 0.2 ~ 1nm 的粒子，将其均匀地分布在火棉胶(或碳)支持膜上，在高放大倍数下拍摄这些粒子的像。为了保证测定的可靠性，至少在同样条件下拍摄两张底片，然后经光学放大(5 倍左右)，从照片上找出粒子间最小间距，除以总放大倍数，即为相应电子显微镜的点分辨率，如图 9-12 所示。

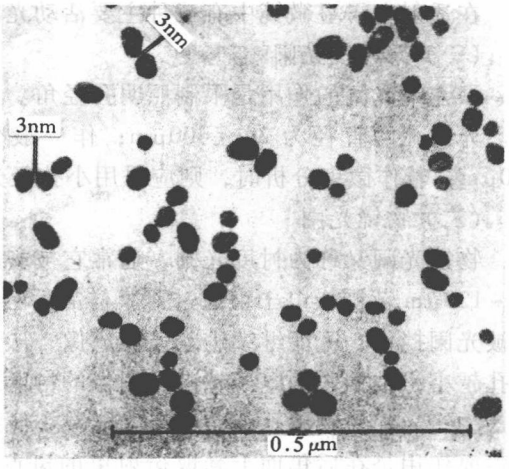


图 9-12 点分辨率的测定(真空蒸镀金颗粒)

晶格分辨率的测定：利用外延生长方法制得的定向单晶薄膜作为标样，拍摄其晶格像。这种方法的优点是不需要知道仪器的放大倍数，因为事先可精确地知道样品晶面间距。根据仪器分辨率的高低选择晶面间距不同的样品作标样，如图 9-13 所示。测定透射电子显微镜晶格分辨率常用的晶体见表 9-1。

透射电子显微镜的放大倍数将随样品平面高度、加速电压、透镜电流而变化。为了保持仪器放大倍数的精度，必须定期进行标定。最常用的方法是用衍射光栅复型作为标样，在一定条件(加速电压、透镜电流等)下，拍摄标样的放大像，然后从底片上测量光栅条纹像的平均间距，与实际光栅条纹间距之比即为仪器相应条件下的放大倍数，如图 9-14 所示。这样进行标定的精度随底片上条纹数的减少而降低。

如果对样品放大倍数的精度要求较高，可以在样品表面上放少量尺寸均匀并精确已知球径的塑料小球作为内标准测定放大倍数。

在高放大倍数(如 10 万倍以上)情况下，可以采用前面用来测定晶格分辨率的晶体样品来作标样，拍摄晶格条纹像，测量晶格像条纹间距，计算出条纹间距与实际晶面间距的比值即为相应条件下仪器的放大倍数。

表 9-1 测定晶格分辨率常用晶体

晶 体	衍射晶面	晶面间距/0.1nm
铜酞菁	(001)	12.6
铂酞菁	(001)	11.94
亚氯铂酸钾	(001)	4.13
	(100)	6.99
金	(200)	2.04
	(220)	1.44
钯	(111)	2.24
	(200)	1.94
	(400)	0.97

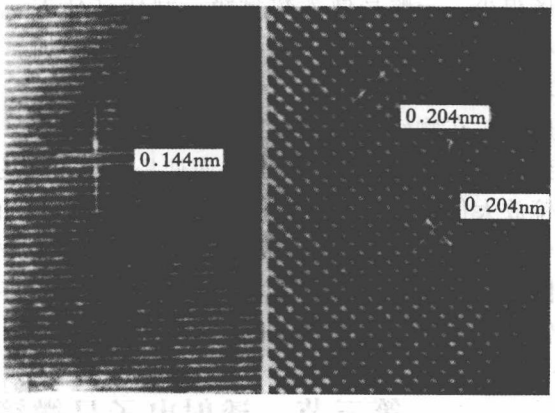


图 9-13 晶格分辨率测定金(220)、(200)晶格像

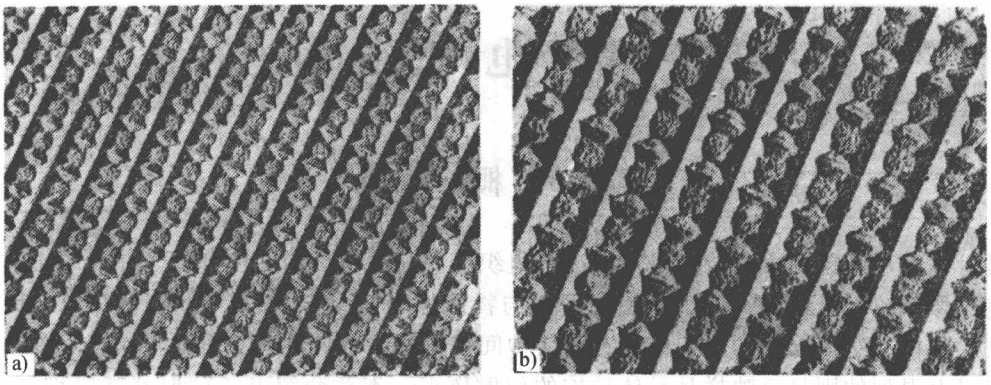


图 9-14　1152 条/mm 衍射光栅复型放大像

a)5700 倍　b)8750 倍

习　题

1. 透射电子显微镜主要由几大系统构成？各系统之间关系如何？

2. 照明系统的作用是什么？它应满足什么要求？

3. 成像系统的主要构成及特点是什么？

4. 分别说明成像操作与衍射操作时各级透射电子显微镜(像平面与物平面)之间的相对位置关系，并画出光路图。

5. 样品台的结构与功能如何？它应满足哪些要求？

6. 透射电子显微镜中有哪些主要光阑？在什么位置？其作用如何？

7. 如何测定透射电子显微镜的分辨率与放大倍数？电子显微镜的哪些主要参数控制着分辨率与放大倍数？

8. 点分辨率和晶格分辨率有何不同？同一电子显微镜的这两种分辨率哪个高？为什么？

第十章　电子衍射

第一节　概　　述

透射电子显微镜的主要特点是可以进行组织形貌与晶体结构同位分析。在介绍透射电子显微镜成像系统中已讲到，使中间镜物平面与物镜像平面重合(成像操作)，在观察屏上得到的是反映样品组织形态的形貌图像；而使中间镜的物平面与物镜背焦面重合(衍射操作)，在观察屏上得到的则是反映样品晶体结构的衍射斑点。本章介绍电子衍射基本原理与方法。下一章将介绍衍衬成像原理与应用。

电子衍射的原理和 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。两种衍射技术所得到的衍射花样在几何特征上也大致相似。多晶体的电子衍射花样是一系列不同半径的同心圆环，单晶衍射花样由排列得十分整齐的许多斑点组成。而非

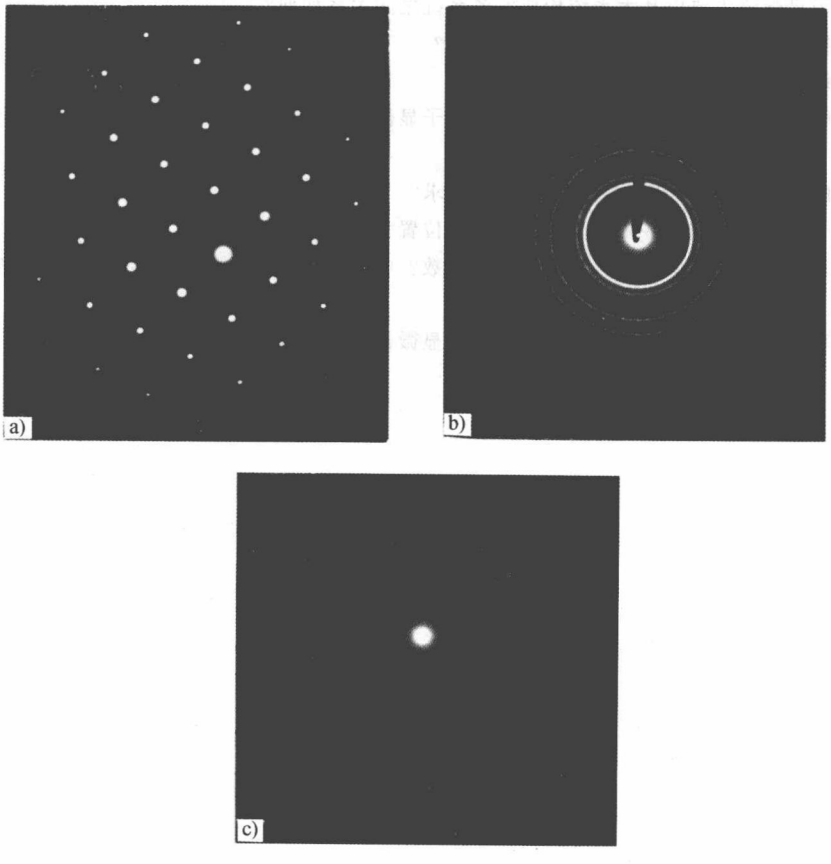


图 10-1　单晶体、多晶体及非晶体的电子衍射花样
a)单晶 c-ZrO_2　b)多晶 Au　c)Si_3N_4 陶瓷中的非晶态晶间相

晶态物质的衍射花样只有一个漫散的中心斑点，如图 10-1 所示。由于电子波与 X 射线相比有其本身的特性，因此电子衍射和 X 射线衍射相比较时具有下列不同之处：

1）电子波的波长比 X 射线短得多，在同样满足布拉格条件时，它的衍射角 θ 很小，约为 10^{-2}rad。而 X 射线产生衍射时，其衍射角最大可接近$\frac{\pi}{2}$。

2）在进行电子衍射操作时采用薄晶样品，薄样品的倒易阵点会沿着样品厚度方向延伸成杆状，因此，增加了倒易阵点和爱瓦尔德球相交截的机会，结果使略为偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射。

3）因为电子波的波长短，采用爱瓦尔德球图解时，反射球的半径很大，在衍射角 θ 较小的范围内反射球的球面可以近似地看成是一个平面，从而也可以认为电子衍射产生的衍射斑点大致分布在一个二维倒易截面内。这个结果使晶体产生的衍射花样能比较直观地反映晶体内各晶面的位向，给分析带来不少方便。

4）原子对电子的散射能力远高于它对 X 射线的散射能力（约高出四个数量级），故电子衍射束的强度较大，适合于微区分析，且摄取衍射花样时曝光时间仅需数秒钟。

第二节 电子衍射原理

一、布拉格定律

由 X 射线衍射原理我们已经得出布拉格方程的一般形式

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

因为

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} \leqslant 1$$

所以

$$\lambda \leqslant 2d$$

这说明，对于给定的晶体样品，只有当入射波长足够短时，才能产生衍射。而对于电子显微镜的照明光源——高能电子束来说，比 X 射线更容易满足。通常的透射电子显微镜的加速电压为 100 ~ 200kV，即电子波的波长为 10^{-3}nm 数量级，而常见晶体的晶面间距为 10^{-1}nm 数量级，于是

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

$$\theta = 10^{-2}\text{rad} < 1°$$

这表明电子衍射的衍射角总是非常小的，这是它的花样特征之所以区别于 X 射线衍射的主要原因。

二、倒易点阵与爱瓦尔德球图解法

（一）倒易点阵的概念

晶体的电子衍射（包括 X 射线单晶衍射）结果得到的是一系列规则排列的斑点。这些斑点虽然与晶体点阵结构有一定对应关系，但又不是晶体某晶面上原子排列的直观影像。人们在长期实验中发现，晶体点阵结构与其电子衍射斑点之间可以通过另外一个假想的点阵很好地联系起来，这就是倒易点阵。通过倒易点阵可以把晶体的电子衍射斑点直接解释成晶体相应晶面的衍射结果。也可以说，电子衍射斑点就是与晶体相对应的倒易点阵中某一截面上阵

点排列的像。

倒易点阵是与正点阵相对应的量纲为长度倒数的一个三维空间(倒易空间)点阵，它的真面目只有从它的性质及其与正点阵的关系中才能真正了解。

1. 倒易点阵中基本矢量的定义

设正点阵的原点为 O，基本矢量为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$，倒易点阵的原点为 O^*，基本矢量为 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$(图 10-2)，则有

$$\boldsymbol{a}^* = \frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{V},\ \boldsymbol{b}^* = \frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{V},\ \boldsymbol{c}^* = \frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{V} \tag{10-1}$$

式中，V 为正点阵中单胞的体积，有

$$V = \boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}) = \boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}) = \boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})$$

上式表明某一倒易基本矢量垂直于正点阵中和自己异名的二基本矢量所成的平面。

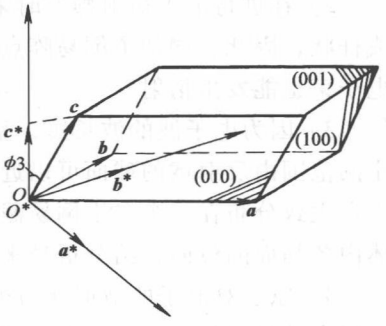


图 10-2 倒易基本矢量和正空间基本矢量之间的关系

2. 倒易点阵的性质

1) 根据式(10-1)有

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a} = \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b} = 0 \tag{10-2}$$

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b} = \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c} = 1 \tag{10-3}$$

即正倒点阵异名基本矢量点乘为 0，同名基本矢量点乘为 1。

2) 在倒易点阵中，由原点 O^* 指向任意坐标为 hkl 的阵点的矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$(倒易矢量)为

$$\boldsymbol{g}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \tag{10-4}$$

式中，hkl 为正点阵中的晶面指数。

式(10-4)表明：① 倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 垂直于正点阵中相应的(hkl)晶面，或平行于它的法向 $\boldsymbol{N}_{hkl}$。② 倒易点阵中的一个点代表的是正点阵中的一组晶面(图 10-3)。

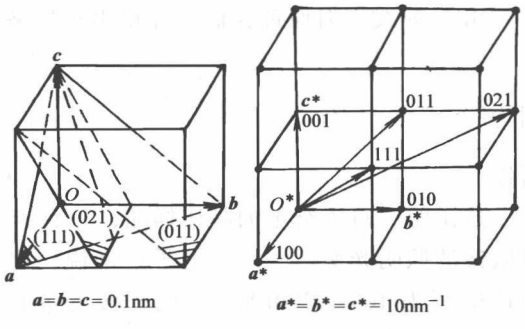


图 10-3 正点阵和倒易点阵的几何对应关系

3) 倒易矢量的长度等于正点阵中相应晶面间距的倒数，即

$$g_{hkl} = 1/d_{hkl} \tag{10-5}$$

4) 对正交点阵，有

$$\boldsymbol{a}^* /\!/ \boldsymbol{a},\ \boldsymbol{b}^* /\!/ \boldsymbol{b},\ \boldsymbol{c}^* /\!/ \boldsymbol{c},\ a^* = \frac{1}{a},\ b^* = \frac{1}{b},\ c^* = \frac{1}{c} \tag{10-6}$$

5) 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，即倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 是与相应指数的晶向[hkl]平行的。

(二) 爱瓦尔德球图解法

在了解了倒易点阵的基础上，我们便可以通过爱瓦尔德球图解法将布拉格定律用几何图形直观地表达出来，即爱瓦尔德球图解法是布拉格定律的几何表达形式。

在倒易空间中，画出衍射晶体的倒易点阵，以倒易原点 O^* 为端点作入射波的波矢量 $\boldsymbol{k}$(即图 10-4 中的矢量 OO^*)，该矢量平行于入射束方向，长度等于波长的倒数，即

$$k=\frac{1}{\lambda}$$

以 O 为中心，$1/\lambda$ 为半径作一个球，这就是爱瓦尔德球(或称为反射球)。此时，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)与入射束的方向必满足布拉格条件，而衍射束的方向就是 $\overrightarrow{OG}$，或者写成衍射波的波矢量 $\boldsymbol{k}'$，其长度也等于反射球的半径 $1/\lambda$。

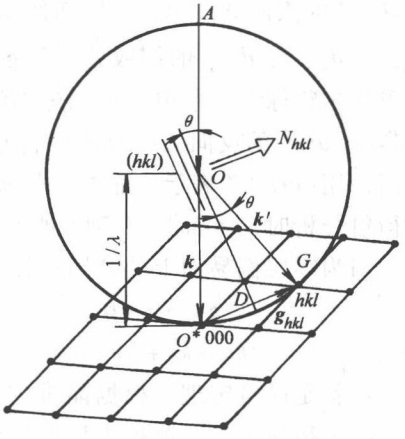


图 10-4　爱瓦尔德球作图法

根据倒易矢量的定义，$\overrightarrow{O^*G}=\boldsymbol{g}$，于是得到

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}=\boldsymbol{g} \tag{10-7}$$

由图 10-4 的简单分析即可证明，式(10-7)与布拉格定律是完全等价的。由 O 向 O^*G 作垂线，垂足为 D，因为 $\boldsymbol{g}$ 平行于(hkl)晶面的法向 $\boldsymbol{N}_{hkl}$，所以 OD 就是正空间中(hkl)晶面的方位，若它与入射束方向的夹角为 θ，则有

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

即

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

由于

$$g=\frac{1}{d},\quad k=\frac{1}{\lambda}$$

故有

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

同时，由图(10-4)可知，$\boldsymbol{k}'$与 $\boldsymbol{k}$ 的夹角(即衍射束与透射束的夹角)等于 2θ，这与布拉格定律的结果也是一致的。

图 10-4 中应注意矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$的方向，它和衍射晶面的法线方向一致。因为已经设定 $\boldsymbol{g}_{hkl}$矢量的模是衍射晶面面间距的倒数，因此位于倒易空间中的矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$具有代表正空间中(hkl)衍射晶面的特性，所以它又称为衍射晶面矢量。

爱瓦尔德球内的三个矢量 $\boldsymbol{k}$、$\boldsymbol{k}'$和 $\boldsymbol{g}_{hkl}$清楚地描绘了入射束、衍射束和衍射晶面之间的相对关系。在以后的电子衍射分析中，将常常应用爱瓦尔德球图解法这个有效的工具。

在作图过程中，首先规定爱瓦尔德球的半径为 $1/\lambda$，又因 $g_{hkl}=1/d_{hkl}$，由于这两个条件，使爱瓦尔德球本身已置于倒易空间中去了。在倒易空间中任一 $\boldsymbol{g}_{hkl}$矢量就是正空间中(hkl)晶面代表，如果能记录到各 $\boldsymbol{g}_{hkl}$矢量的排列方式，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，这就是电子衍射分析要解决的主要问题。

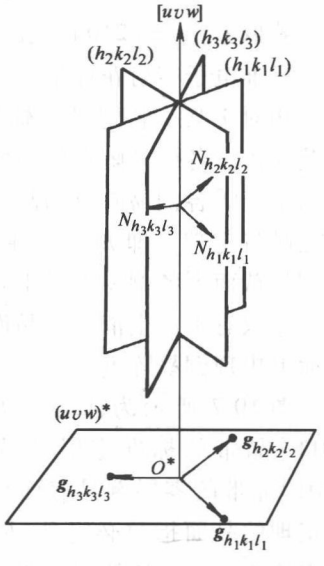


图 10-5　晶带及其倒易面

三、晶带定理与零层倒易截面

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

图 10-5 所示为正空间中晶体的[uvw]晶带及其相应的零层倒易截面(通过倒易原点)。图中晶面($h_1k_1l_1$)、($h_2k_2l_2$)、

$(h_3k_3l_3)$的法向 N_1、N_2、N_3 和倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{h_1k_1l_1}$、$\boldsymbol{g}_{h_2k_2l_2}$、$\boldsymbol{g}_{h_3k_3l_3}$的方向相同，且各晶面面间距 $d_{h_1k_1l_1}$、$d_{h_2k_2l_2}$、$d_{h_3k_3l_3}$的倒数分别和 $\boldsymbol{g}_{h_1k_1l_1}$、$\boldsymbol{g}_{h_2k_2l_2}$、$\boldsymbol{g}_{h_3k_3l_3}$的长度相等，倒易面上坐标原点 O^* 就是爱瓦尔德球上入射电子束和球面的交点。由于晶体的倒易点阵是三维点阵，如果电子束沿晶带轴[uvw]的反向入射时，通过原点 O^* 的倒易平面只有一个，则此二维平面称为零层倒易面，用$(uvw)_0^*$ 表示。显然，$(uvw)_0^*$ 的法线正好和正空间中的晶带轴[uvw]重合。进行电子衍射分析时，大都是以零层倒易面作为主要分析对象的。

因为零层倒易面上的各倒易矢量都和晶带轴 $\boldsymbol{r}=[uvw]$垂直，故有

$$\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{r}=0$$

即

$$hu+kv+lw=0$$

这就是晶带定理。根据晶带定理，只要通过电子衍射实验，测得零层倒易面上任意两个 $\boldsymbol{g}_{hkl}$矢量，即可求出正空间内晶带轴指数。由于晶带轴和电子束照射的轴线重合，因此，就可能断定晶体样品和电子束之间的相对方位。

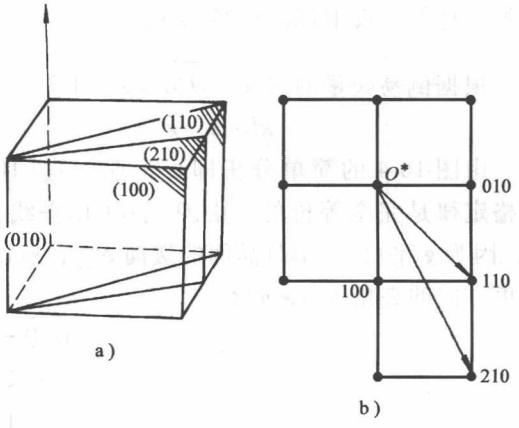


图 10-6 立方晶体[001]晶带的倒易平面

a)正空间 b)倒易矢量

图 10-6a 所示为一个立方晶胞，若以[001]作晶带轴时，(100)、(010)、(110)和(210)等晶面均和[001]平行，相应的零层倒易截面如图 10-6b 所示。此时，[001]·[100]=[001]·[010]=[001]·[110]=[001]·[210]=0。如果在零层倒易截面上任取两个倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{h_1k_1l_1}$和 $\boldsymbol{g}_{h_2k_2l_2}$，将它们叉乘，则有

$$[uvw]=\boldsymbol{g}_{h_1k_1l_1}\times\boldsymbol{g}_{h_2k_2l_2} \tag{10-8}$$

$$u=k_1l_2-k_2l_1,\quad v=l_1h_2-l_2h_1,\quad w=h_1k_2-h_2k_1$$

若取 $\boldsymbol{g}_{h_1k_1l_1}=[210]$，$\boldsymbol{g}_{h_2k_2l_2}=[110]$，则$[uvw]=[001]$。

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。相对于某一特定晶带轴[uvw]的零层倒易截面内，各倒易阵点的指数受到两个条件的约束：①各倒易阵点和晶带轴指数间必须满足晶带定理，即 $hu+kv+lw=0$，因为零层倒易截面上各倒易矢量垂直于它们的晶带轴。②只有不产生消光的晶面才能在零层倒易面上出现倒易阵点。

图 10-7 所示为体心立方晶体[001]和[011]晶带的标准零层倒易截面图。对于[001]晶带的零层倒易截面来说，要满足晶带定理的晶面指数必定是{$hk0$}型的，同时考虑体心立方晶体的消光条件是三个指数之和应是奇数，因此，必须使 h、k 两个指数

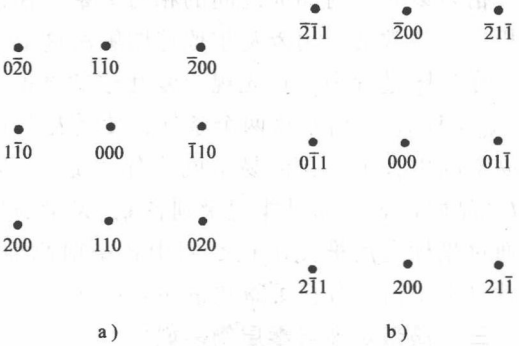


图 10-7 体心立方晶体[001]和[011]晶带的标准零层倒易截面图

a)[001]晶带标准零层倒易截面图

b)[011]晶带标准零层倒易截面图

之和是偶数，此时在中心点 000 周围最近八个点的指数应是 110、$\bar{1}\,\bar{1}0$、$1\bar{1}0$、$\bar{1}10$、200、$\bar{2}00$、020、$0\bar{2}0$。再来看[011]晶带的标准零层倒易截面，满足晶带定理的条件是衍射晶面的 k 和 l 两个指数必须相等和符号相反；如果同时再考虑结构消光条件，则指数 h 必须是偶数。因此，在中心点 000 周围的八个点应是 $01\bar{1}$、$0\bar{1}1$、$\bar{2}00$、200、$2\,1\,\bar{1}$、$\bar{2}\,\bar{1}\,1$、$2\bar{1}1$、$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$。

如果晶体是面心立方结构，则服从晶带定理的条件和体心立方晶体是相同的，但结构消光条件却不同。面心立方晶体衍射晶面的指数必须是全奇或全偶时才不消光，[001]晶带零层倒易截面中只有 h 和 k 两个指数都是偶数时倒易阵点才能存在，因此在中心点 000 周围的八个倒易阵点指数应是 200、$\bar{2}00$、020、$0\bar{2}0$、220、$\bar{2}\,\bar{2}\,0$、$\bar{2}20$ 和 $2\bar{2}0$。同理，面心立方晶体[011]晶带的零层倒易截面内，中心点 000 周围的八个倒易阵点是 $11\bar{1}$、$1\bar{1}1$、$\bar{1}11$、$\bar{1}\,\bar{1}\,1$、200、$\bar{2}00$、$02\bar{2}$ 和 $0\bar{2}2$。

根据上面的原理可以画出任意晶带的标准零层倒易平面。

在进行已知晶体的验证时，把摄得的电子衍射花样和标准倒易截面（标准衍射花样）进行对照，便可直接标定各衍射晶面的指数，这是标定单晶衍射花样的一种常用方法。应该指出的是，对立方晶体（指简单立方、体心立方、面心立方等）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。

四、结构因子——倒易阵点的权重

所有满足布拉格定律或者倒易阵点正好落在爱瓦尔德球球面上的（hkl）晶面组是否都会产生衍射束？我们从 X 射线衍射已经知道，衍射束的强度

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

F_{hkl} 为（hkl）晶面组的结构因子或结构振幅，表示晶体的正点阵晶胞内所有原子的散射波在衍射方向上的合成振幅，即

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp[2\pi \mathrm{i}(hx_j + ky_j + lz_j)] \tag{10-9}$$

式中，f_j 为晶胞中位于（x_j，y_j，z_j）的第 j 个原子的原子散射因数（或原子散射振幅）；n 为晶胞内原子数。

根据倒易点阵的概念，式（10-9）又可写成

$$F_g = F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp(2\pi \mathrm{i}\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{r}_j) \tag{10-10}$$

式中，$\boldsymbol{r}_j$ 为第 j 个原子的坐标矢量，有

$$\boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c}$$

当 $F_{hkl}=0$ 时，即使满足布拉格定律，也没有衍射束产生，因为每个晶胞内原子散射波的合成振幅为零，这称为结构消光。

在 X 射线衍射中已经计算过典型晶体结构的结构因子。常见的几种晶体结构的消光（即 $F_{hkl}=0$）规律如下：

简单立方：F_{hkl} 恒不等于零，即无消光现象。

面心立方：h、k、l 为异性数时，$F_{hkl}=0$；

h、k、l 为同性数时，$F_{hkl}\neq 0$（0 作偶数）。

例如，{100}、{210}、{112}等晶面族不会产生衍射，而{111}、{200}、{220}等晶面族可产生衍射。

体心立方：$h+k+l=$奇数时，$F_{hkl}=0$

$h+k+l=$偶数时，$F_{hkl}\neq 0$

例如，{100}、{111}、{012}等晶面族不产生衍射，而{200}、{110}、{112}等晶面族可产生衍射。

密排六方：$h+2k=3n$，$l=$奇数时，$F_{hkl}=0$。

例如，{0001}、$\{03\bar{3}1\}$和$\{\bar{2}115\}$等晶面不会产生衍射。

由此可见，满足布拉格定律只是产生衍射的必要条件，但并不充分，只有同时又满足$F\neq 0$的(hkl)晶面组才能得到衍射束。考虑到这一点，可以把结构振幅绝对值的平方$|F|^2$作为“权重”加到相应的倒易阵点上去，此时倒易点阵中各个阵点将不再是彼此等同的，“权重”的大小表明各阵点所对应的晶面组发生衍射时的衍射束强度。所以，凡“权重”为零，即$F=0$的阵点，都应当从倒易点阵中抹去，仅留下可能得到衍射束的阵点；只要这种$F\neq 0$的倒易阵点落在反射球面上，必有衍射束产生。这样，在图10-8b的面心立方晶体倒易点阵中把h、k、l有奇有偶的那些阵点(即图中画成空心圆圈的阵点，如100、110等)抹去以后，它就成了一个体心立方的点阵(注意：这个体心立方点阵的基本矢量长度为$2a^*$，并不等于实际倒易点阵的基本矢量a^*)。反过来，也不难证明，体心立方晶体的倒易点阵将具有面心立方的结构。

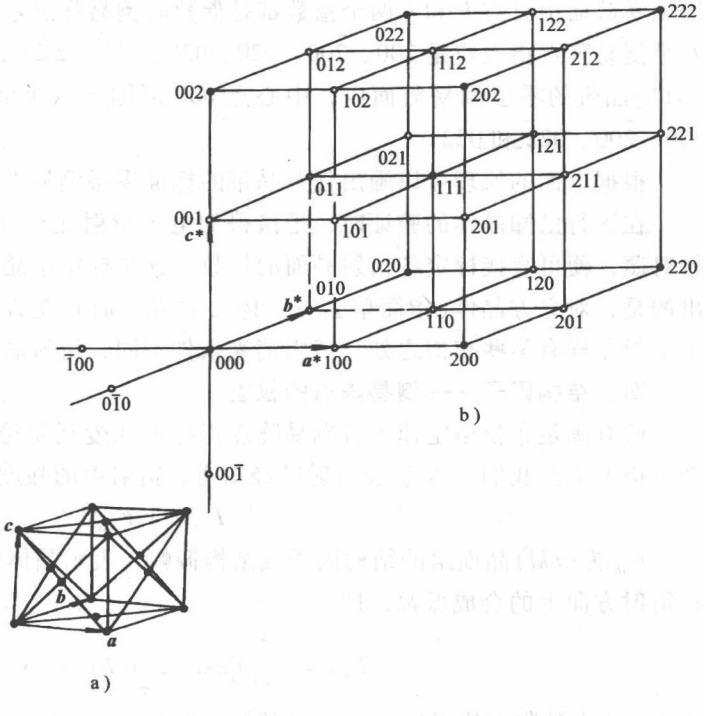


图10-8 面心立方点阵晶胞及其倒易点阵

a)面心立方点阵晶胞 b)倒易点阵

五、偏离矢量与倒易阵点扩展

从几何意义上来看，电子束方向与晶带轴重合时，零层倒易截面上除原点O^*以外的各倒易阵点不可能与爱瓦尔德球相交，因此各晶面都不会产生衍射，如图10-9a所示。如果要使晶带中某一晶面(或几个晶面)产生衍射，必须把晶体倾斜，使晶带轴稍微偏离电子束的轴线方向，此时零层倒易截面上倒易阵点就有可能和爱瓦尔德球面相交，即产生衍射，如图10-9b所

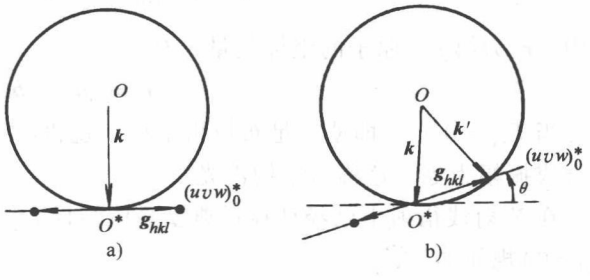


图10-9 理论上获得零层倒易截面比例图像(衍射花样)的条件

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

示。但是在电子衍射操作时，即使晶带轴和电子束的轴线严格保持重合(即对称入射)时，仍可使 $\boldsymbol{g}$ 矢量端点不在爱瓦尔德球面上的晶面产生衍射，即入射束与晶面的夹角和精确的布拉格角 θ_B($\theta_B=\sin^{-1}\frac{\lambda}{2d}$)存在某偏差 $\Delta\theta$ 时，衍射强度变弱，但不一定为 0，此时衍射方向的变化并不明显。衍射晶面位向与精确布拉格条件的允许偏差(以仍能得到衍射强度为极限)和样品晶体的形状和尺寸有关，这可以用倒易阵点的扩展来表示。由于实际的样品晶体都有确定的形状和有限的尺寸，因而它们的倒易阵点不是一个几何意义上的“点”，而是沿着晶体尺寸较小的方向发生扩展，扩展量为该方向上实际尺寸的倒数的 2 倍。对于电子显微镜中经常遇到的样品，薄片晶体的倒易阵点拉长为倒易“杆”，棒状晶体为倒易“盘”，细小颗粒晶体则为倒易“球”，如图 10-10 所示。

图 10-11 所示为倒易杆和爱瓦尔德球相交情况，杆的总长为$\frac{2}{t}$。由图 10-11 可知，在偏离布拉格角 $\pm\Delta\theta_{max}$范围内，倒易杆都能和球面相接触而产生衍射。偏离 $\Delta\theta$ 时，倒易杆中心至与爱瓦尔德球面交截点的距离可用矢量 $\boldsymbol{s}$ 表示，$\boldsymbol{s}$ 就是偏离矢量。$\Delta\theta$ 为正时，矢量 $\boldsymbol{s}$ 为正，反之为负。精确符合布拉格条件时，$\Delta\theta=0$，$\boldsymbol{s}$ 也等于零。图 10-12 所示为偏离矢量小于零、等于零和大于零的三种情况。如电子束不是对称入射，则中心斑点两侧的各衍射斑点的强度将出现不对称分布。由图 10-11 可知，偏离布拉格条件时，产生衍射的条件为

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}=\boldsymbol{g}+\boldsymbol{s}\ , \tag{10-11}$$

当 $\Delta\theta=\Delta\theta_{max}$时，相应的 $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{s}_{max}$，$\boldsymbol{s}_{max}=\frac{1}{t}$。当 $\Delta\theta>\Delta\theta_{max}$时，倒易杆不再和爱瓦尔德球相交，此时才无衍射产生。

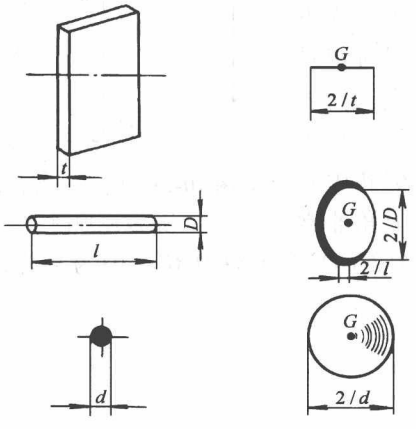


图 10-10 倒易阵点因样品晶体的形状和尺寸而扩展(G 为阵点中心)

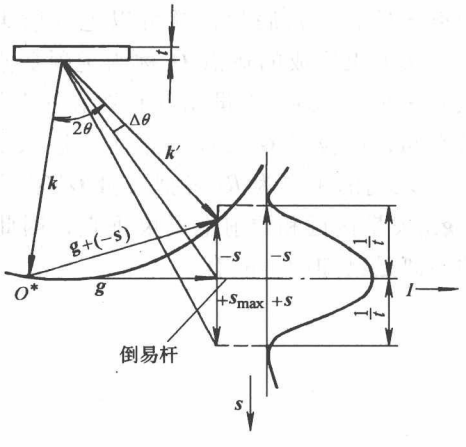


图 10-11 倒易杆和它的强度分布

零层倒易面的法线(即[uvw])偏离电子束入射方向时，如果偏离范围在 $\pm\Delta\theta_{max}$之内，衍射花样中各斑点的位置基本上保持不变(实际上斑点是有少量位移的，但位移量比测量误差小，故可不计)，但各斑点的强度变化很大，这可以从图 10-11 中衍射强度随 $\boldsymbol{s}$ 变化的曲线上得到解释。

薄晶体电子衍射时，倒易阵点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，即尽管在对称入射情况下，倒易阵点原点附近的扩展了的倒易阵点(杆)也能与爱瓦尔德球相交而得到中心斑点强而周围斑点弱的若干个衍射斑点。其他一些因素也可以促进电子衍射花样的形成。例如，电子束的波长短，使爱瓦尔德球在小角度范围内球面接近平面；加速电压波动，使爱瓦尔德球面有一定的厚度；电子束有一定的发散度等。

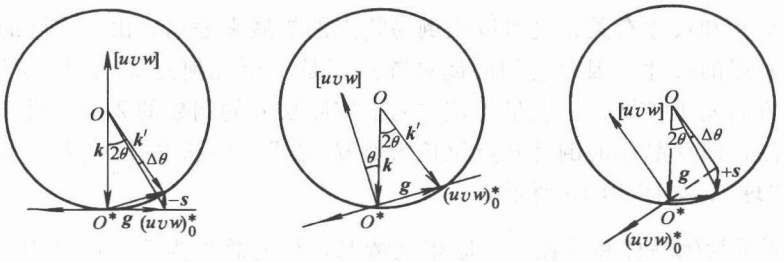


图 10-12 倒易杆和爱瓦尔德球相交时的三种典型情况

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)$\Delta\theta>0$，$s>0$

六、电子衍射基本公式

电子衍射操作是把倒易阵点的图像进行空间转换并在正空间中记录下来。用底片记录下来的图像称为衍射花样。图10-13所示为电子衍射花样形成原理图。待测样品安放在爱瓦尔德球的球心 O 处。入射电子束和样品内某一组晶面(hkl)相遇并满足布拉格条件时，则在 $\boldsymbol{k}'$ 方向上产生衍射束。$\boldsymbol{g}_{hkl}$ 是衍射晶面倒易矢量，它的端点位于爱瓦尔德球面上。在试样下方距离 L 处放一张底片，就可以把透射束和衍射束同时记录下来。透射束形成的斑点 O' 称为透射斑点或中心斑点。衍射斑点 G' 实际上是 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 矢量端点 G 在底片上的投影。端点 G 位于倒易空间，而投影 G' 已经通过转换进入了正空间。G' 和中心斑点 O' 之间的距离为 R(可把矢量 $\boldsymbol{O'G'}$ 写成 $\boldsymbol{R}$)。因 θ 角非常小，$\boldsymbol{g}_{hkl}$ 矢量接近和透射电子束垂直，因此，可以认为 $\triangle OO^*G\backsim\triangle OO'G'$，因为从样品到底片的距离是已知的，故有

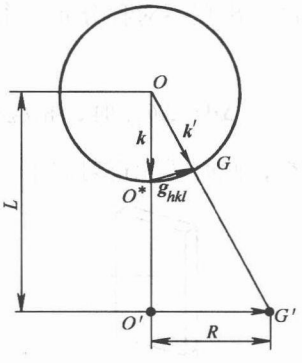


图 10-13 电子衍射花样形成原理图

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

因为

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

故

$$R=\lambda L\frac{1}{d}=\lambda Lg_{hkl} \tag{10-12}$$

因为

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

所以式(10-12)还可写成

$$\boldsymbol{R}=\lambda L\boldsymbol{g}_{hkl}=K\boldsymbol{g}_{hkl} \tag{10-13}$$

式(10-12)即为电子衍射基本公式。式中 $K=\lambda L$ 称为电子衍射的相机常数，L 称为相机长度。在式(10-13)中，左边的 $\boldsymbol{R}$ 是正空间中的矢量，而式右边的 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 是倒易空间中的矢量，

因此相机常数 K 是一个协调正、倒空间的比例常数。

这就是说，衍射斑点的 $\boldsymbol{R}$ 矢量是产生这一斑点的晶面组倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 按比例的放大，相机常数 K 就是比例系数(或放大倍数)。于是，对于单晶样品而言，衍射花样简单地说就是落在爱瓦尔德球面上所有倒易阵点所构成的图形的投影放大像，K 就是放大倍数。所以，相机常数 K 有时也被称为电子衍射的“放大率”。以后将会看到电子衍射的这个特点，对于衍射花样的分析具有重要的意义。事实上，在正空间里表示的倒易矢量长度 $\boldsymbol{g}$，其比例尺本来就只能是任意的，所以仅就花样的几何性质而言，它与满足衍射条件的倒易阵点图形完全是一致的。单晶花样中的斑点可以直接被看成是相应衍射晶面的倒易阵点。各个斑点的 $\boldsymbol{R}$ 矢量也就是相应的倒易矢量 $\boldsymbol{g}$。

在通过电子衍射确定晶体结构的工作中，只凭一个晶带的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，图 10-14 所示为同一立方 ZrO_2 晶粒倾转到不同方位时摄取的 4 张电子衍射斑点图。

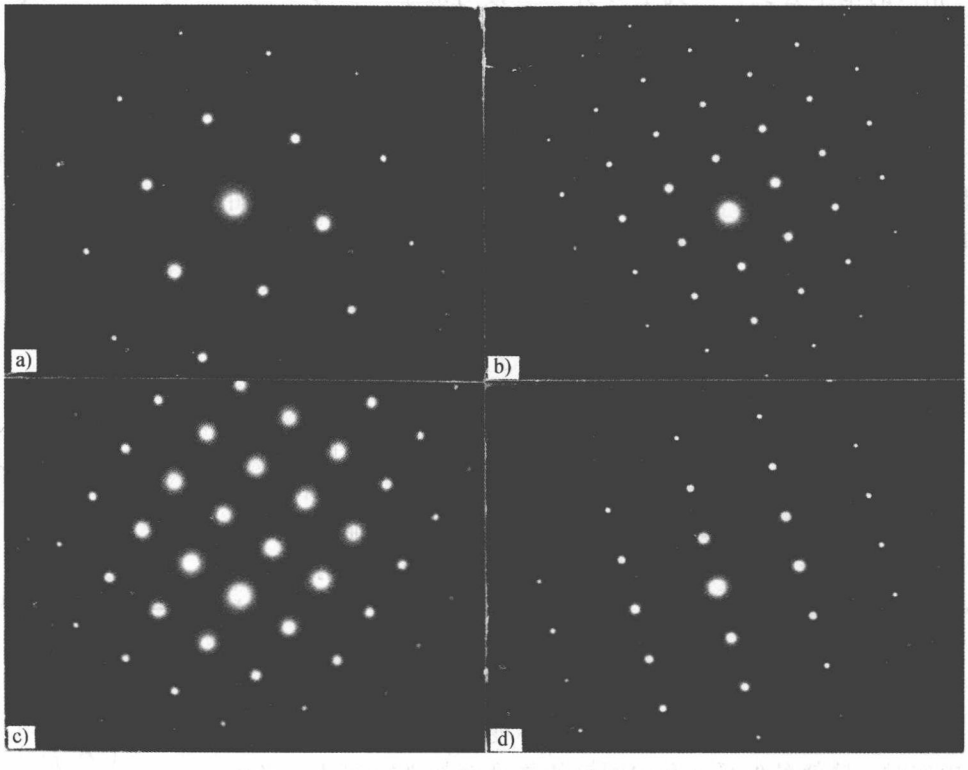


图 10-14 c-ZrO_2 衍射斑点

a)[111] b)[011] c)[001] d)[112]

第三节 电子显微镜中的电子衍射

一、有效相机常数

图 10-15 所示为衍射束通过物镜折射在背焦面上会集成衍射花样，以及用底片直接记录

衍射花样的示意图。根据三角形相似原理，$\triangle OAB \backsim \triangle O'A'B'$，因此，前一节讲的一般衍射操作时的相机长度 L 和 R 在电子显微镜中与物镜的焦距 f_0 和 r（副焦点 A' 到主焦点 B' 的距离）相当。电子显微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 f_0 将进一步被中间镜和投影镜放大，故最终的相机长度应是 $f_0M_IM_p$（M_I 和 M_p 分别为中间镜和投影镜的放大倍数），于是有

$$L' = f_0M_IM_p,\quad R' = rM_IM_p$$

根据式(10-12)有

$$\frac{R}{M_IM_p} = \lambda f_0 g$$

定义 L' 为有效相机长度，则有

$$R' = \lambda L' g = K' g \qquad (10\text{-}14)$$

其中 $K' = \lambda L'$ 称为有效相机常数。由此可见，透射电子显微镜中得到的电子衍射花样仍然满足与式(10-13)相似的基本公式，但式中 L' 并不直接对应于样品至照相底片的实际距离。只要记住这一点，在习惯上便可以不加区别地使用 L 和 L' 这两个符号，并用 K 代替 K'。

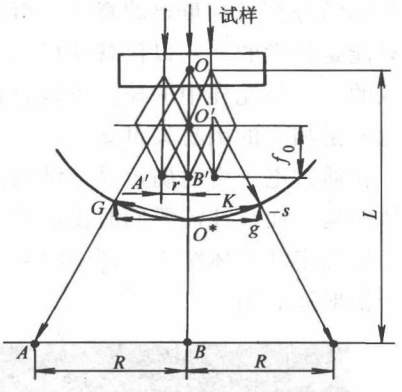


图 10-15 衍射花样形成示意图

因为 f_0、M_I 和 M_p 分别取决于物镜、中间镜和投影镜的励磁电流，因而有效相机常数 $K' = \lambda L'$ 也将随之而变化。为此，必须在三个透镜的电流都固定的条件下，标定它的相机常数，使 R 和 g 之间保持确定的比例关系。目前的电子显微镜，由于控制系统引入了计算机，因此相机常数及放大倍数都随透镜励磁电流的变化而自动显示出来，并直接曝光在底片边缘。

二、选区电子衍射

图 10-16 所示为选区电子衍射的原理图。入射电子束通过样品后，透射束和衍射束将会集到物镜的背焦面上形成衍射花样，然后各斑点经干涉后重新在像平面上成像。图中上方水平方向的箭头表示样品，物镜像平面处的箭头是样品的一次像。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。选区光阑的直径在 20 ~ 300μm 之间，若物镜放大倍数为 50 倍，则选用直径为 50μm 的选区光阑就可以套取样品上任何直径 $d = 1\mu m$ 的结构细节。

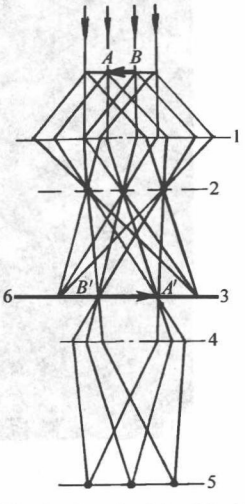


图 10-16 选区电子衍射原理图

1—物镜 2—背焦面 3—选区光阑 4—中间镜 5—中间镜像平面 6—物镜像平面

选区光阑的水平位置在电镜中是固定不变的，因此在进行正确的选区操作时，物镜的像平面和中间镜的物平面都必须和选区光阑的水平位置平齐。即图像和光阑孔边缘都聚焦清晰，说明它们在同一个平面上。如果物镜的像平面和中间镜的物平面重合于光阑的上方或下方，在荧光屏上仍能得到清晰的图像，但因所选的区域发生偏差而使衍射斑点不能和图像一一对应。

由于选区衍射所选的区域很小，因此能在晶粒十分细小的多晶体样品内选取单个晶粒进行分析，从而为研究材料单晶体结构提供

有利的条件。图 10-17 所示为 ZrO_2-CeO_2 陶瓷相变组织的选区衍射照片。图 10-17a 所示为基体和条状新相共同参与衍射的结果，而图 10-17b 所示为只有基体参与衍射的结果。

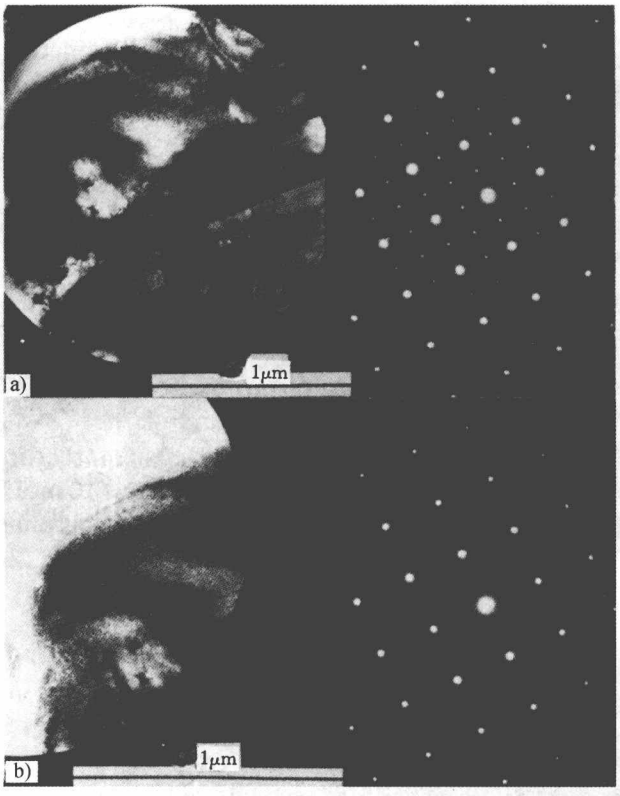


图 10-17 ZrO_2-CeO_2 陶瓷选区衍射结果

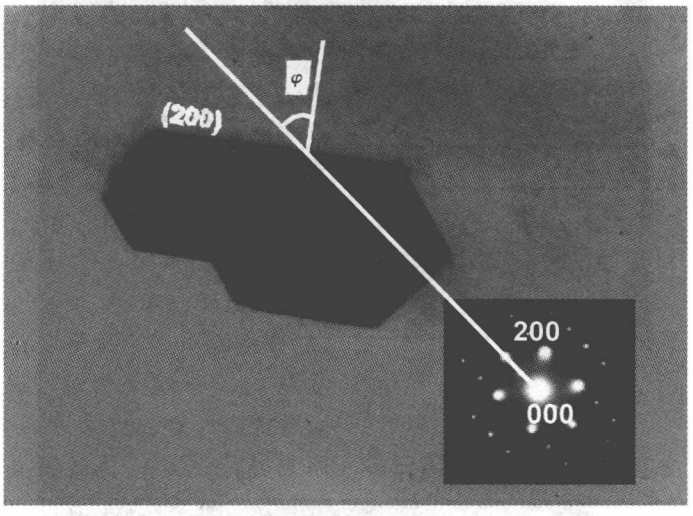
a)基体与条状新相共同参与衍射的结果 b)只有基体衍射的结果

三、磁转角

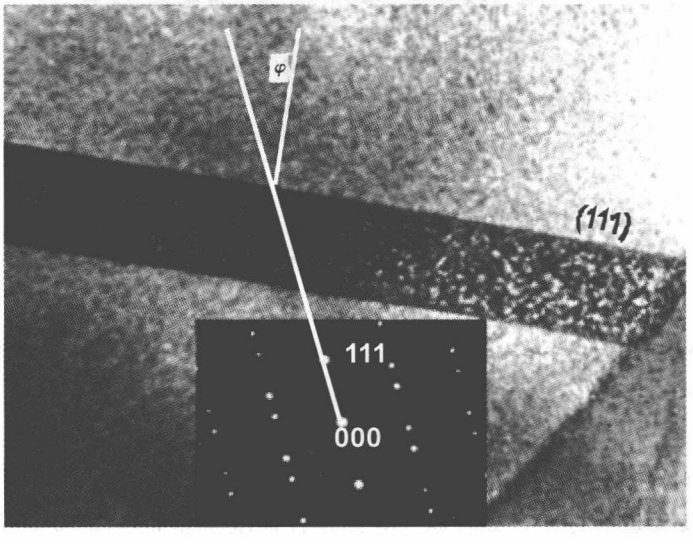
电子束在镜筒中是按螺旋线轨迹前进的，衍射斑点到物镜的一次像之间有一段距离，电子通过这段距离时会转过一定的角度，这就是磁转角 φ。若图像相对于样品的磁转角为 φ_i，而衍射斑点相对于样品的磁转角为 φ_d，则衍射斑点相对于图像的磁转角为 $\varphi=\varphi_i-\varphi_d$。

标定磁转角的传统方法是利用已知晶体外形的 MoO_3 薄片单晶体，也可以利用其他的面状结构特 征对磁转角进行标定，如柱状 TiB 晶体柱面或孪晶面。图 10-18 所示为利用 TiB 晶体柱面和面心立方晶体孪晶面标定磁转角的方法。TiB 晶体是正交结构，$a=0.612\text{nm}$，$b=0.306\text{nm}$，$c=0.456\text{nm}$，其晶体空间形态为横截面为梭形的柱体，柱体的轴向为[010]，柱面分别为(200)、(101)和($10\bar{1}$)。标定磁转角时，利用双倾样品台将 TiB 晶体的[010]调整到与入射电子束平行，此时 TiB 晶体的柱面与入射束平行，拍摄该取向下的电子衍射花样和衍射图像，衍射花样中(200)衍射斑点到中心斑点的连线(g_{200})与图像中(200)面的法线间的夹角 φ 就是磁转角，它表示图像相对于衍射花样转过的角度，如图 10-18a 所示。用孪晶面

标定磁转角时，只需将孪晶面倾转至与入射束平行，拍摄该取向下的电子衍射花样和图像，按图 10-18b 所示的方法标定磁转角。因为磁转角随图像放大倍数和电子衍射相机长度的变化而变化，故需标定不同放大倍数和不同相机长度下的磁转角。表 10-1 是利用上述标定方法测得的 PHILIPS CM12 透射电子显微镜在常用相机长度和放大倍数下的磁转角数据。



a)



b)

图 10-18 利用已知面状结构特征标定磁转角

a) TiB 晶体表面 b) 孪晶面

目前的透射电子显微镜安装有磁转角自动补正装置，进行形貌观察和衍射花样对照分析时可不必考虑磁转角的影响，从而使操作和结果分析大为简化。

表 10-1　PHILIPS CM12 透射电子显微镜的磁转角　［单位：(°)］

放大倍数	相机长度/mm		
	530	770	1100
10k	16.0	11.5	21.0
13k	13.5	9.0	18.5
17k	14.5	10.0	19.5
22k	12.7	8.2	17.7
28k	11.5	7.0	16.5
35k	7.5	4.0	13.5
45k	-71.5	-76.0	-66.5
60k	-72.5	-77.0	-67.5
75k	-74.0	-79.5	-70.0
100k	-79.0	-74.5	-69.5
125k	-75.5	-80.0	-70.5
160k	-73.5	-78.0	-68.5
200k	-74.5	-79.0	-69.5
260k	-87.5	-92.5	-82.5

第四节　单晶体电子衍射花样标定

标定单晶电子衍射花样的目的是确定零层倒易截面上各 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 矢量端点(倒易阵点)的指数，定出零层倒易截面的法向(即晶带轴[uvw])，并确定样品的点阵类型、物相及位向。

一、已知晶体结构衍射花样的标定

1. 尝试校核法

1）测量靠近中心斑点的几个衍射斑点至中心斑点距离 R_1、R_2、R_3、R_4…(图 10-19)。

2）根据衍射基本公式 $R=\lambda L\dfrac{1}{d}$，求出相应的晶面间距 d_1、d_2、d_3、d_4…。

3）因为晶体结构是已知的，每一 d 值即为该晶体某一晶面族的晶面间距，故可根据 d 值定出相应的晶面族指数 $\{hkl\}$，即由 d_1 查出 $\{h_1k_1l_1\}$，由 d_2 查出 $\{h_2k_2l_2\}$，依此类推。

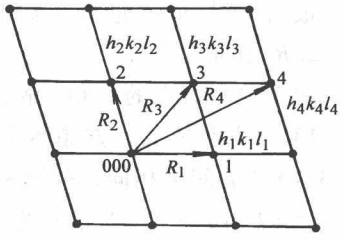


图 10-19　单晶电子衍射花样的标定

4）测定各衍射斑点之间的夹角 φ。

5）决定离开中心斑点最近衍射斑点的指数。若 R_1 最短，则相应斑点的指数应为 $\{h_1k_1l_1\}$ 面族中的一个。如立方晶体，对于 h、k、l 三个指数中有两个相等的晶面族(例如{112})，就有 24 种标法；两个指数相等、另一指数为零的晶面族(例如{110})，有 12 种标法；三个指数相等的晶面族(如{111})，有 8 种标法；两个指数为零的晶面族有 6 种标法，因此，第一个斑点的指数可以是等价晶面中的任意一个。

6）决定第二个斑点的指数。第二个斑点的指数不能任选，因为它和第一个斑点间的夹角必须符合夹角公式。对立方晶系来说，两者的夹角可用式(10-15)求得，即

$$\cos\varphi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}} \tag{10-15}$$

在决定第二个斑点指数时，应进行所谓尝试校核，即只有 $h_2k_2l_2$ 代入夹角公式后求出的 φ 角和实测的一致时，($h_2k_2l_2$)指数才是正确的，否则必须重新尝试。应该指出的是，$\{h_2k_2l_2\}$晶面族可供选择的特定($h_2k_2l_2$)值往往不止一个，因此第二个斑点的指数也带有一定的任意性。

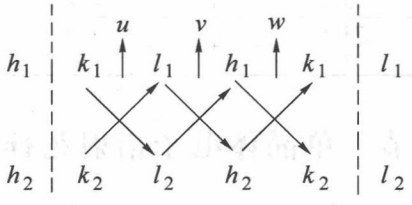
7）一旦确定了两个斑点，那么其他斑点可以根据矢量运算求得。由图 10-19 可知，$\boldsymbol{R}_1+\boldsymbol{R}_2=\boldsymbol{R}_3$，即

$$h_1+h_2=h_3,\quad k_1+k_2=k_3,\quad l_1+l_2=l_3$$

8）根据晶带定理求零层倒易截面法线的方向，即晶带轴的指数，有

$$[uvw]=\boldsymbol{g}_{k_1h_1l_1}\times\boldsymbol{g}_{k_2h_2l_2} \tag{10-16}$$

为了简化运算可用



竖线内的指数交叉相乘后相减得出[$u\ v\ w$]，即

$$\left.\begin{aligned}u&=k_1l_2-k_2l_1\\v&=h_2l_1-h_1l_2\\w&=h_1k_2-h_2k_1\end{aligned}\right\} \tag{10-17}$$

最后，对[uvw]进行互质化处理，即可得该衍射花样的晶带轴指数。

2. R^2 比值法

测量数个斑点的 R 值(靠近中心斑点，但不在同一直线上)，计算 R^2 比值的方法如下：

1）立方晶体。立方晶体中同一晶面族中各晶面的间距相等。例如{123}中(123)面间距和(321)的面间距相同，故同一晶面族中 $h_1^2+k_1^2+l_1^2=h_2^2+k_2^2+l_2^2$。

$h^2+k^2+l^2=N$，N 值作为一个代表晶面族的整数指数。

已知

$$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}=\frac{a}{\sqrt{N}}$$

$$d^2\propto\frac{1}{N},\quad R^2\propto\frac{1}{d^2},\quad R^2\propto N$$

若把测得的 R_1、R_2、R_3…值平方，则

$$R_1^2:R_2^2:R_3^2:\cdots=N_1:N_2:N_3:\cdots \tag{10-18}$$

从结构消光原理来看，体心立方点阵 $h+k+l$ = 偶数时才有衍射产生，因此它的 N 值只有 2、4、6、8…。面心立方点阵 h、k、l 为全奇或全偶时才有衍射产生，故其 N 值为 3、4、8、11、12…。因此，只要把测量的各个 R 值平方，并整理成式(10-18)，从式中 N 值递增规律来验证晶体的点阵类型，而与某一斑点的 R^2 值对应的 N 值便是晶体的晶面族指数，例如，$N=1$ 即为{100}，$N=3$ 为{111}，$N=4$ 为{200}等。

如果晶体不是立方点阵，则晶面族指数的比值另有规律。

2）四方晶体。已知

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

故

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

令 $M=h^2+k^2$，根据消光条件，四方晶体 $l=0$ 的晶面族（即 $\{hk0\}$ 晶面族）有

$$R_1^2:R_2^2:R_3^2:\cdots=M_1:M_2:M_3:\cdots=1:2:4:5:8:9:10:13:16:17:18:\cdots$$

3）六方晶体。已知

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

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

令 $h^2+hk+k^2=P$，六方晶体 $l=0$ 的 $\{hk0\}$ 晶面族有

$$R_1^2:R_2^2:R_3^2:\cdots=P_1:P_2:P_3:\cdots=1:3:4:7:9:12:13:16:19:21:\cdots$$

二、未知晶体结构衍射花样的标定

1）测定低指数斑点的 R 值。应在几个不同的方位摄取电子衍射花样，保证能测出最前面的 8 个 R 值。

2）根据 R 值，计算出各个 d 值。

3）查 ASTM 卡片和各 d 值都相符的物相即为待测的晶体。因为电子显微镜的精度所限，很可能出现几张卡片上 d 值均和测定的 d 值相近，此时应根据待测晶体的其他资料，例如化学成分等来排除不可能出现的物相。

三、标准花样对照法

这是一种简单易行而又常用的方法，即将实际观察、记录到的衍射花样直接与标准花样对比，写出斑点的指数并确定晶带轴的方向。所谓标准花样，就是各种晶体点阵主要晶带的倒易截面，它可以根据晶带定理和相应晶体点阵的消光规律绘出（见附录 L）。一个较熟练的电子显微镜工作者，对常见晶体的主要晶带标准衍射花样是熟悉的。因此，在观察样品时，一套衍射斑点出现（特别是当样品的材料已知时），基本可以判断是哪个晶带的衍射斑点。应注意的是，在摄取衍射斑点图像时，应尽量将斑点调得对称，即通过倾转使斑点的强度对称均匀。中心斑点的强度与周围邻近的斑点相差无几，以致难以分辨中心斑点，这时表明晶带轴与电子束平行，这样的衍射斑点特别是在晶体结构未知时更便于和标准花样比较。再有在系列倾转摄取不同晶带斑点时，应采用同一相机长数，以便对比。现代的电子显微镜相机常数在操作时都能自动给出（显示）。综上所述，采用标准花样对比法可以收到事半功倍的效果。

第五节 复杂电子衍射花样

一、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。

$AuCu_3$ 合金是面心立方固溶体，在一定的条件下会形成有序固溶体，如图 10-20 所示，其中 Cu 原子位于面心，Au 位于顶点。

面心立方晶胞中有四个原子，分别位于 $(0,\ 0,\ 0)$、$\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$、$\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ 位置。在无序的情况下，对 h、k、l 全奇或全偶的晶面组，结构振幅

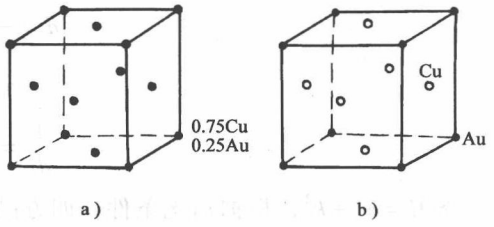


图 10-20 $AuCu_3$ 合金中各类原子所占据的位置
a)无序相 α b)有序相 α′

$$F_{\alpha} = 4f_{平均}$$

例如，含有 0.75Cu、0.25Au 的 $AuCu_3$ 无序固溶体，$f_{平均} = 0.75f_{Cu} + 0.25f_{Au}$。当 h、k、l 有奇有偶时，$F = 0$，产生消光。

但在 $AuCu_3$ 有序相中，晶胞中四个原子的位置分别确定地由一个 Au 原子和三个 Cu 原子所占据。这种有序相的结构振幅为

$$F_{\alpha'} = f_{Au} + f_{Cu}\left[e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}\right]$$

所以，当 h，k，l 全奇全偶时，$F_{\alpha'} = f_{Au} + 3f_{Cu}$；而当 h、k、l 有奇有偶时，$F_{\alpha'} = f_{Au} - f_{Cu} \neq 0$，即并不消光。

从两个相的倒易点阵来看，在无序固溶体中，原来由于权重为零(结构消光)应当抹去的一些阵点，在有序化转变之后 F 也不为零，构成所谓“超点阵”。于是，衍射花样中也将出现相应的额外斑点，叫做超点阵斑点。

图 10-21 所示为 $AuCu_3$ 有序化合金超点阵斑点及指数化结果，它是有序相 α′与无序相 α 两相衍射花样的叠加。其中两相共有的面心立方晶体的特征斑点{200}、{220}等互相重合，因为两相点阵参数无大差别，且保持$\{100\}_{\alpha} // \{100\}_{\alpha'}$、$\langle 100\rangle_{\alpha} // \langle 100\rangle_{\alpha'}$的共格取向关系。花样中(100)、(010)及(110)等即为有序相的超点阵斑点。由于这些额外斑点的出现，使面心立方有序固溶体的衍射花样看上去和简单立方晶体规律一样。应特别注意的是，超点阵斑点的强度低，这与结构振幅的计算结果是一致的。

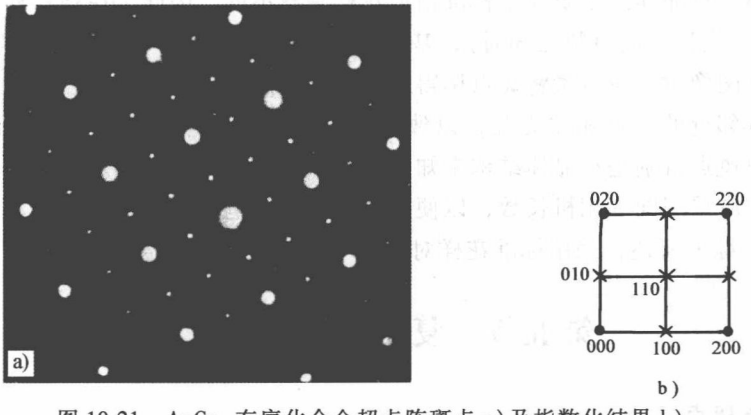


图 10-21 $AuCu_3$ 有序化合金超点阵斑点 a)及指数化结果 b)

二、孪晶斑点

材料在凝固、相变和变形过程中，晶体内的一部分相对于基体按一定的对称关系生长，即形成了孪晶。图 10-22 所示为面心立方晶体基体$(1\bar{1}0)$面上的原子排列，基体的(111)面为孪晶面。若以孪晶面为镜面，则基体和孪晶的阵点以孪晶面作镜面反映。若以孪晶面的法线为轴，把图中下方基体旋转180°也能得到孪晶的点阵。既然在正空间中孪晶和基体存在一定的对称关系，则在倒易空间中孪晶和基体也应存在这种对称关系，只是在正空间中的面与面之间的对称关系应转换成倒易阵点之间的对称关系。所以，其衍射花样应是两套不同晶带单晶衍射斑点的叠加，而这两套斑点的相对位向势必反映基体和孪晶之间存在着的对称取向关系。最简单的情况是，电子束 $\boldsymbol{B}$ 平行于孪晶面，对于面心立方晶体，例如 $\boldsymbol{B}=[110]_M$，所得到的花样如图 10-23 所示。两套斑点呈明显对称性，并与实际点阵的对应关系完全一致。如果将基体的斑点以孪晶面(111)作镜面反映，即与孪晶斑点重合。如果以 g_{111}(即[111])为轴旋转 180°，两套斑点也将重合。

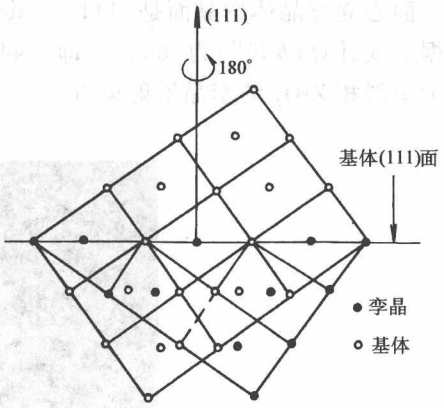


图 10-22 晶体中基体和孪晶的对称关系

如果入射电子束和孪晶面不平行，得到的衍射花样就不能直观地反映出孪晶和基体间取向的对称性，此时可先标定出基体的衍射花样，然后根据矩阵代数导出结果，求出孪晶斑点的指数。

对体心立方晶体可采用下列公式计算

$$\left\{\begin{aligned} h^t &= -h+\frac{1}{3}p(ph+qk+rl)\\ k^t &= -k+\frac{1}{3}q(ph+qk+rl)\\ l^t &= -l+\frac{1}{3}r(ph+qk+rl) \end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}19)$$

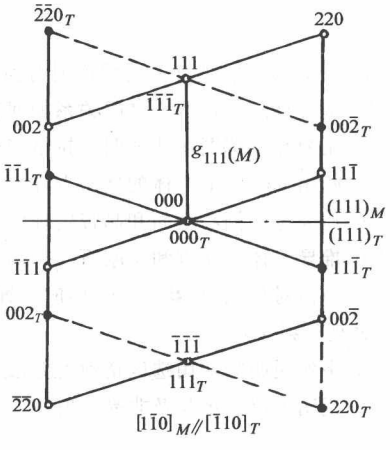


图 10-23 面心立方晶体(111)孪晶的衍射花样($B=[1\bar{1}0]_M$，按(111)面反映方式指数化)

其中(pqr)为孪晶面，体心立方结构的孪晶面是{112}，共 12 个。(hkl)是基体中将产生孪生的晶面，$(h^tk^tl^t)$是(hkl)晶面产生孪晶后形成的孪晶晶面。例如，孪晶面$(pqr)=(\bar{1}12)$，将产生孪晶的晶面$(hkl)=(2\bar{2}\bar{2})$，代入式(10-19)得$(h^tk^tl^t)=(\bar{2}2\bar{2})$，即孪晶$(2\bar{2}\bar{2})$倒易阵点的位置和基体的$(\bar{2}2\bar{2})$重合。

对于面心立方晶体，其计算公式为

$$\left\{\begin{aligned} h^t &= -h+\frac{2}{3}p(ph+qk+rl)\\ k^t &= -k+\frac{2}{3}q(ph+qk+rl)\\ l^t &= -l+\frac{2}{3}r(ph+qk+rl) \end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}20)$$

面心立方晶体孪晶面是{111}，共有 4 个。例如孪晶面为(111)时，当(hkl) = ($\bar{2}44$)，根据上式计算($h'k'l'$)为(600)，即($\bar{2}44$)产生孪晶后其位置和基体的(600)重合。图 10-24 所示为单斜相 ZrO_2 的孪晶衍射斑点。

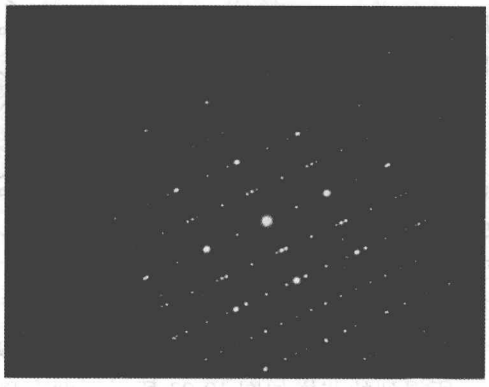


图 10-24 单斜相 ZrO_2 的孪晶衍射斑点

习 题

1. 分析电子衍射与 X 射线衍射有何异同？
2. 倒易点阵与正点阵之间关系如何？倒易点阵与晶体的电子衍射斑点之间有何对应关系？
3. 用爱瓦尔德图解法证明布拉格定律。
4. 画出 fcc、bcc 晶体的倒易点阵，并标出基本矢量 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$。
5. 何为零层倒易截面和晶带定理？说明同一晶带中各晶面及其倒易矢量与晶带轴之间的关系。
6. 推导出体心立方和金刚石立方晶体的消光规律。
7. 为何对称入射($\boldsymbol{B}$ // [uvw])时，即只有倒易点阵原点在爱瓦尔德球面上，也能得到除中心斑点以外的一系列衍射斑点？
8. 举例说明如何用选区衍射的方法来确定新相的惯习面及母相与新相的位向关系。
9. 说明多晶、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。

第十一章　晶体薄膜衍衬成像分析

第一节　概　　述

利用复型技术虽然可能使电子显微镜的分辨率达到几个纳米左右(比光学显微镜的分辨率提高约两个数量级)，但是由于复型材料本身的颗粒有一定的大小，因此不可能把比它自己还要小的细微结构复制出来，从而限制了分辨率的进一步提高。此外，复型只能对样品的表面形貌进行复制，并不能对样品的内部组织结构(例如晶体缺陷、界面等)进行观察分析，因此，复型技术在应用方面还有着很大的局限性。

利用材料薄膜样品在透射电子显微镜下直接观察分析，不仅能清晰地显示样品内部的精细结构，而且还能使电子显微镜的分辨率大大提高。此外，结合薄膜样品的电子衍射分析，还可以得到许多晶体学信息。

20 世纪 90 年代生产的透射电子显微镜，用于观察晶体薄膜样品，晶格分辨率已达 0.1nm 左右，点分辨率为 0.14nm 左右。迄今为止，只有利用薄膜透射技术，方能在同一台仪器上同时对材料的微观组织与结构进行同位分析。

第十章已介绍了电子衍射的基本内容。在此基础上，本章主要讨论衍射衬度成像的原理，并利用这个原理来解释衍衬图像。如果掌握了这两方面的内容，那么就有能力对材料科学的一些重要研究领域(例如相变、晶体缺陷分析、塑性变形强化机制等)进行深入的探讨。

第二节　薄膜样品的制备方法

一、基本要求

电子束对薄膜样品的穿透能力和加速电压有关。当电子束的加速电压为 200kV 时，就可以穿透厚度为 500nm 的铁膜；如果加速电压增至 1000kV，则可以穿透厚度大致为 1500nm 的铁膜。从图像分析的角度来看，样品的厚度较大时，往往会使膜内不同深度层上的结构细节彼此重叠而互相干扰，得到的图像过于复杂，以至于难以进行分析。但从另一方面来看，如果样品太薄则表面效应将起着十分重要的作用，以至于造成薄膜样品中相变和塑性变形的进行方式有别于大块样品。因此，为了适应不同研究目的，应分别选用适当厚度的样品，对于一般金属材料而言，样品厚度都在 500nm 以下。

合乎要求的薄膜样品必须具备下列条件：①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。②样品相对于电子束而言必须有足够的“透明度”，因为只有样品能被电子束透过，才有可能进行观察和分析。③薄膜样品应有一定强度和刚度，在制备、夹持和操作过程中，在一定的机械力作用下不会引起变形或损坏。④在样品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。

二、工艺过程

从大块材料上制备金属薄膜样品的过程大致可以分为以下三个步骤。

1）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得最广泛的方法，它是用一根往返运动的金属丝作为切割工具，如图11-1所示。以被切割的样品作阳极，金属丝作阴极，两极间保持一个微小的距离，利用其间的火花放电进行切割。电火花切割可切下厚度小于0.5mm的薄片，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。电火花切割只能用于导电样品，对于陶瓷等不导电样品可用金刚石内圆切割机切片。

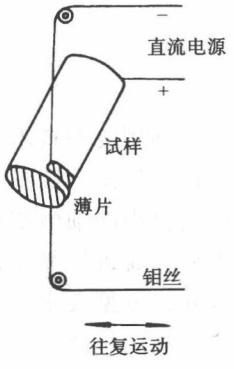


图11-1 金属薄片的线切割

2）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，把切割好的薄片一面用粘结剂粘在样品座表面，然后在水砂纸磨盘上进行研磨减薄。应注意把样品平放，不要用力太大，并使它充分冷却。因为压力过大和温度升高都会引起样品内部组织结构发生变化。减薄到一定程度时，用溶剂把粘结剂溶化，使样品从样品座上脱落下来，然后翻一个面再研磨减薄，直至样品被减薄至规定的厚度。如果材料较硬，可减薄至70μm左右；若材料较软，则减薄的最终厚度不能小于100μm。这是因为手工研磨时即使用力不大，薄片上的硬化层往往会厚至数十个纳米。为了保证所观察的部位不引入因塑性变形而造成的附加结构细节，因此除研磨时必须特别仔细外，还应留有在最终减薄时应去除的硬化层余量。另一种预先减薄的方法是化学减薄法。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，所以在进行化学减薄时，应注意减薄液的选择。表11-1是常用的各种化学减薄液的配方。化学减薄的速度很快，因此操作时必须动作迅速。化学减薄的最大优点是表面没有机械硬化层，薄化后样品的厚度可以控制在20～50μm。这样可以为最终减薄提供有利的条件，经化学减薄的样品最终抛光穿孔后，可供观察的薄区面积明显增大。但是，化学减薄时必须事先把薄片表面充分清洗，去除油污和其他不洁物，否则将得不到满意的结果。

3）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，图11-2所示为一台双喷式电解抛光装置示意图。将预先减薄的样品剪成直径为3mm的圆片，装入样品夹持器中。进行减薄时，针对样品两个表面的中心部位各有一个电解液喷嘴。从喷嘴中喷出的液

表11-1 化学减薄液的成分

材　料	减薄溶液的成分(%)(体积分数)	备　注
铝和铝合金	1）HCl 40% + H_2O 60% + $NiCl_2$ 5g/L	
	2）NaOH200g/L 水溶液	70°C
	3）$H_3PO_4$60% + $HNO_3$18% + $H_2SO_4$18%	80～90°C
	4）HCl50% + H_2O50% + 数滴 H_2O_2	
铜	1）$HNO_3$80% + H_2O20%	
	2）$HNO_3$50% + CH_3COOH25% + $H_3PO_4$25%	
铜合金	$HNO_3$40% + HCl10% + $H_3PO_4$50%	

（续）

材　料	减薄溶液的成分(%)(体积分数)	备　注
铁和钢	1) $HNO_3$30% + HCl15% + HF10% + H_2O45% 2) $HNO_3$35% + H_2O65% 3) $H_3PO_4$60% + $H_2O_2$40% 4) $HNO_3$33% + CH_3COOH33% + H_2O34% 5) $HNO_3$34% + $H_2O_2$32% + CH_3COOH17% + H_2O17% 6) $HNO_3$40% + HF10% + H_2O50% 7) $H_2SO_4$5%(以草酸饱和) + H_2O45% + $H_2O_2$50% 8) H_2O95% + HF5%	热溶液 60°C H_2O_2 用时加入 H_2O_2 用时加入，若发生钝化，则用稀盐酸清洗
镁和镁合金	1) 稀 HCl 2) 稀 HNO_3 3) $HNO_3$75% + H_2O25%	体积分数为 2% ~ 15%，溶剂为水或酒精，反应开始时很激烈，继之停止，表面即抛光
钛	HF10% + $H_2O_2$60% + H_2O30%	

柱和阴极相接，样品和阳极相接。电解液是通过一个耐酸泵来进行循环的。在两个喷嘴的轴线上还装有一对光导纤维，其中一个光导纤维和光源相接，另一个则和光敏元件相连。如果样品经抛光后中心出现小孔，光敏元件输出的电信号就可以将抛光线路的电源切断。用这样的方法制成的薄膜样品，中心孔附近有一个相当大的薄区，可以被电子束穿透，直径 3mm 圆片上的周边好似一个厚度较大的刚性支架，因为透射电子显微镜样品座的直径也是 3mm，因此，用双喷抛光装置制备好的样品可以直接装入电子显微镜，进行分析观察。

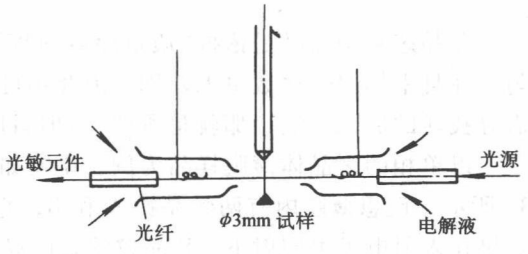


图 11-2　双喷式电解减薄装置示意图

由于双喷抛光法工艺规范十分简单，而且稳定可靠，因此它已取代了早期制备金属薄膜的方法(例如窗口法和 Ballmann 法)，成为现今应用最广的最终减薄法。表 11-2 列出了最常用的电解抛光液的配方。

表 11-2　电解抛光液的成分

材　料	电解抛光液成分(%)(体积分数)	备　注
铝及其合金	1) $HClO_4$1% ~ 20% + C_2H_5OH(其余) 2) $HClO_4$8% + (C_4H_9O) CH_2CH_2OH11% + C_2H_5OH79% + H_2O2% 3) CH_3COOH40% + $H_3PO_4$30% + $HNO_3$20% + H_2O10%	喷射抛光，-10 ~ -30°C 电解抛光，15°C 喷射抛光，-10°C
电解抛光铜和铜合金	1) $HNO_3$33% + CH_3OH67% 2) $H_3PO_4$25% + C_2H_5OH25% + H_2O50%	喷射抛光或电解抛光，10°C
钢	1) $HClO_4$2% ~ 10% + C_2H_5OH(其余) 2) CH_3COOH96% + H_2O4% + $CrO_3$200g/L	喷射抛光，室温至 -20°C，电解抛光。65°C 搅拌 1h

（续）

材　料	电解抛光液成分(%)(体积分数)	备　注
铁和不锈钢	$HClO_4$6% + H_2O14% + C_2H_5OH80%	喷射抛光
钛和钛合金	$HClO_4$6% + $(C_4H_9O)CH_2CH_2OH$35% + C_2H_5OH59%	喷射抛光，0°C

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，就是用离子束在样品的两侧以一定的倾角(5°~30°)轰击样品，使之减薄。对于要求较高的金属薄膜样品，在双喷后再进行一次离子减薄，观察效果会更好。由于陶瓷样品硬度高，耐腐蚀，因此，离子减薄的时间长，一般长达十多个小时，如果机械研磨后的厚度大，则离子减薄时间长达几十个小时。因此，目前出现一种挖坑机，机械研磨后的样品，先挖坑，使中心区厚度进一步减薄。经挖坑后的样品，离子减薄的时间可大大缩短。

第三节　衍射衬度成像原理

非晶态复型样品是依据“质量厚度衬度”的原理成像的。而晶体薄膜样品的厚度大致均匀，并且平均原子序数也无差别，因此不可能利用质厚衬度来获得满意的图像反差。为此，需寻找新的成像方法，那就是所谓“衍射衬度成像”，简称衍衬成像。

以单相的多晶体薄膜样品为例，说明如何利用衍射成像原理获得图像的衬度。如图 11-3a 所示，设想薄膜内有两颗晶粒 A 和 B，它们之间的唯一差别在于它们的晶体学位向不同。如果在入射电子束照射下，B 晶粒的某(hkl)晶面组恰好与入射方向交成精确的布拉格角 θ_B，而其余的晶面均与衍射条件存在较大的偏差，即 B 晶粒的位向满足“双光束条件”。此时，在 B 晶粒的选区衍射花样中，hkl 斑点特别亮，也即其(hkl)晶面的衍射束最强。如果假定对于足够薄的样品，入射电子受到的吸收效应可不予考虑，且在所谓“双光束条件”下忽略所

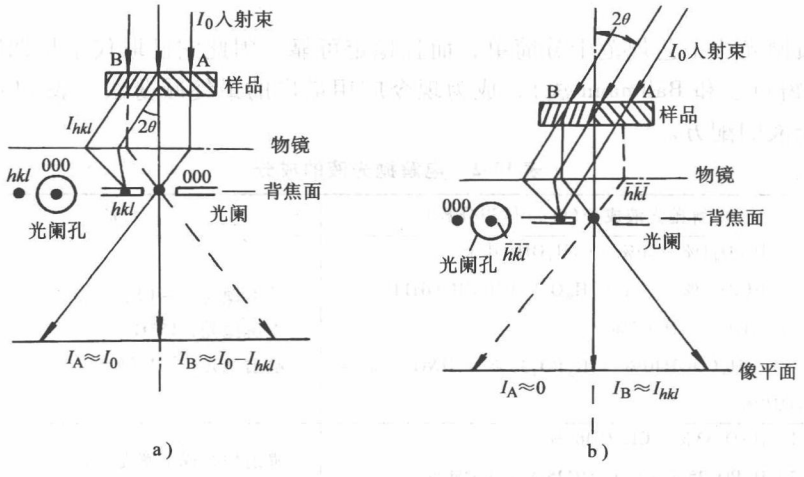


图 11-3　衍衬成像原理

a）明场像　b）中心暗场衍射成像

有其他较弱的衍射束，则强度为 I_0 的入射电子束在 B 晶粒区域内经过散射之后，将成为强度为 I_{hkl} 的衍射束和强度为 $(I_0 - I_{hkl})$ 的透射束两个部分。

同时，设想与 B 晶粒位向不同的 A 晶粒内所有晶面组，均与布拉格条件存在较大的偏差，即在 A 晶粒的选区衍射花样中将不出现任何强衍射斑点而只有中心透射斑点，或者说其所有衍射束的强度均可视为零。于是 A 晶粒区域的透射束强度仍近似等于入射束强度 I_0。

由于在电子显微镜中样品的第一幅衍射花样出现在物镜的背焦面上，所以若在这个平面上加进一个尺寸足够小的物镜光阑，把 B 晶粒的 hkl 衍射束挡掉，而只让透射束通过光阑孔并到达像平面，则构成样品的第一幅放大像。此时，两颗晶粒的像亮度将有不同，因为

$$I_A \approx I_0$$

$$I_B \approx I_0 - I_{hkl}$$

如以 A 晶粒亮度 I_A 为背景强度，则 B 晶粒的像衬度为

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_B = \frac{I_A - I_B}{I_A} \approx \frac{I_{hkl}}{I_0}$$

于是在荧光屏上将会看到(荧光屏上图像只是物镜像平面上第一幅放大像的进一步放大而已)B 晶粒较暗而 A 晶粒较亮(图 11-4a)。这种由于样品中不同位向的晶体的衍射条件(位向)不同而造成的衬度差别称为衍射衬度。这种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称为明场(BF)成像，所得到的像称为明场像。4

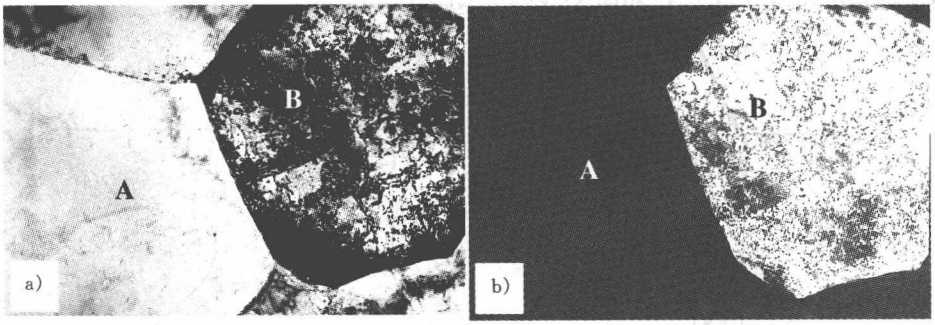


图 11-4　铝合金晶粒形貌衍衬像

a) 明场像　b) 暗场像

如果把图 11-3a 中物镜光阑的位置移动一下，使其光阑孔套住 hkl 斑点，而把透射束挡掉，可以得到暗场(DF)像。但是，由于此时用于成像的是离轴光线，所得图像质量不高，有较严重的像差。习惯上常以另一种方式产生暗场像，即把入射电子束方向倾斜 2θ 角度(通过照明系统的倾斜来实现)，使 B 晶粒的 $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ 晶面组处于强烈衍射的位向，而物镜光阑仍在光轴位置。此时只有 B 晶粒的 $\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}$ 衍射束正好通过光阑孔，而透射束被挡掉，如图 11-3b 所示。此方法称为中心暗场(CDF)成像方法。B 晶粒的像亮度为 $I_B \approx I_{hkl}$，而 A 晶粒由于在该方向的散射度极小，像亮度几乎近于零，图像的衬度特征恰好与明场像相反，B 晶粒较亮而 A 晶粒很暗，如图 11-4b 所示。显然，暗场像的衬度将明显地高于明场像。在金属薄膜的透射电子显微分析中，暗场成像是一种十分有用的技术。

上述单相多晶薄膜的例子说明，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)。正是因为衍衬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。

第四节 消光距离

入射电子受原子强烈的散射作用，因而在晶体内透射波和衍射波之间的相互作用实际上是不容忽视的。

在简单的双光束条件下，即当晶体的(hkl)晶面处于精确的布拉格位向时，入射波只被激发成为透射波和(hkl)晶面的衍射波的情况下，考虑这两个波之间的相互作用。

如图 11-5 所示，当波矢量为 $\boldsymbol{k}$ 的入射波到达样品上表面时，随即开始受到晶体内原子的相干散射，产生波矢量为 $\boldsymbol{k}'$的衍射波。但在此上表面附近，由于参与散射的原子或晶胞数量有限，衍射强度很小；随着电子波在晶体内深度方向上传播，透射波(与入射波具有相同的波矢量)强度不断减弱，假若忽略非弹性散射引起的吸收效应，则相应的能量(强度)转移到衍射波方向，使衍射波的强度不断增大，如图 11-5a 所示。不难想象，当电子波在晶体内传播到一定深度(如 A 位置)时，由于足够的原子或晶胞参与了散射，将使透射波的振幅 Φ_0 下降为零，全部能量转移到衍射方向使衍射波振幅 Φ_g 上升为最大，它们的强度 $I_0=\Phi_0^2$ 和 $I_g=\Phi_g^2$ 也相应地发生变化，如图 11-5b、c 所示。

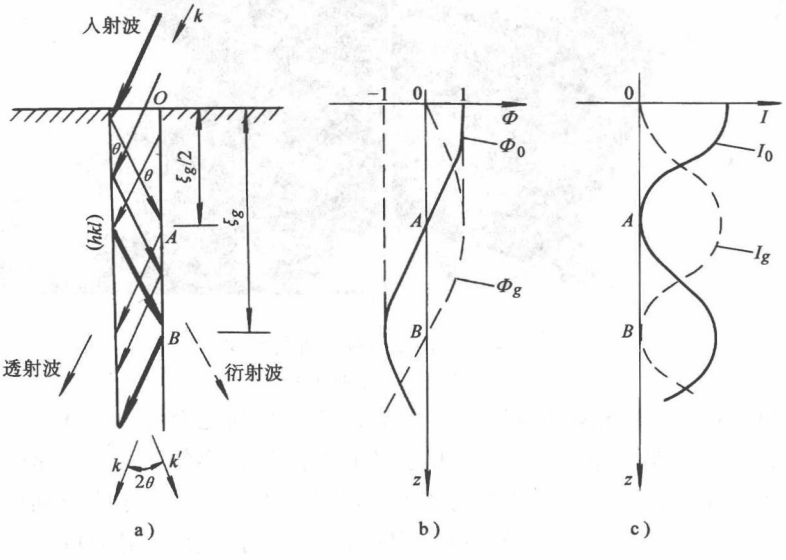


图 11-5 在(hkl)晶面为精确的布拉格位向时电子波在晶体内深度方向上的传播

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

与此同时，我们必须注意到由于入射波与(hkl)晶面交成精确的布拉格角 θ，那么由入射波激发产生的衍射波也与该晶面交成同样的角度。于是在晶体内逐步增强的衍射波也必将

作为新的入射波激发同一晶面的二次衍射，其方向恰好与透射波的传播方向相同。随着电子波在晶体内深度方向上的进一步传播，*OA* 阶段的能量转移过程将以相反的方式在 *AB* 阶段中被重复，衍射波的强度逐渐下降而透射波的强度相应增大。

这种强烈的动力学相互作用的结果，使 I_0 和 I_g 在晶体深度方向上发生周期性的振荡，如图 11-5c 所示。振荡的深度周期叫做消光距离，记作 ξ_g。这里，“消光”指的是尽管满足衍射条件，但由于动力学相互作用而在晶体内一定深度处衍射波（或透射波）的强度实际为零。理论推导结果表明

$$\xi_g = \frac{\pi d\cos\theta}{\lambda n F_g} \tag{11-1}$$

式中，d 为晶面间距；n 为原子面上单位面积内所含晶胞数。

所以，$1/n$ 就是一个晶胞所占有的面积，而晶胞的体积 $V_c = d\left(\frac{1}{n}\right)$，代入式(11-1)得

$$\xi_g = \frac{\pi V_c\cos\theta}{\lambda F_g} \tag{11-2}$$

式中，V_c 为晶胞体积；θ 为布拉格角；F_g 为结构因子。

由此可见，对同一晶体，当不同晶面的衍射波被激发时，也有不同的 ξ_g 值。表 11-3 是几种晶体的消光距离。

表 11-3　几种晶体的消光距离 ξ_g 值　（单位：nm）

加速电压为 100kV 时的消光距离值

晶体	*Z*	点阵	*hkl*			
			110	111	200	211
Al	13	fcc		56	68	
Ag	47	fcc		24	27	
Au	79	fcc		18	20	
Fe	26	bcc	28		40	50

晶体	*Z*	点阵	*hkil*		
			$10\bar{1}0$	$11\bar{2}0$	$20\bar{2}0$
Mg	12	hcp	150	140	335
Zr	40	hcp	60	50	115

消光距离随加速电压的变化

晶体	*hkl*	50kV	100kV	200kV	1000kV
Al	111	41	56	70	95
Fe	110	20	28	41	46
Zr	$10\bar{1}0$	45	60	90	102

第五节　衍衬运动学

这里所指的衬度是指像平面上各像点强度（亮度）差别。衍射衬度实际上是入射电子束

和薄晶体样品之间相互作用后，反映样品内不同部位组织特征的成像电子束在像平面上存在强度差别的反映。利用衍衬运动学的原理可以计算各像点的衍射强度，从而可以定性地解释透射电子显微镜衍衬图像的形成原因。

薄晶体电子显微图像的衬度可用运动学理论或动力学理论来解释。如果按运动学理论来处理，则电子束进入样品时随着深度增大，在不考虑吸收的条件下，透射束不断减弱，而衍射束不断加强。如果按动力学理论来处理，则随着电子束深入样品，透射束和衍射束之间的能量是交替变换的。虽然动力学理论比运动学理论能更准确地解释薄晶体中的衍衬效应，但是这个理论数学推导烦琐，且物理模型抽象，在有限的篇幅内难以把它阐述清楚。相反，运动学理论简单明了，物理模型直观，对于大多数衍衬现象都能很好地定性说明。下面将讲述衍衬运动学的基本概念和应用。

一、基本假设

运动学理论有两个基本假设。首先是不考虑衍射束和入射束之间的相互作用，也就是说两者间没有能量的交换。当衍射束的强度比入射束小得多时，这个条件是可以满足的，特别是在试样很薄和偏离矢量较大的情况下。其次是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，因此多次反射和吸收可以忽略。

在满足了上述两个基本假设条件后，运动学理论采用以下两个近似处理方法。

（一）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，而其他衍射束却大大偏离布拉格条件，它们的强度均可视为零。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）。作这样假设的目的有两个：首先，存在一个偏离矢量 s 是要使衍射束的强度远比透射束弱，这就可以保证衍射束和透射束之间没有能量交换（如果衍射束很强，势必发生透射束和衍射束之间的能量转换，此时必须用动力学方法来处理衍射束强度的计算）；其次，若只有一束衍射束，则可以认为衍射束的强度 I_g 和透射束的强度 I_T 之间有互补关系，即 $I_0 = I_T + I_g = 1$，I_0 为入射束强度。因此，只要计算出衍射束强度，便可知道透射束的强度。

（二）柱体近似

所谓柱体近似，就是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）。这种把薄晶体下表面上每点的衬度和晶柱结构对应起来的处理方法称为柱体近似，如图 11-6 所示。图中 I_{g1}、I_{g2}、I_{g3} 三点分别代表晶柱Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ底部的衍射强度。如果三个晶柱内晶体结构有差别，则 I_{g1}、I_{g2}、I_{g3} 三点的衬度就不同。由于晶柱底部的截面积很小，它比所能观察到的最小晶体缺陷（如位错线）的尺度还要小一些，事

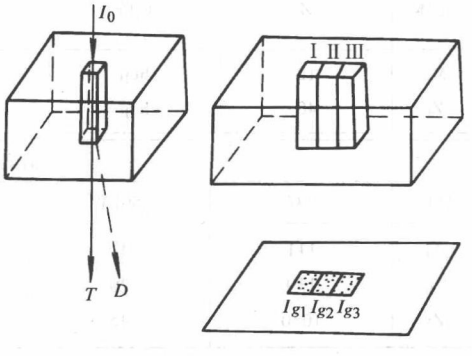


图 11-6 柱体近似

实上每个晶柱底部的衍射强度都可看做一个像点，把这些像点连接而成的图像，就能反映出晶体试样内各种缺陷组织结构特点。

二、理想晶体的衍射强度

考虑图 11-7 所示的厚度为 t 的完整晶体内晶柱 OA 所产生的衍射强度。首先要计算出柱体下表面处的衍射波振幅 Φ_g（图 11-7a），由此可求得衍射强度。设平行于表面的平面间距为 d，则 A 处厚度元 $\mathrm{d}z$ 内有 $\mathrm{d}z/d$ 层原子，则此厚度元引起的衍射波振幅变化为

$$\mathrm{d}\Phi_g = \frac{\mathrm{i}n\lambda F_g}{\cos\theta}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}K'\cdot r}\cdot\frac{\mathrm{d}z}{d} = \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_g}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}K'\cdot r}\mathrm{d}z \tag{11-3}$$

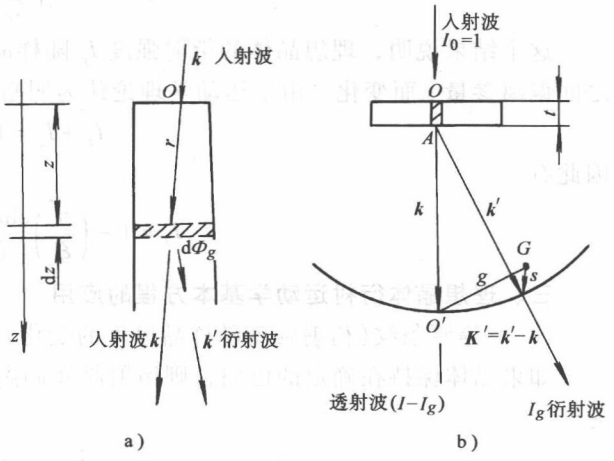


图 11-7　晶柱 OA 产生的衍射强度（$s>0$）

晶体下表面的衍射振幅等于上表面到下表面各层原子面在衍射方向 $\boldsymbol{k}'$ 上的衍射波振幅叠加的总和。考虑到各层原子面衍射波振幅的相位变化，则可得到 Φ_g 的表达式为

$$\Phi_g = \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_g}\sum_{\text{柱体}}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}K'\cdot r}\mathrm{d}z = \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_g}\sum_{\text{柱体}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\mathrm{d}z \tag{11-4}$$

式中，$\varphi = 2\pi\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{r}$ 是 $\boldsymbol{r}$ 处原子面散射波相对于晶体上表面位置散射波的相位角，考虑到在偏离布拉格条件时（图 11-7b），衍射矢量 $\boldsymbol{K}'$ 为

$$\boldsymbol{K}' = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = \boldsymbol{g} + \boldsymbol{s}$$

故相位角可表示为

$$\varphi = 2\pi\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{r} = 2\pi\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r} = 2\pi sz$$

其中 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}$ = 整数（因为 $\boldsymbol{g} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$，而 $\boldsymbol{r}$ 必为点阵平移矢量的整数倍，则可以写成 $\boldsymbol{r} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$），$\boldsymbol{s}\,//\,\boldsymbol{r}\,//\,z$，且 $r = z$，于是有

$$\begin{aligned}\Phi_g &= \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_g}\sum_{\text{柱体}}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}sz}\mathrm{d}z \\ &= \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_g}\int_0^t\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}sz}\mathrm{d}z\end{aligned} \tag{11-5}$$

其中的积分部分

$$\begin{aligned}\int_0^t\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}sz}\mathrm{d}z &= \frac{1}{2\pi\mathrm{i}s}(1-\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}st}) \\ &= \frac{1}{\pi s}\frac{\mathrm{e}^{\pi\mathrm{i}st}-\mathrm{e}^{-\pi\mathrm{i}st}}{2\mathrm{i}}\mathrm{e}^{-\pi\mathrm{i}st} \\ &= \frac{1}{\pi s}\sin(\pi st)\,\mathrm{e}^{-\pi\mathrm{i}st}\end{aligned}$$

代入式(11-5)，得到

$$\Phi_g = \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_g}\frac{\sin(\pi st)}{\pi s}\mathrm{e}^{-\pi\mathrm{i}st} \tag{11-6}$$

而衍射强度

$$I_g = \Phi_g \cdot \Phi_g^* = \left(\frac{\pi^2}{\xi_g^2}\right)\frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi s)^2} \tag{11-7}$$

这个结果说明，理想晶体的衍射强度 I_g 随样品的厚度 t 和衍射晶面与精确的布拉格位向之间偏离参量 s 而变化。由于运动学理论认为明暗场的衬度是互补的，故令

$$I_T + I_g = 1$$

因此有

$$I_T = 1 - \left(\frac{\pi^2}{\xi_g^2}\right)\frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi s)^2} \tag{11-8}$$

三、理想晶体衍衬运动学基本方程的应用

（一）等厚条纹（衍射强度随样品厚度的变化）

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，此时式(11-7)可以改写为

$$I_g = \frac{1}{(s\xi_g)^2}\sin^2(\pi st) \tag{11-9}$$

把 I_g 随晶体厚度 t 的变化画成曲线，如图 11-8 所示。显然，当 s = 常数时，随样品厚度 t 的变化，衍射强度将发生周期性的振荡，振荡的周期为

$$t_g = 1/s \tag{11-10}$$

这就是说，当 $t = n/s$（n 为整数）时，$I_g = 0$；而当 $t = \left(n + \frac{1}{2}\right)/s$ 时，衍射强度为最大，有

$$I_{g\max} = \frac{1}{(s\xi_g)^2} \tag{11-11}$$

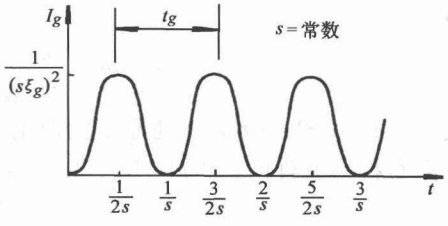


图 11-8 衍射强度 I_g 随晶体厚度 t 的变化

利用类似于图 11-9 的振幅-相位图，可以更加形象地说明衍射振幅在晶体内深度方向上的振荡情况。首先把式(11-4)改写成

$$\Phi_g = \sum_{柱体}\frac{\pi i}{\xi_g}e^{-i\varphi}dz = \sum_{柱体}d\Phi_g \tag{11-12}$$

式中，$\varphi = 2\pi sz$，表示在深度为 z 处的散射波相对于样品上表面原子层散射波的相位；$d\Phi_g$ 为该深度处 dz 厚度单元散射波振幅。考虑 π 和 ξ_g 都是常数，所以

$$d\Phi_g = \frac{\pi i}{\xi_g}e^{-i\varphi}dz \propto dz \tag{11-13}$$

如果取所有的 dz 都是相等的厚度元，则暂不考虑比例常数 $\frac{\pi i}{\xi_g}$，而把 dz 作为每一个厚度单元 dz 的散射振幅，而逐个厚度单元的散射波之间相对相位差为 $d\varphi = 2\pi s dz$。于是，在 $t = Ndz$ 处的合成振幅 $A(Ndz)$，用 A-φ 图来表示的话，就是图 11-9a 中的 $|OQ_1|$，考虑到 dz 很小，A-φ 图就是一个半径 $R = \frac{1}{2\pi s}$ 的圆周，如图 11-9b 所示。此时，晶体内深度为 t 处的合成振幅就是

$$A(t) = \frac{\sin(\pi st)}{\pi s}$$

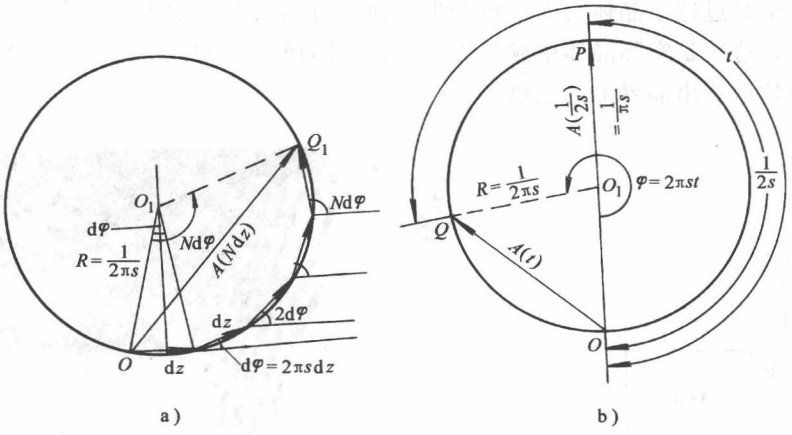


图 11-9　理想晶体内衍射波的振幅-相位图(A-φ)

相当于从 O 点(晶体上表面)顺圆周方向长度为 t 的弧段所对应的弦 $|OQ|$。显然，该圆周的长度等于 $1/s$，就是衍射波振幅或强度振荡的深度周期 t_g；而圆的直径 OP 所对的弧长为 $\frac{1}{2s}=\frac{1}{2}t_g$，此时衍射振幅为最大。随着电子波在晶体内的传播，即随着 t 的增大，合成振幅 OQ 的端点 Q 在圆周上不断运动，每转一周相当于一个深度周期 t_g。同时，衍射波的合成振幅 Φ_g($\propto A$)从零变为最大又变为零，强度 I_g($\propto |\Phi_g|^2 \propto |A|^2$)发生周期性的振荡。如果 $t=nt_g$，合成振幅 OQ 的端点 Q 在圆周上转了 n 圈以后恰与 O 点重合，$A=0$，衍射强度亦为零。

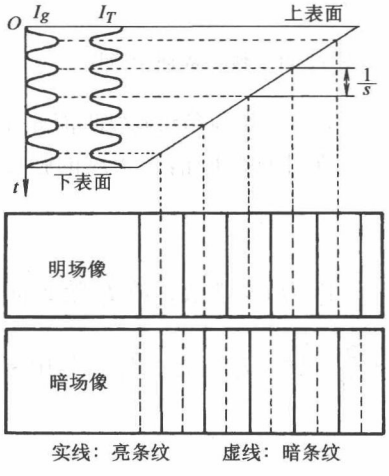


图 11-10　等厚条纹形成原理示意图

I_g 随 t 周期性振荡这一运动学结果，定性地解释了晶体样品楔形边缘处出现的厚度消光条纹，并和电子显微图像上显示出来的结果完全相符。图 11-10 所示为一个薄晶体，其一端是一个楔形的斜面，在斜面上的晶体的厚度 t 是连续变化的，故可把斜面部分的晶体分割成一系列厚度各不相等的晶柱。当电子束通过各晶柱时，柱体底部的衍射强度因厚度 t 不同而发生连续变化。根据式(11-7)的计算，在衍衬图像上楔形边缘上将得到几列亮暗相间的条纹，每一亮暗周期代表一个消光距离的大小，此时

$$t_g=\frac{1}{s} \tag{11-14}$$

因为同一条纹上晶体的厚度是相同的，所以这种条纹称为等厚条纹。由式(11-14)可知，消光条纹的数目实际上反映了薄晶体的厚度。因此，在进行晶体学分析时，可通过计算消光条纹的数目来估算薄晶体的厚度。

上述原理也适用于晶体中倾斜界面的分析。实际晶体内部的晶界、亚晶界、孪晶界等都属于倾斜界面。图 11-11 所示为这类界面的示意图。若图中下方晶体偏离布拉格条件甚远，

则可认为电子束穿过这个晶体时无衍射产生，而上方晶体在一定的偏差条件（s = 常数）下可产生等厚条纹，这就是实际晶体中倾斜界面的衍衬图像。图 11-12 所示为铝合金中倾斜晶界照片，可以清楚地看出晶界上的条纹。

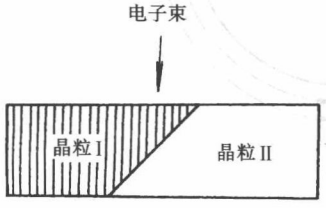


图 11-11　倾斜界面示意图

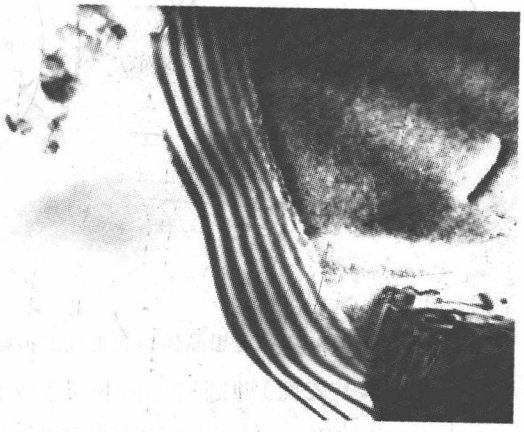


图 11-12　铝合金中倾斜晶界处的等厚条纹

（二）等倾条纹（弯曲消光条纹）

在计算弯曲消光条纹的强度时，可把式（11-7）改写成

$$I_g = \frac{(\pi t)^2}{\xi_g^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s t)}{(\pi s t)^2} \tag{11-15}$$

因为 t = 常数，故 I_g 随 s 而变，其变化规律如图 11-13 所示。由图可知，当 $s=0$、$\pm\frac{3}{2t}$、$\pm\frac{5}{2t}$…时，I_g 有极大值，其中 $s=0$ 时，衍射强度最大，即

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

当 $s = \pm\frac{1}{t}$、$\pm\frac{2}{t}$、$\pm\frac{3}{t}$…时，$I_g = 0$。图 11-13 反映了倒易空间中衍射强度的变化规律。由于 $s = \pm\frac{3}{2t}$时的衍射强度已经很小，所以可以把 $\pm\frac{1}{t}$的范围看做是偏离布拉格条件后能产生衍射强度的界限。这个界限就是第十章中所述及的倒易杆的长度，即 $s = \frac{2}{t}$。据此，就可以得出，晶体厚度越薄，倒易杆长度越长的结论。

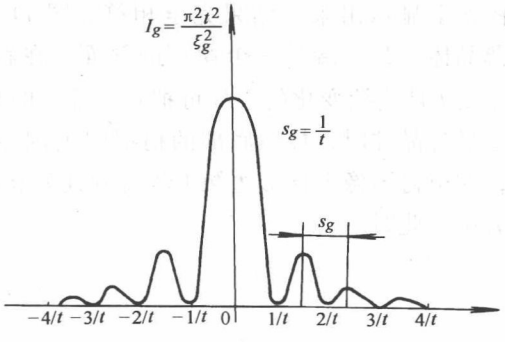


图 11-13　衍射强度 I_g 随偏离参量 s 值的变化

如果把没有缺陷的薄膜晶体稍加弯曲，则在衍衬图像上可出现弯曲消光条纹，即等倾条纹。利用运动学理论关于衍射强度 I_g 随偏离参量 s 周期变化的这一结果，可以定性解释在弹性变形的薄晶体中所产生的等倾条纹，如图

11-14 所示。在图 11-14 中，如果样品上 O 处衍射晶面的取向精确满足布拉格条件（$\theta=\theta_B$，$s=0$），由于样品弹性变形，在 O 点两侧该晶面向相反方向转动，s 的符号相反，且 $|s|$ 随距 O 点的距离增大而增大。由运动学理论关于 I_g 随 s 的变化规律可知，当 $s=0$ 时，I_g 取最大值，因此衍衬像中对应于 $s=0$ 处，将出现亮条纹（暗场）或暗条纹（明场）。在其两侧相应于 $I_g=0\left(s=\pm\dfrac{1}{t}\right)$ 处将出现暗条纹（暗场），在两侧 I_g 取极大值及 $I_g=0$ 的位置，还会相继出现亮、暗相间的条纹。同一条纹相对应的样品位置的衍射晶面的取向是相同的（s 相同），即相对于入射束的倾角是相同的，所以这种条纹称为等倾条纹。实际上，等倾条纹是由于样品弹性弯曲变形引起的，故习惯上也称其为弯曲消光条纹。

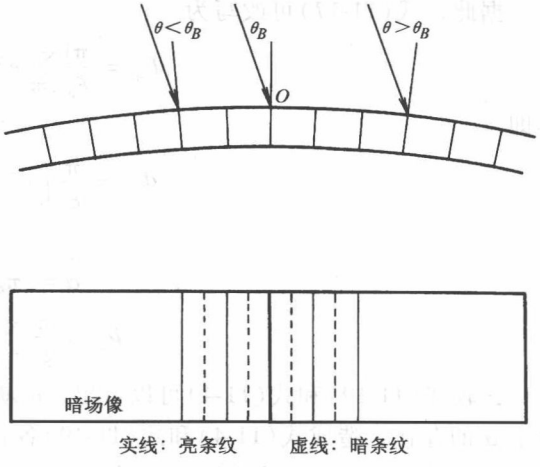


图 11-14　等倾条纹形成示意图

由于薄晶体样品在一个观察视野中弯曲的程度是很小的，衍射晶面的偏离程度大约在 $s=0\sim\pm\dfrac{3}{2t}$ 范围内，且随 $|s|$ 增大衍射强度峰值迅速衰减，因此条纹数目不会很多，所以，在一般情况下，只能观察到 $s=0$ 处的等倾条纹。如果样品变形状态比较复杂，那么等倾条纹不具有对称的特征。还可能出现相互交叉的等倾条纹。有时样品受电子束照射后，由于温度升高而变形，或者样品稍加倾转，可以观察到等倾条纹在荧光屏上发生大幅度扫动。这是因为样品温度变化或倾斜，将导致样品上 $s=0$ 的位置发生改变，等倾条纹出现的位置也随之改变。

四、非理想晶体的衍射强度

电子穿过非理想晶体的晶柱后，晶柱底部衍射波振幅的计算要比理想晶体复杂一些。这是因为晶体中存在缺陷时，晶柱会发生畸变，畸变的大小和方向可用缺陷矢量（或称位移矢量）$\boldsymbol{R}$ 来描述，如图 11-15 所示。如前所述，理想晶体晶柱中位置矢量为 r，而非理想晶体中的位置矢量应该是 $\boldsymbol{r}'$。显然，$\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}$，则相位角 φ' 为

$$\varphi'=2\pi\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{r}'=2\pi[(\boldsymbol{g}_{hkl}+\boldsymbol{s})\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})] \tag{11-16}$$

从图 11-15 中可以看出，$\boldsymbol{r}'$ 和晶柱的轴线方向 z 并不是平行的，其中 $\boldsymbol{R}$ 的大小是轴线坐标 z 的函数。因此，在计算非理想晶体晶柱底部衍射波振幅时，首先要知道 $\boldsymbol{R}$ 随 z 的变化规律。如果一旦求出了 $\boldsymbol{R}$ 的表达式，那么相位角 φ' 就随之而定。非理想晶体晶柱底部衍射波振幅就可根据式（11-17）求出

$$\Phi_g=\frac{\pi i}{\xi_g}\sum_{\text{柱体}}e^{-i\varphi'}dz \tag{11-17}$$

$$e^{-i\varphi'}=e^{-2\pi i[(\boldsymbol{g}_{hkl}+\boldsymbol{s})(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})]}$$

$$=e^{-2\pi i(\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{r}+\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}+\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{R}+\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R})}$$

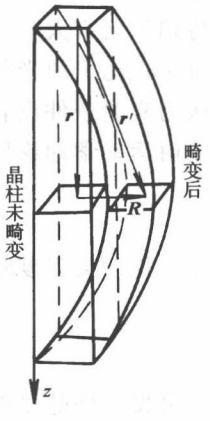


图 11-15　缺陷矢量 $\boldsymbol{R}$

因为 $\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{r}$ 等于整数，$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{R}$ 数值很小，有时 $\boldsymbol{s}$ 和 $\boldsymbol{R}$ 接近垂直可

以略去，又因 s 和 r 接近平行，故 $s \cdot r = sr = sz$，所以

$$e^{-i\varphi'} = e^{-2\pi isz} \cdot e^{-2\pi i g_{hkl} \cdot R}$$

据此，式(11-17)可改写为

$$\Phi_g = \frac{\pi i}{\xi_g} \sum_{柱体} e^{-i(2\pi sz + 2\pi g_{hkl} \cdot R)} dz$$

亦即

$$\Phi_g = \frac{\pi i}{\xi_g} \int_0^t e^{-(2\pi isz + 2\pi i g_{hkl} \cdot R)} dz$$

令

$$\alpha = 2\pi g_{hkl} \cdot R \tag{11-18}$$

$$\Phi_g = \frac{\pi i}{\xi_g} \sum_{柱体} e^{-i(\varphi + \alpha)} dz \tag{11-19}$$

比较式(11-19)和式(11-4)可以看出，α 就是由于晶体内存在缺陷而引入的附加相位角。由于 α 的存在，造成式(11-4)和式(11-19)各自代表的两个晶柱底部衍射波振幅的差别，由此就可以反映出晶体缺陷引起的衍射衬度。

第六节 衍衬动力学简介

运动学理论可以定性地解释许多衍衬现象，但由于该理论忽略了透射束与衍射束的交互作用以及多重散射引起的吸收效应，使运动学理论具有一定的局限性，对某些衍衬现象尚无法解释。衍衬动力学理论仍然采用双束近似和柱体近似两种处理方法，但它考虑了因非弹性散射引起的吸收效应。动力学与运动学理论的根本区别在于，动力学理论考虑了透射束与衍射束之间的交互作用。后面将会看到，在运动学理论适用的范围内，由动力学理论可以导出运动学的结果，因此运动学理论实质上是动力学理论在一定条件下的近似。

一、运动学理论的不足之处及适用范围

运动学理论是在两个基本假设的前提下建立起来的，理论不完善，还存在一些不足之处，其适用范围具有一定的局限性。按照运动学理论，衍射束强度在样品深度(t)方向上的变化周期为偏离参量的倒数(s^{-1})，而等厚消光条纹的间距正比于 s^{-1}。当 $s \to 0$ 时，条纹间距将趋于无穷大。而实际情况并非如此。事实上，即使当 $s = 0$ 时，条纹间距仍然为有限值，此时它正比于消光距离 ξ_g。由此可以说明，运动学理论在某些情况下是不适用的，或者可以认为实验条件没有满足运动学理论基本假设的要求。

由运动学理论导出的衍射强度公式

$$I_g = \left(\frac{\pi}{\xi_g}\right)^2 \frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi s)^2}$$

可知，衍射束强度随偏离参量 s 呈周期性变化，当 $s = 0$ 时，衍射束强度取最大值，即

$$I_{g\max} = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2$$

可见，样品厚度 $t > \frac{\xi_g}{\pi}$ 时，则有 $I_{g\max} > 1$，衍射束强度将超过入射束强度($I_0 = 1$)，这显然是不成立的。运动学理论要求衍射束强度相对于透射束强度是很小的($I_{g\max} \ll 1$)，可以忽

略透射束和衍射束的交互作用。要满足这一假设条件，样品厚度必须远小于消光距离，即 $t << \frac{\xi_g}{\pi}$。运动学理论适用于极薄的样品。

再根据衍射束强度随样品深度 t 的变化规律可知，衍射束强度的极大值为

$$I_{g\max} = \frac{1}{(s\xi_g)^2}$$

当 $|s\xi_g| < 1$ 时，也会出现衍射束强度超过入射束强度的错误结果。若满足 $I_{g\max} << 1$，则要求 $|s| >> \xi_g^{-1}$，即要求有较大的偏离参量。运动学理论适用于衍射晶面相对于布拉格反射位置有较大的偏离量。

二、完整晶体的动力学方程

这里仅限于在双光束条件下采用柱体近似处理方法，简要介绍衍衬动力学的一些基本概念，并直接给出动力学方程。

如图 11-16 所示，χ 是入射电子束波矢。设透射束的振幅为 Φ_0，衍射束的振幅为 Φ_g，透射波和衍射波通过小柱体内的单元 dz，引起的振幅变化 $d\Phi_0$ 和 $d\Phi_g$ 可表示为

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\Phi_0}{dz} &= \frac{\pi i}{\xi_0}\Phi_0 + \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_g e^{2\pi isz} \\ \frac{d\Phi_g}{dz} &= \frac{\pi i}{\xi_0}\Phi_g + \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0 e^{-2\pi isz}\end{aligned}\right\} \tag{11-20}$$

由式(11-20)可以看出，透射波和衍射波振幅的变化是这两波交互作用的结果，透射波振幅 Φ_0 的变化 $d\Phi_0$ 有衍射波 Φ_g 的贡献，衍射波振幅 Φ_g 的变化 $d\Phi_g$ 也有透射波 Φ_0 的贡献。

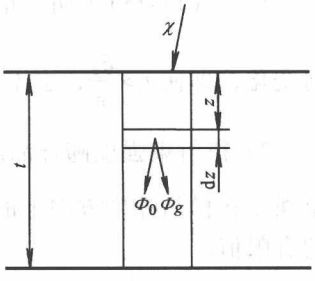


图 11-16　双光束条件下的动力学柱体近似

为求解方便，可作如下代换：

$$\left.\begin{aligned}\Phi_0' &= \Phi_0 \exp\left(-\frac{\pi i z}{\xi_0}\right) \\ \Phi_g' &= \Phi_g \exp\left(2\pi isz - \frac{\pi i z}{\xi_0}\right)\end{aligned}\right\} \tag{11-21}$$

将式(11-21)代入式(11-20)，并略去上角“′”(因为上述代换只修正了相位，对强度并无影响)，可得到完整晶体衍衬动力学方程的另一种形式，即

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\Phi_0}{dz} &= \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_g \\ \frac{d\Phi_g}{dz} &= \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0 + 2\pi is\Phi_g\end{aligned}\right\} \tag{11-22}$$

从式(11-22)中消去 Φ_g 和 $\frac{d\Phi_g}{dz}$，可导出 Φ_0 的二阶微分方程为

$$\frac{d^2\Phi_0}{dz^2} - 2\pi is\frac{d\Phi_0}{dz} + \frac{\pi^2}{\xi_g^2}\Phi_0 = 0 \tag{11-23}$$

利用边界条件，在样品上表面 $z=0$ 处，$\Phi_0=1$，$\Phi_g=0$，可求解微分方程

$$\left.\begin{aligned}\Phi_0 &= \cos\left(\frac{\pi t\sqrt{1+\omega^2}}{\xi_g}\right) - \frac{\mathrm{i}\omega}{\sqrt{1+\omega^2}}\sin\left(\frac{\pi t\sqrt{1+\omega^2}}{\xi_g}\right)\\ \Phi_g &= \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{1+\omega^2}}\sin\left(\frac{\pi t\sqrt{1+\omega^2}}{\xi_g}\right)\end{aligned}\right\} \tag{11-24}$$

式中，$\omega = s\xi_g$，是一个无量纲的参量，用以表示衍射晶面偏离反射位置的程度。

由此可获得动力学条件下的完整晶体衍射强度公式为

$$I_g = |\Phi_g|^2 = \frac{1}{1+\omega^2}\sin^2\left(\frac{\pi t\sqrt{1+\omega^2}}{\xi_g}\right) \tag{11-25}$$

在此引入一个新的参数，称为有效偏离参量 s_{eff}，即

$$s_{\mathrm{eff}} = \frac{\sqrt{1+\omega^2}}{\xi_g} = \sqrt{s^2+\xi_g^{-2}} \tag{11-26}$$

将式(11-26)代入式(11-25)，可得

$$I_g = \left(\frac{\pi}{\xi_g}\right)^2\frac{(\sin^2\pi t s_{\mathrm{eff}})}{(\pi s_{\mathrm{eff}})^2} \tag{11-27}$$

比较式(11-27)和式(11-15)可见，动力学理论导出的衍射强度公式与运动学理论的衍射强度公式具有相对应的形式。下面就运动学理论所存在的局限性问题，对动力学的衍射强度公式进行有关的讨论。

1）式(11-25)表明，衍射束强度 $I_g \leqslant \frac{1}{1+\omega^2} \leqslant 1$。当 $s=0$ 时，$I_{g\max}=1$。无论样品厚度如何变化，即使 $t > \frac{\xi_g}{\pi}$，也不会出现衍射束强度超过入射束强度的错误结果。

2）衍射束强度随样品厚度 t 呈周期性变化，变化周期为 $\frac{1}{s_{\mathrm{eff}}}$。当 $s=0$ 时，$\frac{1}{s_{\mathrm{eff}}}=\xi_g$，衍射束强度在样品深度方向上的变化周期等于消光距离。此时等厚消光条纹的间距为正比于 ξ_g 的有限值。

3）当 $s >> \frac{1}{\xi_g}$ 时，可忽略式(11-26)中的 ξ_g^{-2} 项，s_{eff} 和 s 近似相等，于是式(11-27)可变化为

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

这正是运动学理论给出的结果。由此可见，由动力学理论可以推导出运动学的结果，也就是说，运动学理论是动力学理论在特定条件下的近似。

三、不完整晶体的动力学方程

采用与运动学理论完全类似的方法，在有晶格畸变的柱体中引入位移矢量 $\boldsymbol{R}$，将其引起的附加相位角 $\alpha = 2\pi \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$，以附加相位因子的形式代入完整晶体的波振幅方程式(11-20)中，可得到不完整晶体的波振幅动力学方程，即

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\Phi_0}{\mathrm{d}z} &= \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_0}\Phi_0 + \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_g}\Phi_g\exp(2\pi\mathrm{i}sz + 2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})\\ \frac{\mathrm{d}\Phi_g}{\mathrm{d}z} &= \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_0}\Phi_g + \frac{\pi\mathrm{i}}{\xi_g}\Phi_0\exp(-2\pi\mathrm{i}sz - 2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})\end{aligned}\right\} \tag{11-28}$$

式(11-28)的第一个方程中的附加相位因子 $\exp(2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})$ 表示衍射波相对透射波的散射引起的相位变化，第二个方程中的 $\exp(-2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R})$ 表示透射波相对衍射波的散射引起的相位变化。

为了进一步讨论晶体缺陷对透射波和衍射波振幅的影响，可通过如下变换将波振幅方程变化为另一种形式，令

$$\left.\begin{aligned}\Phi_0'' &= \Phi_0\exp\left(-\frac{\pi i z}{\xi_0}\right)\\ \Phi_g'' &= \Phi_g\exp\left(2\pi i s z-\frac{\pi i z}{\xi_0}+2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}\right)\end{aligned}\right\}\tag{11-29}$$

将式(11-29)代入式(11-28)，并略去上角标“″”，可推出

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\Phi_0}{\mathrm{d}z} &= \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_g\\ \frac{\mathrm{d}\Phi_g}{\mathrm{d}z} &= \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0+\left(2\pi i s z+2\pi i\boldsymbol{g}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{R}}{\mathrm{d}z}\right)\Phi_g\end{aligned}\right\}\tag{11-30}$$

与式(11-22)比较可见，式(11-30)的第二个方程中的 $\boldsymbol{g}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{R}}{\mathrm{d}z}$ 反映了晶体缺陷对衍射波振幅的影响。缺陷引起的晶格畸变使衍射晶面发生局部的转动，使衍射晶面偏离布拉格位置的程度增大 $\boldsymbol{g}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{R}}{\mathrm{d}z}$，偏离参量由完整晶体处的 s 变化为晶体缺陷处的 $\left(s+\boldsymbol{g}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{R}}{dz}\right)$，从而使有缺陷处的衍射束强度(或振幅)有别于无缺陷的完整晶体，使缺陷显示衬度。

第七节　晶体缺陷分析

这里所指的晶体缺陷主要是下列三种，即层错、位错和第二相粒子在基体上造成的畸变。

一、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、下方分别是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 $\boldsymbol{R}$。例如，在面心立方晶体中，层错面为{111}，其位移矢量 $\boldsymbol{R}=\pm\frac{1}{3}\langle111\rangle$ 或 $\pm\frac{1}{6}\langle112\rangle$。$\boldsymbol{R}=+\frac{1}{3}\langle111\rangle$ 表示下方晶体向上移动，相当于抽去一层{111}原子面后再合起来，形成内禀层错；$\boldsymbol{R}=-\frac{1}{3}\langle111\rangle$ 相当于插入一层{111}面，形成外禀层错。$\boldsymbol{R}=\pm\frac{1}{6}\langle112\rangle$ 表示下方晶体沿层错面的切变位移，同样有内禀和外禀两种，但包围着层错的偏位错与 $\boldsymbol{R}=\pm\frac{1}{3}\langle111\rangle$ 类型的层错不同。对于 $\boldsymbol{R}=\pm\frac{1}{6}\langle112\rangle$ 的层错 $\alpha=2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}=2\pi(h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*)\cdot\frac{1}{6}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+2\boldsymbol{c})=\frac{\pi}{3}(h+k+2l)$。因为面心立方晶体衍射晶面的 h、k、l 为全奇或全偶，所以 α 只可能是 0 或

$\pm\frac{2\pi}{3}$。如果选用 $\boldsymbol{g}$ 为[11$\bar{1}$]或[311]等，层错将不显示衬度；但若 $\boldsymbol{g}$ 为[200]或[220]等，$\alpha=\pm\frac{2\pi}{3}$，可以观察到这种缺陷。下面以 $\alpha=-\frac{2\pi}{3}$为例，说明层错衬度的一般特征。

1. 平行于薄膜表面的层错

设在厚度为 t 薄膜内存在平行于表面的层错 CD，它与上、下表面的距离分别为 t_1 和 t_2，如图 11-17a 所示。对于无层错区域，衍射波振幅为

$$\Phi_g \propto A(t)=\int_0^t e^{-2\pi isz}dz=\frac{\sin(\pi ts)}{\pi s} \tag{11-31}$$

而在存在层错的区域，衍射波振幅则为

$$\begin{aligned}\Phi_g' \propto A'(t) &= \int_0^{t_1} e^{-2\pi isz}dz+\int_{t_1}^{t_2} e^{-2\pi isz}e^{-i\alpha}dz \\ &= \int_0^{t_1} e^{-2\pi isz}dz+e^{-i\alpha}\int_{t_1}^{t_2} e^{-2\pi isz}dz\end{aligned} \tag{11-32}$$

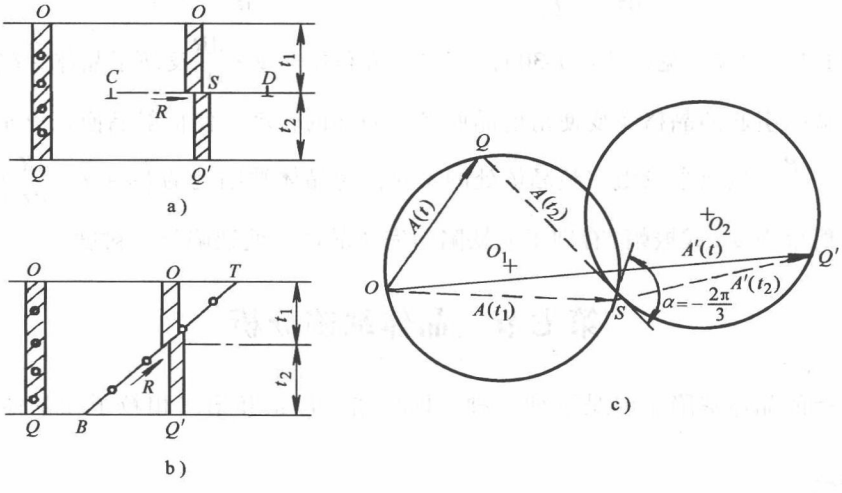


图 11-17 堆积层错的衬度来源

a）平行层错 b）倾斜层错 c）当 $\alpha=2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}=-\frac{2\pi}{3}$时的振幅-相位图

显然，在一般情况下 $\Phi_g'\neq\Phi_g$，衍衬图像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。

在振幅-相位图(图 11-17c)中，振幅 $\boldsymbol{A}(t)$相当于 $|OQ|$。事实上，如果把无层错区域的晶体柱也分成 t_1 和 t_2 两部分，则$\overrightarrow{OQ}=\overrightarrow{OS}+\overrightarrow{SQ}$，即 $\boldsymbol{A}(t)=\boldsymbol{A}(t_1)+\boldsymbol{A}(t_2)$，其中$\boldsymbol{A}(t_1)$和$\boldsymbol{A}(t_2)$分别是厚度为 t_1 和 t_2 的两段晶体柱的合成振幅。因为不存在层错，所有厚度元的散射振幅 $d\Phi_g(\propto dz)$都在以 O_1 为圆心的同一个圆周上叠加。可是，对于层错区域，晶体柱在 S 位置(相当于 t_1 深度)以下发生整体的位移 $\boldsymbol{R}$，所以下部晶体厚度元的散射振幅将在另一个以 O_2 为圆心的圆周上叠加，在 S 点处发生 $\alpha=-\frac{2\pi}{3}$的相位突变。于是，它的合成振幅$\boldsymbol{A}'(t)=\boldsymbol{A}(t_1)+\boldsymbol{A}'(t_2)$，相当于$\overrightarrow{OQ'}=\overrightarrow{OS}+\overrightarrow{SQ'}$。由此不难看出，尽管 $|\boldsymbol{A}'(t_2)|=|\boldsymbol{A}(t_2)|$，可

是由于附加相位 α 的引入，致使 $A'(t) \neq A(t)$。

作为一种特殊情况，如果 $t_1 = nt_g = n/s$（其中 n 为整数），则在 A-φ 图中 S 与 O 点重合，$A(t_1) = 0$，此时 $A'(t) = A(t)$，层错也将不显示衬度。

2. 倾斜于薄膜表面的层错

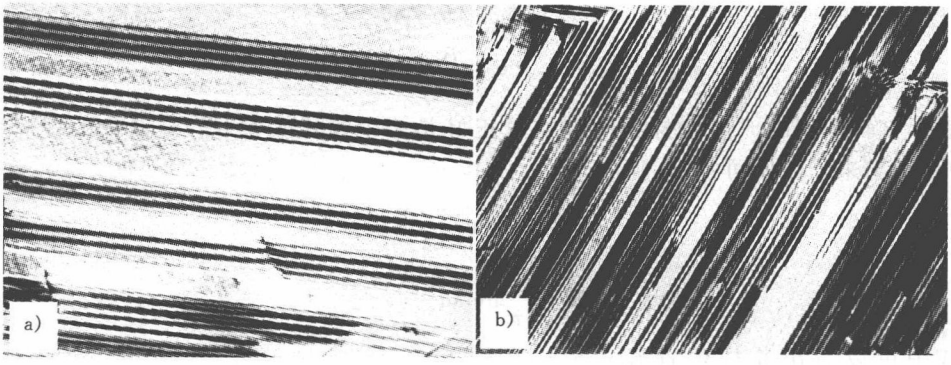


图 11-18　Ni-Ti-Hf 合金中的层错形态

如图 11-17b 所示，薄膜内存在倾斜于表面的层错，它与上下表面的交线分别为 T 和 B。此时层错区域内的衍射波振幅仍由式(11-32)表示；但在该区域内的不同位置，晶体柱上、下两部分的厚度 t_1 和 $t_2 = t - t_1$ 是逐点变化的。在振幅-相位图中，t_1 的变化相当于 S 点在 O_1 圆周上运动，而 t_2 的变化相当于 O_1 点在 O_2 圆周上运动。如果 $t_1 = n/s$，$A'(t) = A(t)$，亮度与无层错区域相同；如果 $t_1 = \left(n + \frac{1}{2}\right)/s$，则 $A'(t)$ 为最大或最小，可能大于，也可能小于 $A(t)$，但肯定不等于 $A(t)$。基于上述分析，运动学理论告诉我们：倾斜于薄膜表面的堆积层错与其他的倾斜界面（如晶界等）相似，显示为平行于层错，与上、下表面交线的亮暗相间的条纹，其深度周期为 $t_g = 1/s$。孪晶的形态不同于层错，孪晶是由黑白衬度相间、宽度不等的平行条带构成，相间的相同衬度条带为同一位向，而另一衬度条带为相对称的位向。层错是等间距的条纹。图 11-18 所示为 Ni-Ti-Hf 合金中的层错照片。图 11-19 所示为单斜 ZrO_2 的孪晶照片。

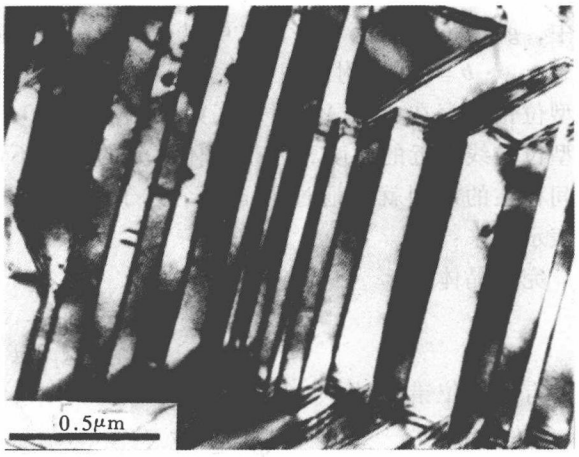


图 11-19　单斜 ZrO_2 中的孪晶形貌

二、位错

非完整晶体衍衬运动学基本方程可以用来很清楚地说明螺型位错线的成像原因。图 11-20 所示是一条和薄晶体表面平行的螺型位错线，螺型位错线附近有应变场，使晶柱 PQ 畸变成 $P'Q'$。根据螺型位错线周围原子的位移特性，可以确定缺陷矢量 $\boldsymbol{R}$ 的方向和布氏矢量 $\boldsymbol{b}$

的方向一致。图 11-20 中 x 表示晶柱和位错线之间的水平距离，y 表示位错线至膜上表面的距离，z 表示晶柱内不同深度的坐标，薄晶体的厚度为 t。因为晶柱位于螺型位错的应力场之中，晶柱内各点应变量都不相同，因此各点上 $\boldsymbol{R}$ 矢量的数值均不相同，即 $\boldsymbol{R}$ 应是坐标 z 的函数。为了便于描绘晶体的畸变特点，把矢量 $\boldsymbol{R}$ 的长度坐标转换成角坐标 β，其关系为

$$\frac{R}{b}=\frac{\beta}{2\pi}$$

$$R=b\frac{\beta}{2\pi}$$

这表示 β 转一周时，螺型位错的畸变量正好是一个布氏矢量长度。β 角的位置已在图 11-20 中表示出来。由图可知

$$\beta=\arctan\frac{z-y}{x}$$

所以

$$\boldsymbol{R}=\frac{\boldsymbol{b}}{2\pi}\arctan\frac{z-y}{x}$$

从式中可以看出晶柱位置确定后（x 和 y 一定），$\boldsymbol{R}$ 是 z 的函数。因为晶体中引入缺陷矢量后，其附加相位 $\alpha=2\pi\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{R}$，故

$$\alpha=g_{hkl}\cdot\boldsymbol{b}\arctan\frac{z-y}{x}=n\beta \qquad (11\text{-}33)$$

式中，$\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{b}$ 可以等于零，也可以是正、负的整数。如果 $\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{b}=0$，则附加相位就等于零，此时即使有螺型位错线存在也不显示衬度。如果 $\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{b}\neq0$，则螺型位错线附近的衬度和完整晶体部分的衬度不同，其间存在的差别就可通过下面两个式子的比较清楚地表示出来：

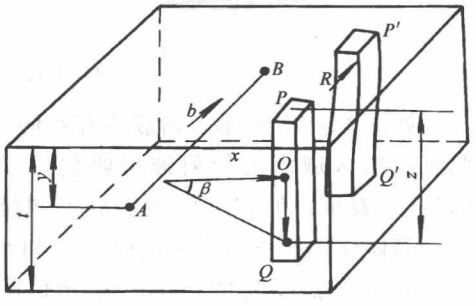


图 11-20 与膜面平行的螺型位错线使晶柱 PQ 畸变

完整晶体

$$\Phi_g=\frac{\mathrm{i}\pi}{\xi_g}\sum_{\text{柱体}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}\mathrm{d}z \qquad (11\text{-}34)$$

有螺型位错线时

$$\Phi_g'=\frac{\mathrm{i}\pi}{\xi_g}\sum_{\text{柱体}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\varphi+\alpha)}=\frac{\mathrm{i}\pi}{\xi_g}\sum_{\text{柱体}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\varphi+n\beta)}\mathrm{d}z$$

$$\Phi_g\neq\Phi_g'$$

$\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{b}=0$ 称为位错线不可见性判据，利用它可以确定位错线的布氏矢量。因为 $\boldsymbol{g}_{hkl}\cdot\boldsymbol{b}=0$ 表示 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 相垂直，如果选择两个 $\boldsymbol{g}$ 矢量进行操作衍射时，位错线均不可见，就可以列出两个方程，即

$$\begin{cases}\boldsymbol{g}_{h_1k_1l_1}\cdot\boldsymbol{b}=0\\ \boldsymbol{g}_{h_2k_2l_2}\cdot\boldsymbol{b}=0\end{cases}$$

联立后即可求得位错线的布氏矢量 $\boldsymbol{b}$。面心立方晶体中，滑移面、操作矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 和位错线的布氏矢量三者之间的关系在表 11-4 中给出。

现在，定性地讨论刃型位错线衬度的产生及其特征。如图 11-21 所示，（hkl）是由位错

线 D 引起的局部畸变的一组晶面（图 11-21a），并以它作为操作反射用于成像。若该晶面与布拉格条件的偏离参量为 s_0，并假定 $s_0>0$，则在远离位错 D 区域（例如 A 和 C 位置，相当于理想晶体）衍射波强度为 I（即暗场像中的背景强度）（图 11-21b）。位错引起它附近晶面的局部转动，意味着在此应变场范围内，（hkl）晶面存在着额外的附加偏差 s'。离位错越远，s'越小。在位错线的右侧，$s'>0$，在其左侧 $s'<0$。于是，参看图 11-21a，在右侧区域内（例如 B 位置），晶面的总偏差 $s_0+s'>s_0$，使衍射强度 $I_B<I$；而在左侧，由于 s'与 s_0 符号相反，总偏差 $s_0+s'<s_0$，且在某个位置（例如 D'）恰巧使 $s_0+s'=0$，衍射强度 $I_{D'}=I_{max}$。这样，在偏离位错线实际位置的左侧，将产生位错线的像（暗场像中为亮线，明场相反）（图 11-21c）。不难理解，如果衍射晶面的原始偏离参量 $s_0<0$，则位错线的像将出现在其实际位置的另一侧。这一结论已由穿过弯曲消光条纹（其两侧 s_0 符号相反）的位错线像相互错开某个距离得到证实。

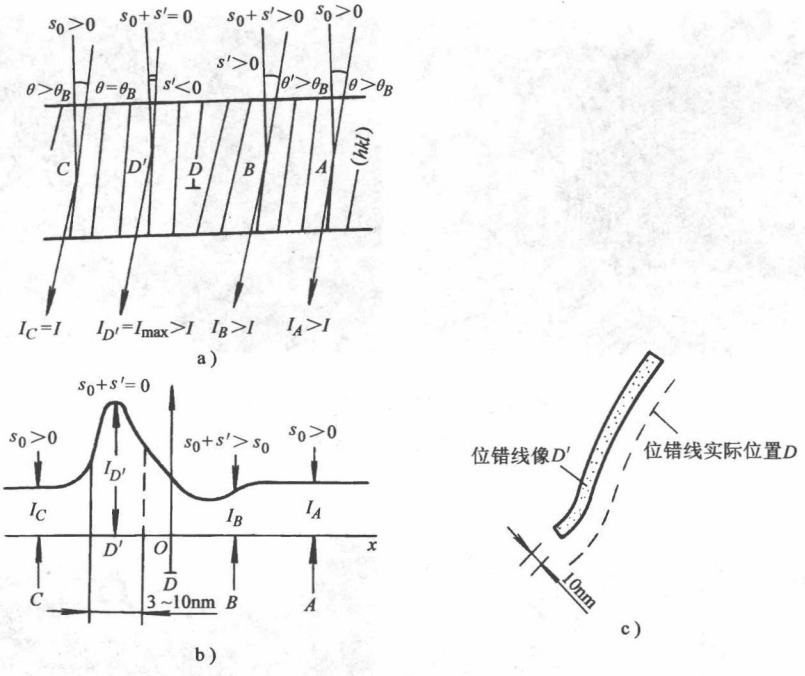


图 11-21　刃型位错衬度的产生及其特征

位错线像总是出现在它的实际位置的一侧或另一侧，说明其衬度本质上是由位错附近的点阵畸变所产生的，称为“应变场衬度”。而且，由于附加的偏差 s'，随离开位错中心的距离而逐渐变化，使位错线的像总是有一定的宽度（一般为 3～10nm）。尽管严格来说，位错是一条几何意义上的线，但用来观察位错的电子显微镜却并不必须具有极高的分辨本领。通常，位错线像偏离实际位置的距离也与像的宽度在同一数量级范围内。对于刃型位错的衬度特征，运用衍衬运动学理论同样能够给出很好的定性解释。

图 11-22 及图 11-23 为不锈钢中的位错线及陶瓷中的网状位错组态。

三、第二相粒子

这里的第二相粒子主要是指那些和基体之间处于共格或半共格状态的粒子。它们的存在

表 11-4 面心立方晶体全位错的 $g \cdot b$ 值

g \ b	$1\bar{1}1$、$\bar{1}11$、$\frac{1}{2}[110]$	111、$11\bar{1}$、$\frac{1}{2}[\bar{1}10]$	$\bar{1}11$、$11\bar{1}$、$\frac{1}{2}[101]$	111、$\bar{1}\bar{1}1$、$\frac{1}{2}[\bar{1}01]$	$1\bar{1}1$、$11\bar{1}$、$\frac{1}{2}[011]$	111、$\bar{1}11$、$\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$
111	1	0	1	0	1	0
$\bar{1}11$	0	1	0	1	1	0
$1\bar{1}1$	0	$\bar{1}$	1	0	0	1
$11\bar{1}$	1	0	0	$\bar{1}$	0	$\bar{1}$
200	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	0	0
020	1	1	0	0	1	$\bar{1}$
002	0	0	1	1	1	1

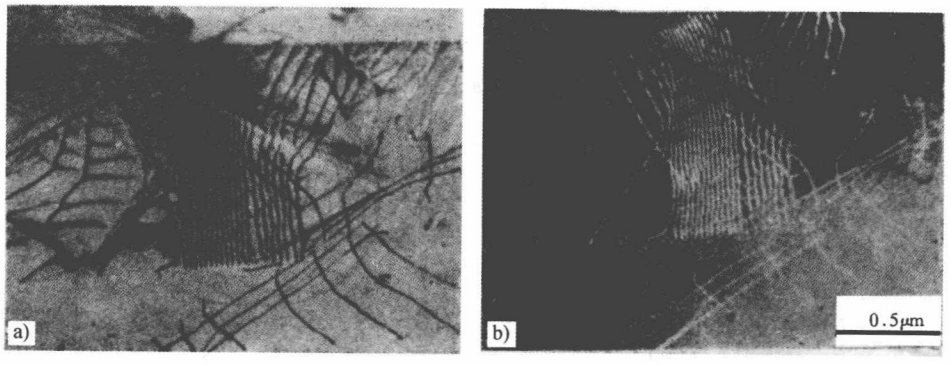


图 11-22 不锈钢中的位错线像

a）明场 b）暗场

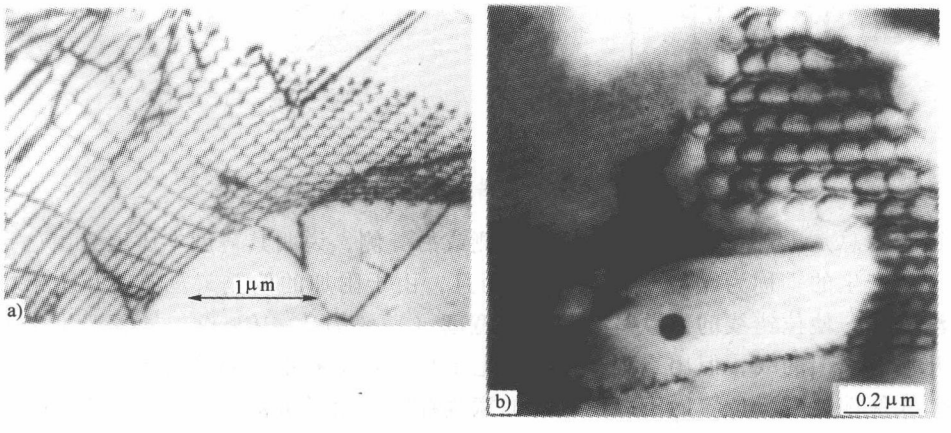


图 11-23 陶瓷中的网状位错

a）ZrO_2 b）Al_2O_3

会使基体晶格发生畸变，由此就引入了缺陷矢量 $\boldsymbol{R}$，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的差别，因此，这类衬度被称为应变场衬度。应变场衬度产生的原因可以用图 11-24 说明。图中示出了一个最简单的球形共格粒子，粒子周围基体中晶格的结点原子产生位移，结果使原来的理想晶柱弯曲成弓形，利用运动学基本方程分别计算畸变晶柱底部的衍射波振幅（或强度）和理想晶柱（远离球形粒子的基体）的衍射波振幅，两者必然存在差别。但是，凡通过粒子中心的晶面都没有发生畸变（如图中通过圆心的水平和垂直两个晶面），如果用这些不产生畸变的晶面作衍射面，则这些晶面上不存在任何缺陷矢量（即 $\boldsymbol{R}=0$，$\alpha=0$），从而使带有穿过粒子中心晶面的基体部分也不出现缺陷衬度。因晶面畸变的位移量是随着离开粒子中心的距离变大而增加的，因此形成基体应变场衬度。

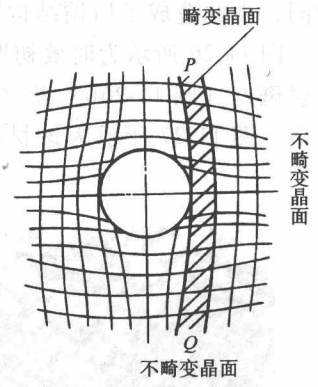


图 11-24　球形粒子造成应变场衬度的原因示意图

球形共格沉淀相的明场像中，粒子分裂成两瓣，中间是个无衬度的线状亮区。操作矢量 $\boldsymbol{g}$ 正好和这条无衬度线垂直，这是因为衍射晶面正好通过粒子的中心，晶面的法线为 $\boldsymbol{g}$ 方向，电子束是沿着和中心无畸变晶面接近平行的方向入射的。根据这个道理，若选用不同的操作矢量，无衬度线的方位将随操作矢量而变。操作矢量 $\boldsymbol{g}$ 与无衬度线成 90°角（图 11-25）。

应该指出的是，共格第二相粒子的衍衬图像并不是该粒子真正的形状和大小，这是一种因基体畸变而造成的间接衬度。

在进行薄膜衍衬分析时，样品中的第二相粒子不一定都会引起基体晶格的畸变，因此在荧光屏上看到的第二相粒子和基体间的衬度差别主要是下列原因造成的：

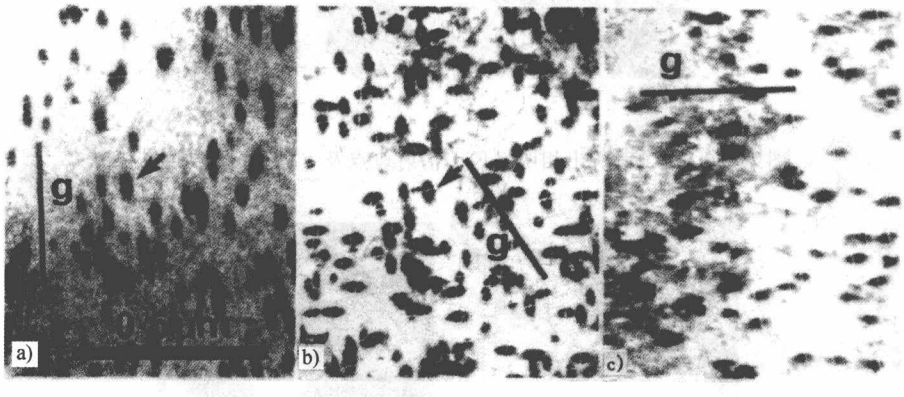


图 11-25　ZrO_2-Y_2O_3 陶瓷中析出相的无衬度线

1）第二相粒子和基体之间的晶体结构以及位向存在差别，由此造成的衬度。利用第二相提供的衍射斑点作暗场像，可以使第二相粒子变亮。这是电子显微镜分析过程中最常用的验证与鉴别第二相结构和组织形态的方法。

2）第二相的散射因子和基体不同造成的衬度。如果第二相的散射因子比基体大，则电子束穿过第二相时被散射的几率增大，从而在明场像中第二相变暗。实际上，造成这种衬度的原因和形成质厚衬度的原因相类似。另一方面，由于散射因子不同，二者的结构因数也不

相同，由此造成了所谓结构因数衬度。

图 11-26 所示为时效初期在立方 c-ZrO_2 基体上析出正方 t-ZrO_2 的明场像（图 11-26a）与衍射斑点（图 11-26b）及（112）斑点的暗场像（图 11-26c），此时析出物细小弥散与基体共格。图 11-27 所示为该材料时效后期析出相的明场像（图 11-27a）与衍射斑点（图 11-

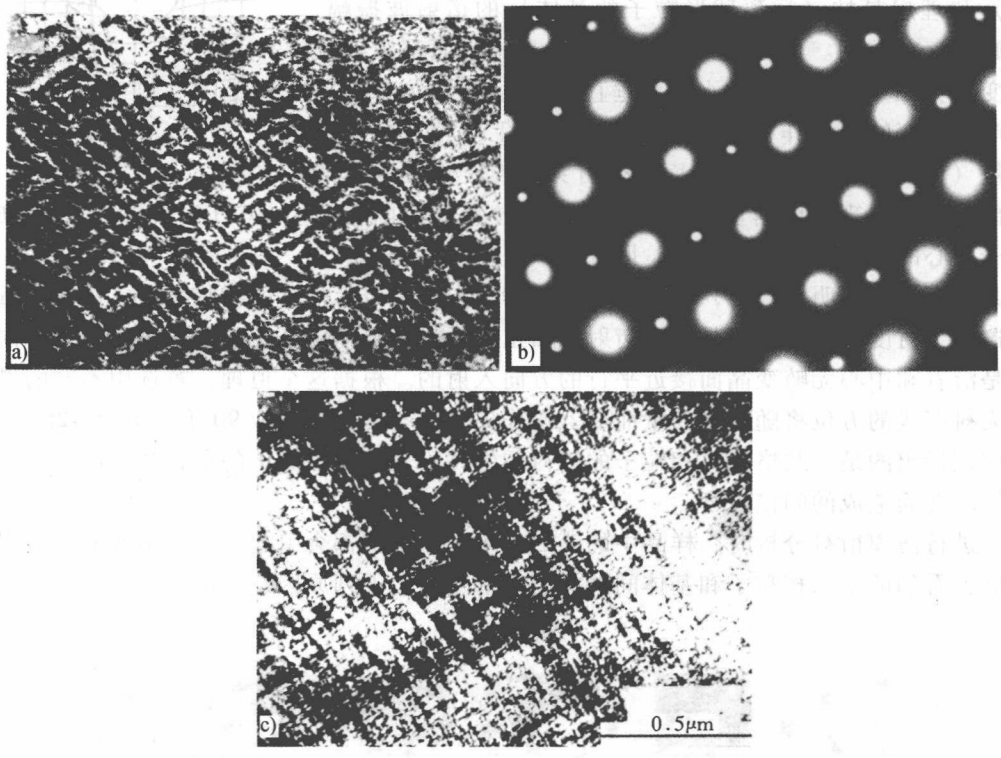


图 11-26 t-ZrO_2 析出相明场像、衍射斑点及（112）斑点暗场像

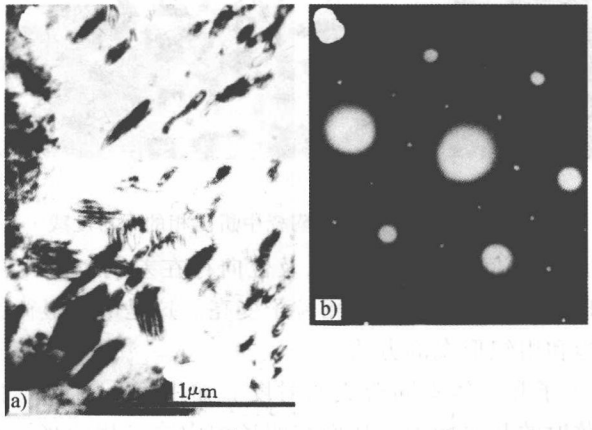


图 11-27 时效后期 t-ZrO_2 析出相明场像及其衍射斑点

27b)，图 11-28 所示为时效后期析出相的暗场像。可以看出，时效后期析出相已粗化，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。

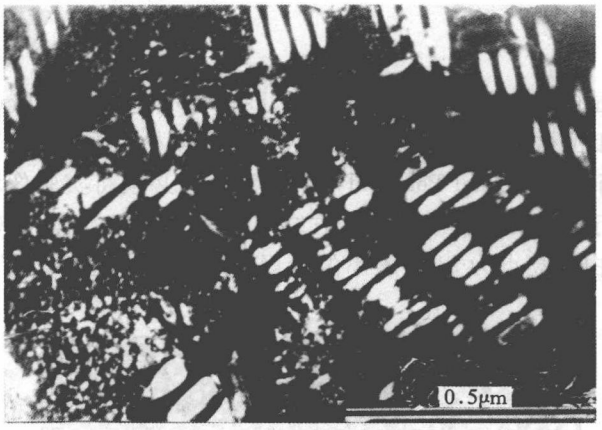


图 11-28　时效后期 t-ZrO_2 析出相的暗场像

习　题

1. 制备薄膜样品的基本要求是什么？具体工艺过程如何？双喷减薄与离子减薄各适用于制备什么样品？

2. 什么是衍射衬度？它与质厚衬度有什么区别？

3. 画图说明衍衬成像原理，并说明什么是明场像、暗场像和中心暗场像。

4. 什么是消光距离？影响晶体消光距离的主要物性参数和外界条件是什么？

5. 衍衬运动学的基本假设及其意义是什么？怎样做才能满足或接近基本假设？

6. 举例说明理想晶体衍衬运动学基本方程在解释衍衬图像中的应用。

7. 用非理想晶体衍衬运动学基本方程解释层错与位错的衬度形成原理。

8. 什么是缺陷不可见判据？如何用不可见判据来确定位错的布氏矢量？

9. 说明孪晶与层错的衬度特征，并用各自的衬度形成原理加以解释。

10. 要观察钢中基体和析出相的组织形态，同时要分析其晶体结构和共格界面的位向关系，如何制备样品？以怎样的电镜操作方式和步骤来进行具体分析？

11. 动力学理论和运动学有什么区别？为什么说运动学理论是动力学在一定条件下的特例？

第十二章　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（Projected Crystal Potential）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。面心立方结构 Si 单质完整晶体［001］方向的高分辨像如图 12-1 所示，其中白色亮点为 Si 原子串的投影位置，图中还标出了（100）平面的间距为 0.27nm（2.7Å）。

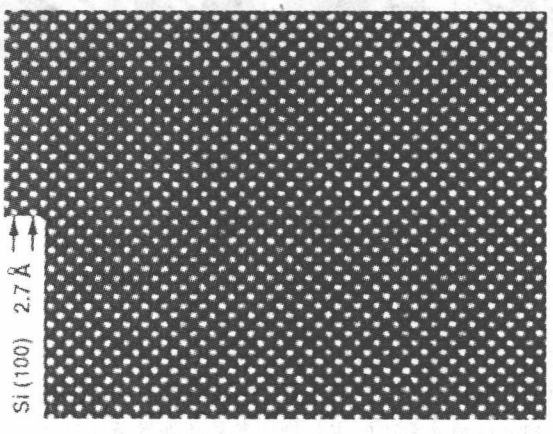


图 12-1　Si 单质晶体［0 0 1］方向的高分辨像

第一节　高分辨透射电子显微镜的结构特征

近 30 年来，由于电子显微镜的分辨率不断提高，人们已经可以在 0.1 ~ 0.2nm 水平上拍摄到晶体结构沿入射电子束方向二维投影的高分辨电子显微像。更为重要的是，这种高分辨像可以直观地给出晶体中局部区域的原子配置情况，如晶体缺陷、微畴、晶体中各种界面及表面处的原子分布，因而在固体物理、固态化学、微电子学、材料科学、地质矿物学和分子生物学等学科领域得到广泛的应用。

高分辨透射电子显微镜与普通透射电子显微镜的基本结构相同，最大的区别在于高分辨透射电子显微镜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。随着电子显微镜物镜极靴的改进，20 世纪 80 年代末期，物镜的球差系数（C_s）已降低到 0.5mm，加速电压为 200kV 的高分辨电子显微镜点分辨率已达到 0.19nm。然而，物镜球差不能完全消除，所以 1947 年由 Scherzer 提出的用多极透镜改善球差的设想，人们已在近几年使之成为现实。1990 年，Rose 又提出由两个六极校正器和四个电磁透镜组成的新型校正器后，物镜球差得到明显改善。此类校正器已经安装在 Philips CM200ST 型场发射透射电子显微镜（FEG TEM）上，可把物镜球差减小至

0.05mm，使电子显微镜点分辨率由 0.24nm 提高到 0.14nm。数值模拟结果表明，若改进极靴的设计，则可进一步改善 C_s 和色差（C_c），使 200kV 场发射透射电子显微镜的信息分辨率从 0.13nm 提高到 0.07nm。如果使用单色器或其他方法，把电子源的能量发散宽度 ΔE 减小到 30meV 时，可把信息分辨率提高到 0.03nm。最近，新型校正器可将物镜球差系数校正为 0 或是负值，成功地获得了绝缘体 $SrTiO_3$ 和超导体 $YBa_2Cu_3O_7$ 中的包括轻元素氧在内的所有原子串的高分辨像，还可观察其中的氧空位。这项技术，可望用来研究氧化物、矿物和陶瓷材料，尤其是钙钛矿型电子陶瓷材料中对电性能非常敏感的大量氧空位。

高分辨透射电子显微镜与普通透射电子显微镜的另外一个区别表现在图像的观察与记录设备方面。高分辨透射电子显微镜的记录设备常常配备 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，便于图像观察和电子显微镜调节。美国 Gatan 公司的 TV 图像增强器和 1986 年开发用于 TEM 的慢扫描 CCD 相机等，可以把在荧光屏下部接收到的电子光信号变成电信号，然后将信号强度增大几百倍，最后把经过线性放大 20 到几百倍的像直接显示在监视器荧光屏上，从而方便了高分辨像的观察和拍摄。1980 年开发的成像板，主要用于记录 X 射线诊断像。1994 年又开发了用于高分辨像记录的成像板，其像素点尺寸和数目分别达到 25μm 和 3000×3760。成像板直接放在电子显微镜底片夹上，不但可以记录电子显微像，需要时还可以再用专用设备（如 Fuji film FDL5000 装置）读出成像板记录的信息并显示在监视器屏幕上，或用彩色打印机输出高质量的电子显微像或储存在数字录音带中。成像板虽然比慢扫描 CCD 相机具有记录视场大，在低剂量时背底噪声低等优点，但分辨率远不如底片高。

一般情况下，用电子显微镜底片记录显微像，底片具有探测效率较高（探测效率为 0.6）和视场大（像素点尺寸为 10～30μm，像素点数达 5000×5000 以上）等优点，但也有非线性度、动态范围小（最大约为 200∶1）、不能联机处理和暗室操作不方便等缺点。慢扫描 CCD 相机可把显微像光学信号转换成数字信号，能够直接显示在监视器屏幕上或者存储在软盘与光盘中。它的灵敏度、线性度、动态范围（16000∶1）、探测效率（接近 1）和灰度等级明显优于底板，而分辨率稍低于底板。因此，用慢扫描 CCD 相机可以代替电子显微镜底片，完成优质图像和衍射花样的数字采集、联机图像处理、三维图像重构、自动调整电子显微镜（如聚焦、消像散、合轴等）、全息照相和图像归档等功能，也可以在原子尺度上记录动态过程，如单个原子、原子团、晶界或位错等缺陷的迁移、表面扩散、相转变、表面与界面反应和结构以及小颗粒的形状和取向的变化等。

第二节　高分辨电子显微像的原理

一、样品透射函数

透射电子显微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。既然样品每一点的状况都不相同，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，即

$$g(x,y) = q(x,y) * h[(x,y) - (x',y')] \tag{12-1}$$

式中，$*$表示卷积；$h(x,y)$是点扩展函数，也称为脉冲响应函数，它描述了一个点怎样扩展为一个盘，它只适用于样品中临近电子显微镜光轴的小平面中的小片层；$h[(x,y)-(x',y')]$则描述了样品上每一点对图像上每一点的贡献的大小。

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 $q(x,y)$，即

$$q(x,y) = A(x,y)\exp[\mathrm{i}\phi_t(x,y)] \tag{12-2}$$

式中，$A(x,y)$是振幅；$\phi_t(x,y)$是相位，它取决于样品厚度 t。

在高分辨电子显微术中，将入射电子波的振幅设为单一值，即 $A(x,y)=1$，可将这一模型进一步简化。相位的改变只取决于物体的势函数 $V(x,y,z)$，势函数的作用是使电子看起来好像是穿过样品一样。假定样品足够薄，则晶体结构沿 z 方向的二维投影势可表示为

$$V_t(x,y) = \int_0^t V(x,y,z)\,\mathrm{d}z \tag{12-3}$$

式（12-3）对很多高分辨像的解释是非常重要的。

真空中的电子波长 λ 和其能量 E 之间的关系为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meE}} \tag{12-4}$$

式中，h 为普朗克常量（Planck's constant）。

这里应用的是非相对论的形式，只是为了简化公式，但其原理是一样的。这样，当电子进入晶体中时，电子波长 λ 变成 λ'，即

$$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2me[E+V(x,y,z)]}} \tag{12-5}$$

这样，每穿过厚度为 $\mathrm{d}z$ 的晶体片层，电子经历的相位改变为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\phi &= 2\pi\frac{\mathrm{d}z}{\lambda'} - 2\pi\frac{\mathrm{d}z}{\lambda} = 2\pi\frac{\mathrm{d}z}{\lambda}\left[\sqrt{\frac{E+V(x,y,z)}{E}} - 1\right] \\ &= 2\pi\frac{\mathrm{d}z}{\lambda}\left\{\left[1+\frac{V(x,y,z)}{E}\right]^{\frac{1}{2}} - 1\right\}\end{aligned} \tag{12-6}$$

$$\mathrm{d}\phi \approx 2\pi\frac{\mathrm{d}z}{\lambda}\frac{1}{2}\frac{V(x,y,z)}{E} = \frac{\pi}{\lambda E}V(x,y,z)\,\mathrm{d}z = \sigma V(x,y,z)\,\mathrm{d}z \tag{12-7}$$

$$\phi \approx \sigma\int V(x,y,z)\,\mathrm{d}z = \sigma V_t(x,y) \tag{12-8}$$

式（12-8）表明，总的相位移动的确仅取决于晶体的势函数 $V(x,y,z)$。式中 $\sigma = \frac{\pi}{\lambda E}$为相互作用常数。它不是散射横截面，而是弹性散射的另外一种表述。

考虑到样品对电子波的吸收效应，则可在样品透射函数 $q(x,y)$ 的表达式里增加吸收函数 $\mu(x,y)$项，即

$$q(x,y) = \exp[\mathrm{i}\sigma V_t(x,y) + \mu(x,y)] \tag{12-9}$$

对薄的样品来说，吸收效应是非常小的，因此这一模型将样品描述成相位体，式（12-9）就是相位体近似（Phase-Object Approximation，POA）。如果样品非常薄，以至于 $V_t(x,y) \ll 1$，则这一模型可进一步简化。将指数函数展开，忽略$\mu(x,y)$和高阶项，则

$$q(x,y) = 1 + \mathrm{i}\sigma V_t(x,y) \tag{12-10}$$

这就是弱相位体近似（Weak-Phase-Object Approximation，WPOA）。弱相位体近似主要表明，对非常薄的样品来说，透射波函数的振幅与晶体的投影势呈线性关系。值得注意的是，这种模型中的投影势只是考虑了 z 方向的变化，而一个电子与原子核发生的散射作用和它与核外电子云的散射作用大不相同。例如，弱相位体近似就不适用于一个电子波通过单独的一个铀（Uranium）原子中心；而对于复杂的氧化物 $Ti_2Nb_{10}O_{27}$ 来说，弱相位体近似只适用于样品厚度小于 0.6nm 的情况。尽管如此，弱相位体近似还是被广泛地应用于高分辨电子显微术的计算机模拟。然而，在用各种软件包进行模拟计算时一定得记住，只是用一个模型来代表了真实的样品，这种计算有其局限性。

二、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

$$A(\boldsymbol{u}) = R(\boldsymbol{u})\exp[\mathrm{i}\chi(\boldsymbol{u})]B(\boldsymbol{u})C(\boldsymbol{u}) \tag{12-11}$$

式中，$\boldsymbol{u}$ 为倒易矢量；$R(\boldsymbol{u})$ 为物镜光阑函数；$B(\boldsymbol{u})$ 为照明束发散度引起的衰减包络函数；$C(\boldsymbol{u})$ 为色差效应引起的衰减包络函数；$\chi(\boldsymbol{u})$ 为物镜球差系数 C_s 与欠焦量 Δf 引起的相位差。

$$\chi(\boldsymbol{u}) = \pi\Delta f\lambda u^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 u^4 \tag{12-12}$$

影响 $\sin\chi$ 的两个主要因素是球差系数 C_s 与欠焦量 Δf。图 12-2 所示是 JEM 2010 透射电子显微镜在加速电压为 200kV、球差系数 $C_s = 0.5$mm 时的 $\sin\chi$ 函数。这一函数随欠焦量的变化很大。欠焦量 $\Delta f = -43.3$nm 时，$\sin\chi$ 曲线的绝对值为 1 的平台（通带）展得最宽，称为最佳欠焦条件，即 Scherzer 欠焦条件。在这个条件下，电子显微镜的点分辨率为 0.19nm（第一通带与横轴的交点处 $u = 5.25\mathrm{nm}^{-1}$）。它的含义是：在符合弱相位体成像条件下，像中不低于 0.19nm 间距的结构细节可以认为是晶体投影势的真实再现。

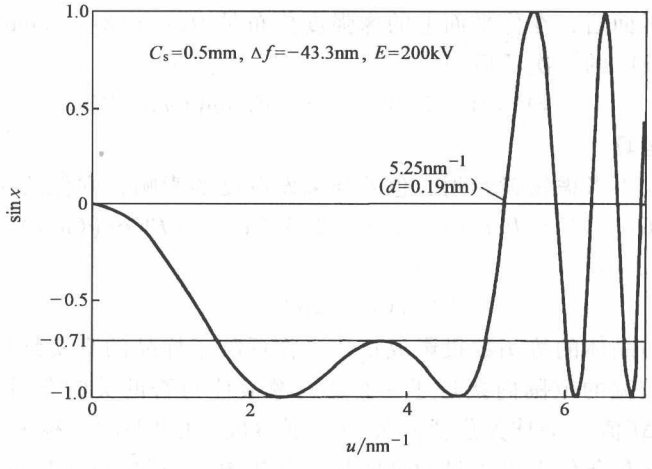


图 12-2　JEM 2010 电子显微镜最佳欠焦条件下的 $\sin\chi$ 函数

当欠焦偏离 Scherzer 条件时，$\sin\chi$ 函数的通带向高频率方向移动，同时变窄。此时得到的像不可轻易地认为是结构像，因为 $\sin\chi$ 函数的左半部形式发生了变化，必须依据计算机模拟来解释实验所得到的高分辨像。

三、相位衬度

晶体的高分辨像是由电子枪发射的电子波经过晶体后，携带着它的结构信息，经过电子透镜在电子显微镜的像平面透射束与衍射束干涉成像的结果。设 $q(x,y)$ 为晶体的透射函数（即为样品下表面出射电子波），当电子波透过晶体之后经过物镜时，物镜传递函数对电子波函数进行调制。图 12-3 为高分辨电子显微术成像过程的示意图。晶体透射函数 $q(x,y)$ 经过物镜后在后焦面呈现电子衍射图 $Q(u,v)$。以衍射波作为次级子波源，在像平面干涉重建放大了的像 $q(x_i,y_i)$。

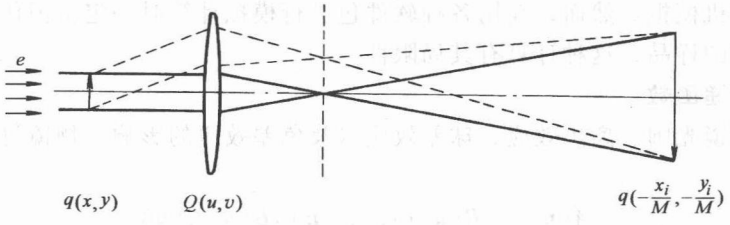


图 12-3 高分辨电子显微镜成像过程示意图

因此，考虑物镜传递函数对电子波的调制，则在物镜后焦面上电子衍射波为

$$Q(u,v) = F[q(x,y)]A(u,v) \tag{12-13}$$

式中，F 表示 Fourier 变换。

以衍射波 $Q(u,v)$ 为次级子波源，再经过一次 Fourier 变换，在像平面上可重建出放大的高分辨像。

对于弱相位体，当电子束经过晶体时，可认为振幅基本无变化，而只发生相位的变化，其透射函数可简化为式（12-10）。

此时，从式（12-13）可以得到

$$Q(u,v) = [\delta(u,v) + i\sigma V_t(u,v)]A(u,v) \tag{12-14}$$

电子波到达像平面后，在像平面上的像强度分布是 $Q(u,v)$ 经过 Fourier 变换后再与其共轭函数相乘。略去 σV_t 的二次项后为

$$I(x,y) = 1 - 2\sigma V_t(x,y) * F[\sin\chi(u,v)RBC] \tag{12-15}$$

式中，$*$ 表示卷积运算。

为简单起见，如不考虑物镜光阑、色差与束发散度的影响，则像的衬度为

$$C(x,y) = I(x,y) - 1 = -2\sigma V_t(x,y) * F[\sin\chi(u,v)] \tag{12-16}$$

当 $\sin\chi = -1$ 时，有

$$C(x,y) = 2\sigma V_t(x,y) \tag{12-17}$$

此时，像衬度与晶体的势函数投影成正比，像反映了样品的真实结构。因此，$\sin\chi$ 是否能在倒易空间一个较宽的范围内接近于 -1 是成像最佳与否的关键条件。可以证明，当 C_s 固定，总存在一组 Δf 值（最佳欠焦值）使 $\sin\chi$ 展宽成 -1 的平台（称为通带），通常所容纳的最宽处对应这种欠焦条件下电子显微镜的最高分辨率。当欠焦量偏离最佳欠焦时，$\sin\chi$ 曲线发生变化，此时需借助于计算模拟高分辨像作为解释的依据。

应当指出，只有在弱相位体近似及最佳欠焦条件下拍摄的像才能正确反映晶体结构。但是，实际上弱相位体近似的要求很难满足。当样品厚度超过一定值或样品中含有重元素等情况下，往往使弱相位体近似条件失效。此时，尽管仍然可拍得清晰的高分辨像，但像衬度与晶体结构投影已经不是一一对应关系了，对于这些像只能通过模拟计算与实验像的细致匹配

才能够解释。另外，对于具有非周期特征的界面结构高分辨像，也需要建立结构模型后计算模拟像来确定界面结构。这种方法已成为高分辨电子显微学研究中的一个重要手段。

四、欠焦量、样品厚度对像衬度的影响

实际上，高分辨像的获得往往使用了足够大的物镜光阑，使得透射束和至少一个衍射束参加成像。透射束的作用是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，欠焦量和试样厚度非直观地影响高分辨像的衬度。高分辨像照片中黑色背底上的白点可能随欠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。

图 12-4 所示是类 $L1_2$ 有序结构相（$Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$相）于不同大欠焦量（Δf）和厚度（t）下计算所得的一些典型模拟高分辨像，图中样品厚度用单胞数来表示。可以看出，在一系列特定的大欠焦量下，在样品的较薄区域，如 $\Delta f = -202$nm，$t = 2.0$nm（4 个单胞厚）；$\Delta f = -200$nm，$t = 3.1$nm（6 个单胞厚）；$\Delta f = -198$nm，$t = 4.1$nm（8 个单胞厚）；$\Delta f = -196$nm，$t = 5.1$nm（10 个单胞厚）；$\Delta f = -194$nm，$t = 6.1$nm（12 个单胞厚）；$\Delta f = -192$nm，$t = 7.1$nm（14 个单胞厚）等成像条件下，亮点只代表 $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$相中 Y 原子的投影位置。图 12-4 中可明显看出随欠焦量和试样厚度的改变，像点的分布规律发生改变的情况。

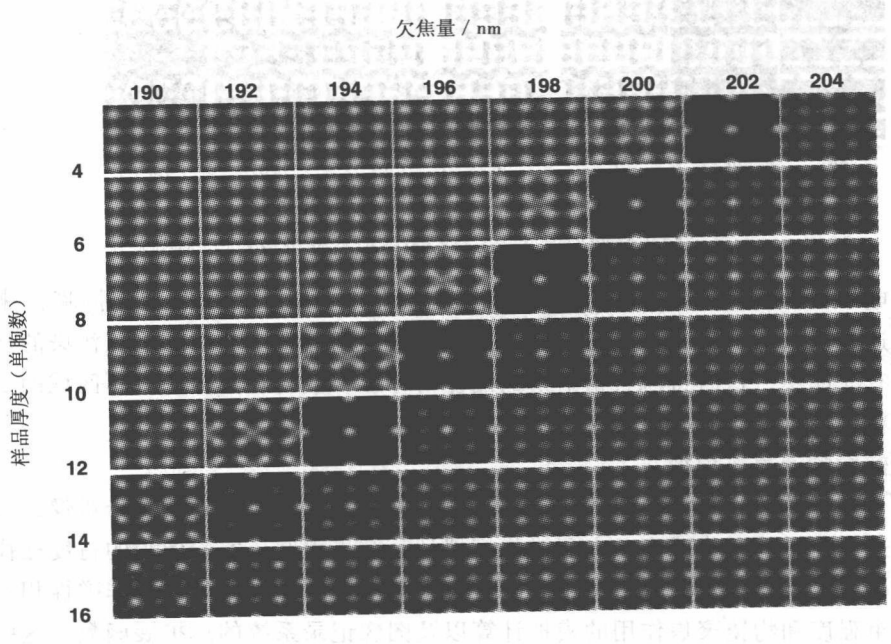


图 12-4　在不同欠焦量和厚度下 $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$相的一些典型模拟高分辨像

图 12-5 所示为 Nb_2O_5 单晶在同一欠焦量下，不同试样厚度区域的高分辨照片。在照片上能看到由于试样厚度不均匀等因素引起的图像衬度区域性变化，即图像从试样边缘的非晶衬度过渡到合适厚度下的晶胞单元结构像。

五、电子束倾斜、样品倾斜对像衬度的影响

电子束倾斜和样品倾斜均对高分辨像衬度有影响，二者的作用是相当的。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

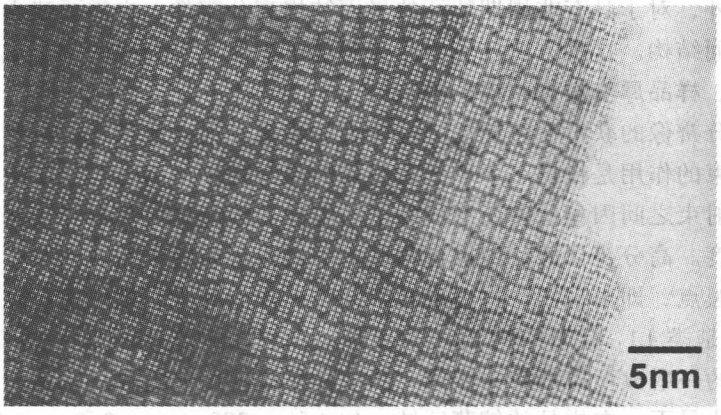


图 12-5 Nb_2O_5 单晶在同一欠焦量下不同试样厚度区域的高分辨像

右侧样品边缘的衬度明显不同于左侧满足弱相位体近似厚度处的衬度特征

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。图 12-6 所示为 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 晶体在样品厚度为 7.6 nm 时的高分辨模拟像，图中清楚地表明了即使是轻微的电子束或样品倾斜对高分辨像衬度也会产生显著的影响。

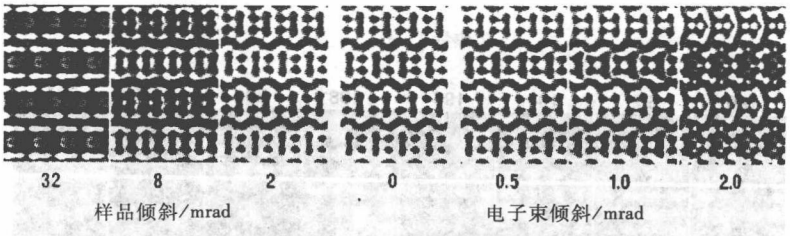


图 12-6 电子束和样品倾斜对 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 的模拟高分辨像衬度的影响

实际上在电子显微镜操作过程中，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，这时得考察衍射谱的晶体对称性，或者观察样品较厚区域的二级效应来获得足够精确的电子束和样品对中性能。

六、高分辨像的计算机模拟

多年来高分辨像的计算机模拟技术只是用来定性地解释实验所得到的高分辨像，但近来更多地被用来进行定量的图像匹配。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的高分辨像。因此，高分辨像的计算机模拟技术显得非常重要。

电子对晶体的投影势非常敏感，因此最终的高分辨像强烈地依赖于晶体中投影势的分布。样品对电子的散射作用要比对 X 射线和中子强烈得多，散射的强度和相位取决于晶体厚度。散射波的动力学行为和电子光学理论已经很清楚，而且在部分相干照明条件下，图像形成的理论也逐渐完善。透射电子显微镜的成像系统可以用传递函数来表征，它表示电子显微镜对晶体波函数 Fourier 部分的强度和相位的改变情况。入射电子被晶体强烈散射后经过

电子显微镜进行信息传递的最终干涉结果就是高分辨像，其衬度的主要影响因素为晶体的厚度和电子显微镜的传递函数（欠焦）。当主要的衍射束与透射束在高分辨电子显微镜的物镜像平面上同相位时，就会获得很好的高分辨像，采用适当的晶体厚度和电子显微镜欠焦的配合可满足这一精确条件。

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。

目前大多数的像模拟还是应用于未知晶体结构的确认方面。首先给出待定晶体所有可能的晶体结构模型，然后进行计算机模拟并将模拟结果同实验高分辨像进行仔细对照。通过这种途径，一些假设的晶体结构模型被排除，最后只剩下一个模型。如果对所有可能的结构模型都进行了模拟计算，这样剩下的那个模型就是待定晶体唯一合理的结构。要想用这种排除方法最终得到一个正确的结果，研究者必须首先确认所有可能的结构模型都考虑了，而且在一个很宽的晶体厚度和电子显微镜欠焦范围内将模拟像与实验像进行了细致的对比。如果多个晶向的模拟像和实验像都互相匹配得非常好，则结果的可信度更高。

其次，通过像模拟，采用计算机图像处理技术中的图像冻结（Freeze-Framing）技术来粗略地研究一个特殊的像。这样就可获得一些实验中所不能观察到的信息，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。

像模拟技术还可用来研究成像过程本身。采用现有高分辨电子显微镜的参数（包括不变和可变参数）来进行高分辨像模拟，可以找到提高该电子显微镜性能的途径，或是稍微修改某些电子显微镜参数就能显著地发挥其性能。换句话说，基于模拟像的电子显微镜参数，可调整电子显微镜，从而获得某些特殊的样品或特殊样品中特殊结构的合适高分辨像。

最后，像模拟也能帮助确认一台已知分辨率的电子显微镜是否能够满足揭示某一晶体的结构特征的要求。

高分辨像模拟计算主要分四大步骤进行：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电子显微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。电子的弹性散射理论很好地解释了入射电子波穿过晶体的传播过程，这一过程的计算机模拟则主要基于 Bloch 波近似（Bethe 近似）或多片层近似。因此，高分辨像模拟主要采用 Bloch 波或多片层两种方法。

Bloch 波法是直接求解与时间无关的 Schrödinger 方程的方法，主要用来对小型完整单胞进行模拟计算，在计算完整晶体的低对称性方向的晶体像时，非常快速且准确，并非常适合于计算完整晶体任何方向的会聚束电子衍射花样。

多片层法是基于物理光学近似的方法。晶体厚度 z 被分成许多厚度为 Δz 的薄片层。然后，将每一片层的晶体势投影到一个平面上（这一平面通常为片层的入射平面），并且引入调制后的片层传递系数，这相当于假设每一薄片层对入射波前的散射完全位于投影平面上。调制后的波前传递到下一片层是在真空中传播一个非常小的距离 Δz。其物理光学过程可用 Rayleigh-Sommerfeld 衍射公式的 Fresnel 近似描述（图 12-7），其中物体被一定数目的发射球面波的电波源代替，球面波的复合振幅由穿过物体的入射波前结果给出。

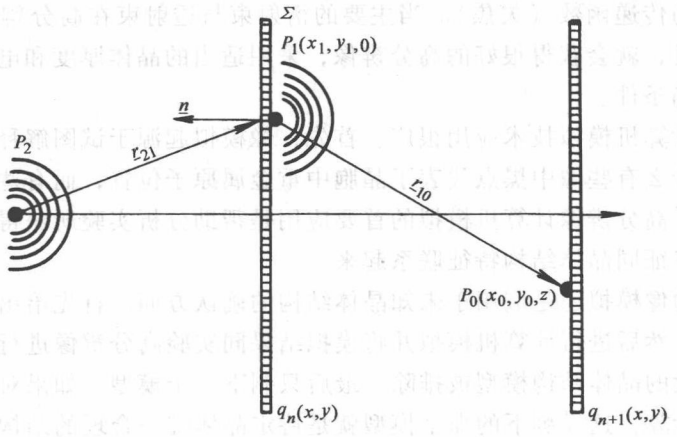


图 12-7 入射波穿过复合传递系数为 $q_n(x,y)$ 的物体时的衍射情况

入射波前振幅为 $\psi(x,y)$ 的 Rayleigh-Sommerfeld 衍射公式为

$$\Psi(x_0,y_0,z) = \frac{1}{i\lambda}\int_{\Sigma}\Psi(x_1,y_1,0)q_n(x_1,y_1)\frac{\exp[-2\pi ikr_{01}]}{r_{01}}ds \tag{12-18}$$

$$\Psi(p_0) = \frac{1}{i\lambda z}\exp[-2\pi ikz]\int_{\Sigma}\Psi(p_1)q_n(p_1)\times \exp\left[\frac{-\pi ik}{z}((x_0-x_1)^2+(y_0-y_1)^2)\right]ds \tag{12-19}$$

式（12-19）为卷积方程，其描述的物理现象示意图如图 12-8 所示。

常用的透射电子显微术高分辨像计算机模拟软件主要有商业和免费两种类型，当然大型商业软件的功能更加强大、完善。下面简单介绍一些材料科学领域电子显微术常用的主要模拟计算软件。

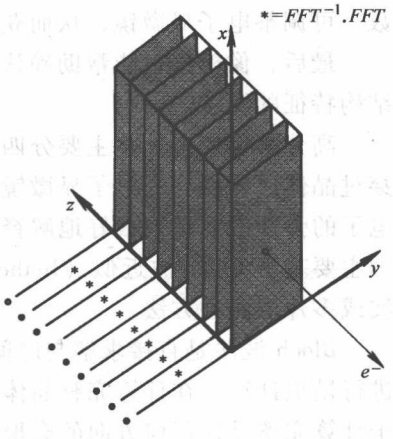


图 12-8 多片层法的系列投射和传播示意图

1）Cerius 是 UNIX 版本的大型商业软件，它是美国分子模拟公司开发的大型分子模拟程序包。它采用了计算化学和固体物理的技术，包括分子动力学模拟、X 射线衍射、中子衍射、电子衍射及多片层法高分辨像模拟技术等。

2）Desktop Microscopist 是虚拟实验室开发的基于苹果计算机的交互式商业软件，它为材料科学界的电子显微学家提供了一个非常实用的计算工具。其主要的模拟计算功能有极射投影图，电子衍射，X 射线衍射，相图、晶体结构显示等。

3）EMS 是 UNIX 版本的小型商业软件，主要用来进行材料科学领域的电子衍射分析和高分辨像的模拟。其主要功能包括建立晶体学数据、晶体结构透视、电子衍射谱分析、相光栅函数和 Fresnel 传播因子计算、多层迭代、高分辨像的模拟计算（Bloch 波法和多片层法）、会聚束电子衍射谱模拟、图像输出、电子显微镜参数测

定等。原创者现已开发出了 Java 版本的 EMS 软件——JEMS，使得程序的移植性大为改善。

4）EMS Online 提供了免费使用 EMS 软件部分功能的 Internet 连接，可联机实现任何晶体的计算，如电子衍射谱、菊池线、会聚束电子衍射谱及大角会聚束电子衍射谱、高阶劳埃带以及一些简单晶体结构的显示。

5）NCEM 是免费的 UNIX 版本的高分辨像模拟软件，它是基于多片层近似方法的 X 窗口程序。该程序非常灵活，支持晶体结构输入，显示单胞结构，模拟计算高分辨像和电子衍射谱，多重输出选项等。

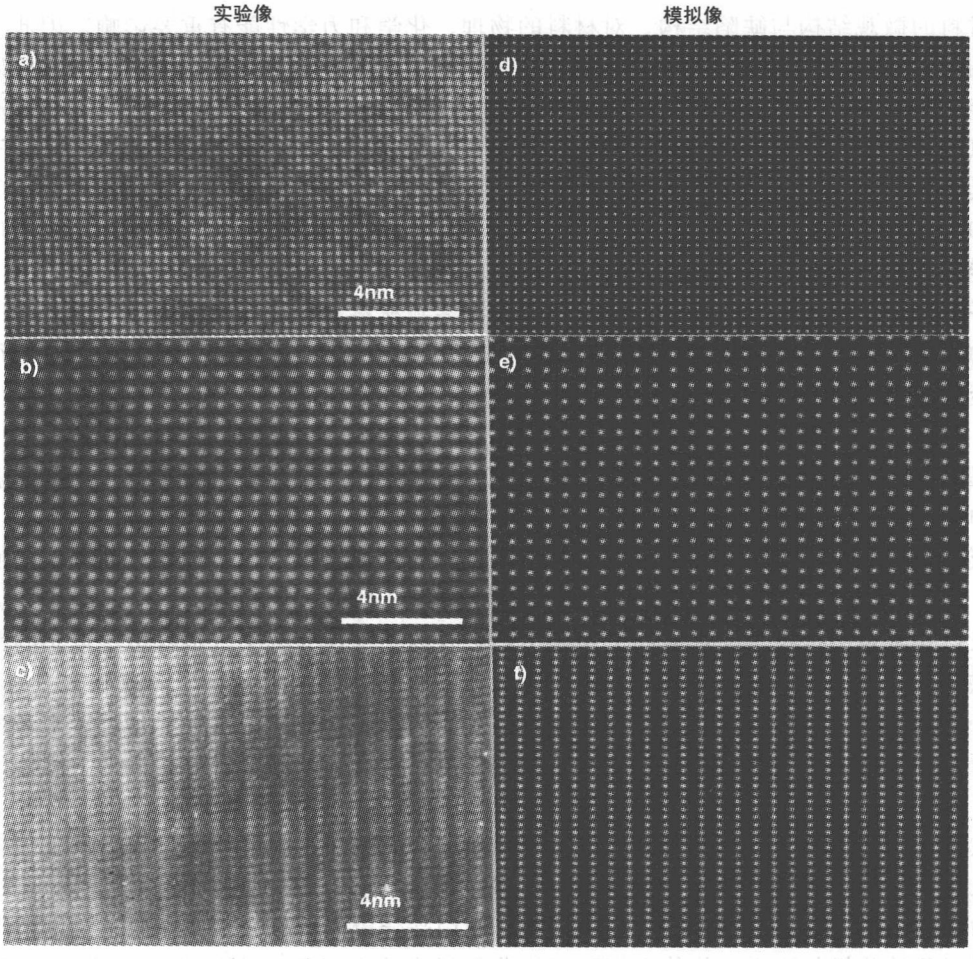


图 12-9　c-ZrO_2，$Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$ 和 $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}$ 相的实验像 a）、b）、c）及模拟高分辨像 d）、e）、f）

在进行像模拟时，还得注意避免发生一些错误。模拟参数的选择需使计算所得衍射波的振幅和相位尽可能地接近真实值。例如，在用多片层法进行模拟计算时，要选择合适的图像尺寸以获得足够的采样点，从而保证计算得到的晶体投影势的准确性；选择合适的片层厚度来满足弱相位体近似条件；选择尽可能多的光束进行成像以避免出现假信号，因为实空间是连续的，而取样是有一定间隔的，从而使得电子波从一个倒易晶胞散射到邻近的倒易晶胞时

出现噪声；最后，还得用一半的片层厚度和两倍的图像尺寸重新计算，如果两次计算得到的强 Bragg 衍射束的强度和相位相差不超过 5%，则可认为原先的计算结果较为合理。

图 12-9 所示为三种相的实验观察像与计算所得的模拟像对比的实例。从图中可清楚地看出，立方相 ZrO_2（c-ZrO_2）、类 $L1_2$ 相 $Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{2-x}$和类 $L1_0$ 相 $Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-y}$的计算机模拟像分别与对应的实验像互相匹配得非常完美。

第三节 高分辨透射电子显微镜在材料科学中的应用

材料的微观结构与缺陷结构，对材料的物理、化学和力学性能有重要影响。因此，材料微观结构和缺陷及其与性能之间关系的研究，一直是材料科学领域的重大理论与实验研究课题。半个多世纪以来，晶体结构的测定以 X 射线衍射为主要手段。从 X 射线衍射的资料虽然可以比较精确地间接推导出晶体中的原子配置，但这只是亿万个单胞平均后的原子位置，结果具有统计性。由于电子波的波长非常短，可望能用电子显微镜直接观察物质中的原子。

20 世纪末，随着信息科学、材料科学、分子生物学和纳米科学向结构尺度纳米化和功能智能化的发展，材料的宏观性质与特征，不但依赖于其合成过程，而且还依赖于原子及分子水平的显微组织结构。超导体、低维材料等许多新材料和特征尺寸仅为几个纳米的微电子器件的物理、化学及使用性能取决于材料介观或原子尺度微区的组织结构及界面特征。例如，金属多层膜的巨磁阻效应、光电性能和 X 射线反射特征等与界面粗糙度有密切关系，界面、位错、偏析原子、间隙原子以及其他缺陷影响纳米器件的物理和力学性能，宽度仅为纳米尺度的晶间相强烈地影响细晶粒烧结材料的力学性能等。此外，为了理解半导体器件的输运和光电性质，还需要了解位错核区域的原子排布情况。因而，迫切需要用原子级或接近原子级分辨率的分析技术，深入地研究这些新材料的微观组织结构，包括界面和缺陷的原子结构、电子结构和能量学，和它们对材料性能的影响。所以利用高分辨电子显微术在原子尺度表征材料微观结构及其与性能间关系是十分必要的，不仅为解决材料科学中遇到的疑难问题提供原子尺度的证据，而且还能发现新现象或新材料，如纳米碳管、洋葱状富勒烯（Onion-like Fullerine）及其内生长金刚石的发现等。应当指出，洋葱状富勒烯是近年来新发现的一种新型炭材料，1980 年 Iijima 发表了第一张洋葱状富勒烯的高分辨像。另外，固体的许多性质，如界面反应、位错运动、扩散、一级相变和晶体生长等均受到缺陷形成及运动的控制。在近代材料科学中，理论研究与计算模拟相结合的方法为理解这些过程提供了强有力的分析工具，而高分辨透射电子显微学（HRTEM）又能提供这些理论研究所必需的信息，如缺陷的密度、类型和原子结构等。不难预料，利用高分辨电子显微术，在原子尺度范围内的一系列现象的分析与研究，将使人们不仅能获得微观物质世界的更细微、更精确的新认识，而且还会推动新材料和新功能器件的开发和利用。

下面给出一些典型的高分辨透射电子显微镜照片，图示说明高分辨透射电子显微镜在材料原子尺度显微组织结构、表面与界面以及纳米尺度微区成分分析中的应用。

图 12-10 给出了沿 c 轴方向 α 和 β 相 Si_3N_4 陶瓷材料的高分辨结构像。参照各自的晶体结构可知，原子串的位置呈现暗的衬度，没有原子的地方则呈现亮的衬度，与投影的原子列能一一对应。这样，把晶体结构投影势高（原子）位置是暗的、投影势低（原子间隙）位置呈现亮衬度的高分辨电子显微像称为二维晶体结构像。它与点阵投影的点阵像不同，点阵

像只能反映晶体的对称性，而结构像还能直观地反映晶体的结构。结构像只有在参与成像的波与样品厚度保持比例关系激发的薄区才能观察到，因此，在波振幅呈分散变化的试样较厚区域是观察不到的。

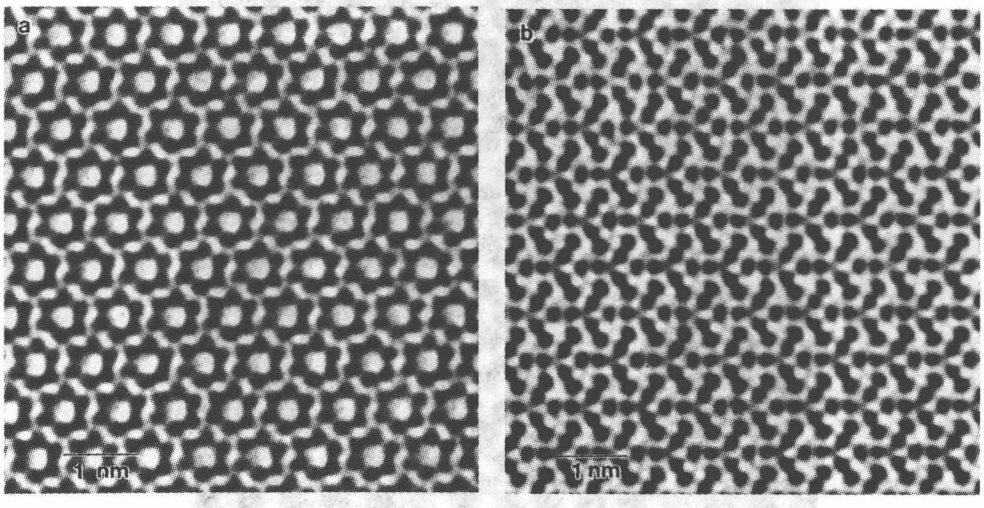


图 12-10　氮化硅的高分辨结构像 a）β-Si_3N_4 和 b）α-Si_3N_4

图 12-11 所示是 $Tl_2Ba_2CuO_6$ 超导氧化物的高分辨结构像，它清楚地显示出了晶体的结构信息。大的暗点对应于 Tl、Ba 重原子位置，小的暗点对应于轻的 Cu 原子位置。另外，通过仔细的探讨，可以区分 Tl 和 Ba 和 Cu。将其他信息（成分分析、粉末 X 射线衍射等）和这样的高分辨电子显微像结合起来，就可以唯一地确定阳离子的原子排列。如果仔细地察看图中的暗点位置，就能够看到与理想的钛矿结构（体心立方）有一系统的偏离。在这个照片上测定 10 个暗点的距离，取平均值，再与单晶 X 射线衍射晶体结构分析确定的原子坐标比较，可以看出，在测量误差（0.01 nm）范围内是一致的。

图 12-12 所示为利用相位衬度的高分辨像来研究半导体材料中缺陷结构的实例，图中清楚地显示出了半导体材料 InAs 和 InAsSb 界面处的刃型位错。

图 12-13 中的高分辨像则表示硅中的 Z 字形缺陷，即所谓的 Z 字形层错偶极子（Faulted dipole）。如右上插图所示，这个缺陷是两个扩展层错在滑移面上移动时相互作用，夹着一片层错 AB 相互连接而不能运动的缺陷。在层错偶极子上下，层错的上部和下部分别存在着插入原子面。

利用性质不同的晶体与母相相复合的方法，可以开发出优于母相性能的新材料。例如，如果在延性的 Al 金属中复合非金属 Si 晶体，由于 Si 与 Al 不固溶，从 Al 基体中析出，从而得到耐磨性优良的材料。图 12-14 所示是用气体喷雾法急冷凝固制备的 Al-Si 合金粉末的电子显微像。在图 12-14b 所示的扫描电子显微像中能看到从几十微米到几百微米大小的粉末。实际上，经压制成形就能作为块状材料使用。如图 12-14c 所示的透射电子显微像中看到的那样，在粉末中，微小的 Si 晶体很分散，在它们上面缠绕着位错。Al 基体中析出的 Si 晶体与 Al 晶体间具有确定的取向关系。图 12-14a 所示的高分辨电子显

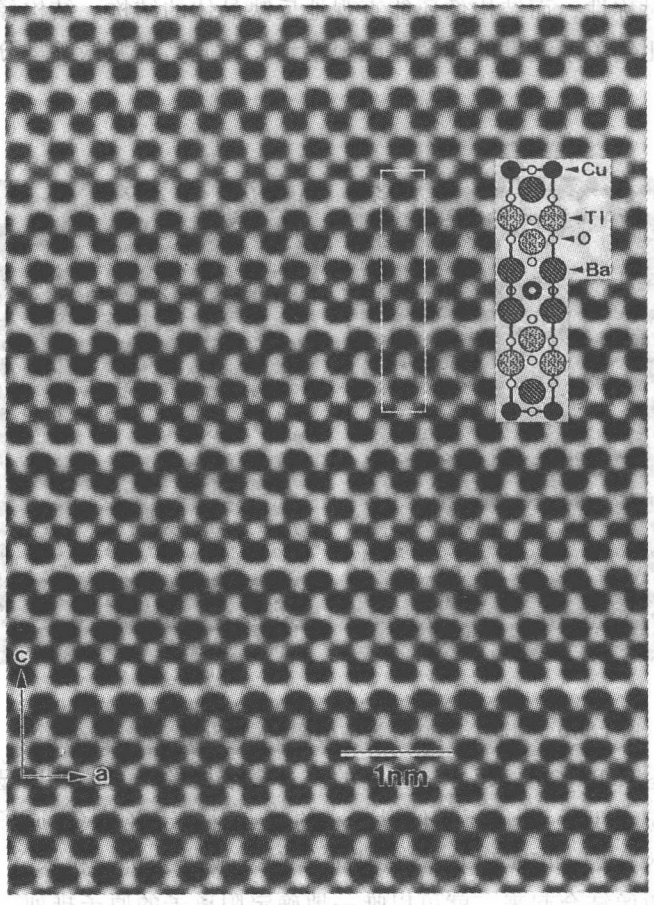


图 12-11 $Tl_2Ba_2CuO_6$ 超导氧化物的高分辨结构像（从插图可看出实验像与结构模型匹配完好。值得注意的是，暗点从钙钛矿结构的理想位置发生了系统的偏离。）

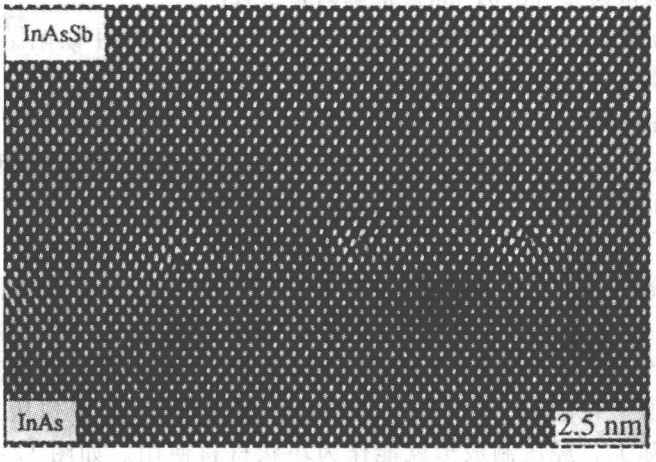


图 12-12 半导体材料 InAs 和 InAsSb 界面的高分辨像（界面处的刃型位错清晰可见）

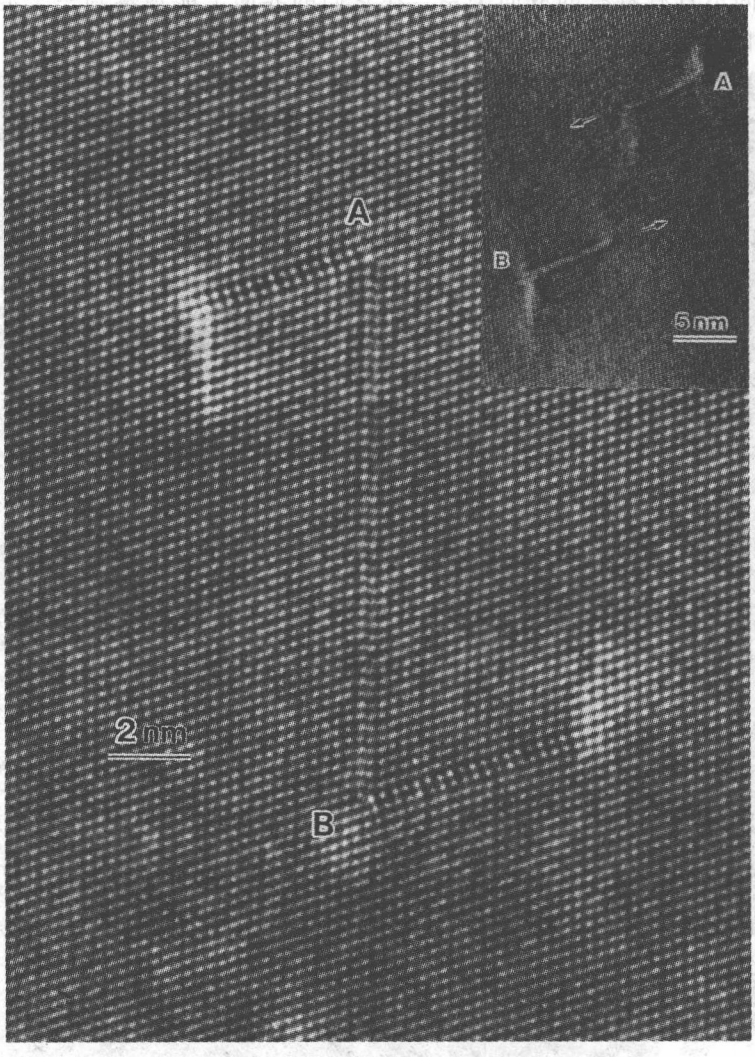


图 12-13　Si 单晶中层错偶极子的高分辨晶格像
由三层位错形成的 Z 形层错偶极子。这个缺陷由右上图所示的
两个扩展位错移动和相互作用而形成的

微像（晶格像）表示出了这种关系，Al 的［110］和 Si 的［110］轴平行，电子束沿这个方向入射，就能拍摄到二维晶格像。在微小粒子中经常能观察到 Si 晶体具有 5 个孪晶界组成的多重孪晶结构。围绕［110］轴，由 5 个金刚石结构的（$1\bar{1}1$）面的孪晶合在一起时才成 353°，离 360°还差 7°。为缓和这个角度的失配，5 个区域的［110］轴都有些倾斜。这一点可以从各个畴的晶格像并不是完全的二维晶格像，而是向各个不同的方向发生移动而看出来。在图 12-14a 的晶格像中，Al 晶体和 Si 晶体的界面几乎垂直于纸面，所以能很好地显示界面的结构。A、E 畴和 Al 晶体的界面很整齐（两晶体的（$1\bar{1}1$）面），它形成半共格界面。这个半共格界面的结构可以理解为 Si 晶体（$1\bar{1}1$）面间距的 3 倍（0.939nm）和 Al 晶体的（$1\bar{1}1$）面间距的 4 倍（0.936nm）几乎相等来形成的。在 E 畴的左上部，能够看到 Si 的晶格条纹每隔 3 个就有较亮的衬度，从这一点也能明白上述关系。另一方面，B、C

畴与 Al 晶体之间不具有特有的取向关系，在它们的界面上能观察到一个混乱排列的薄层（能看到非晶相的衬度）。

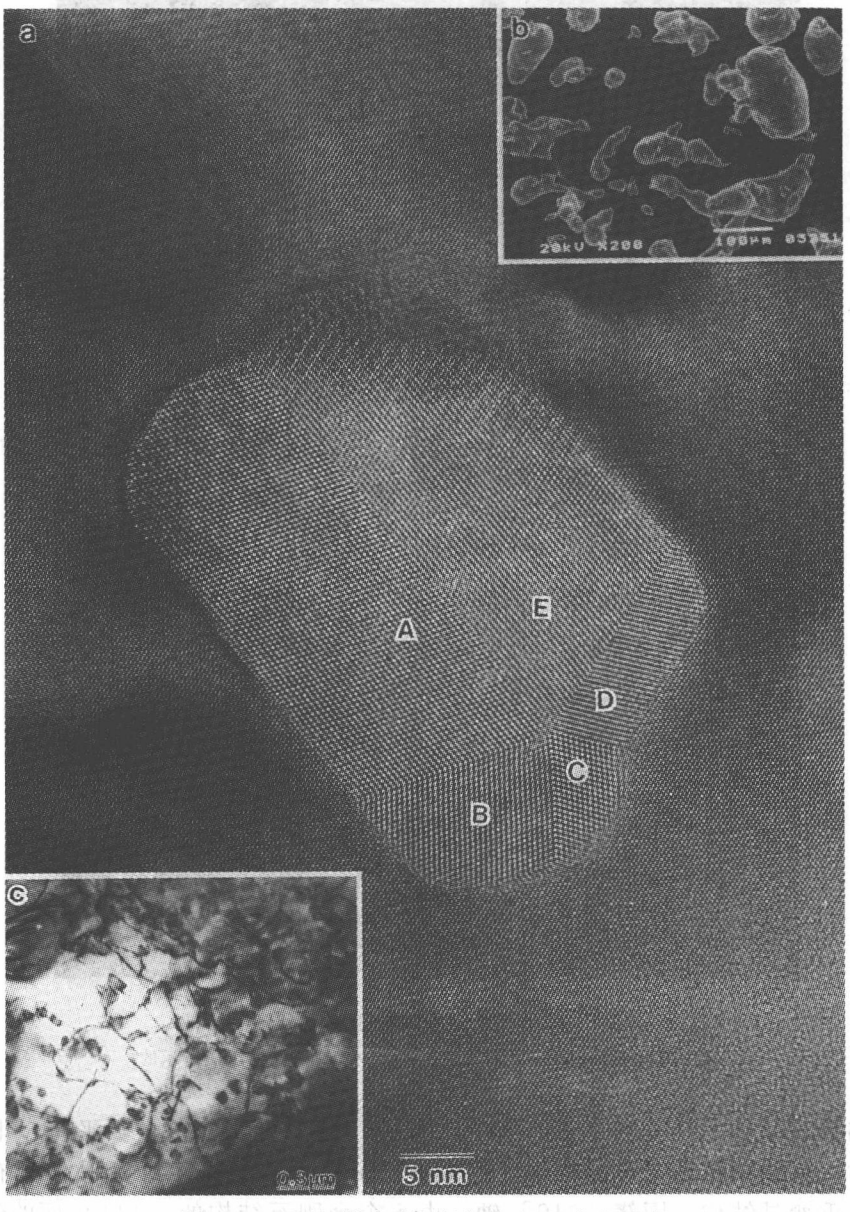


图 12-14 用气体喷雾法制备的 Al-Si 合金粉末的高分辨像 a）、SEM 像 b）和 TEM 明场像 c）

（Si 颗粒中存在着五次孪晶，用 A、B、C、D、E 标示。）

图 12-15 所示为几种典型的平面界面的高分辨像，包括非晶层与晶粒间的界面、两种不同材料间的界面和表面轮廓像等。图 12-15a 所示为半导体 Ge 中的晶界；图 12-15b 所示为陶瓷材料 Si_3N_4 中的晶界，界面上有玻璃相存在；图 12-15c 所示为 NiO 和 $NiAl_2O_4$ 间的相界；图 12-15d 所示为 Fe_2O_3（0001）表面的轮廓像。从这些实例图中可以得到这样一些信息：即使分辨率很低，晶格条纹像也能给出界面局部区域的拓扑结构信息；如果界面处非晶层的

厚度非常厚（如 >5 nm），就可以在电子显微镜中直接观察到；能在原子尺度直接观察到界面的真实结构。

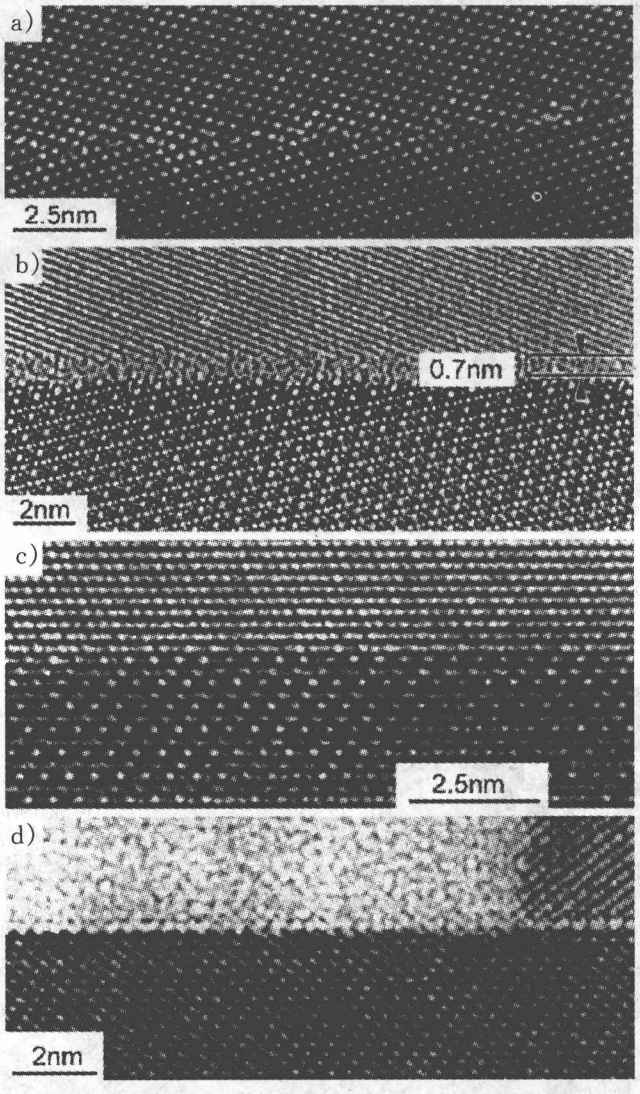


图 12-15　几种平面界面的高分辨像

a）Ge 中的晶界　b）Si_3N_4 中的晶界，界面上有玻璃相

c）NiO 和 $NiAl_2O_4$ 间的相界　d）Fe_2O_3（0001）表面的轮廓像

图 12-16 所示为 Sialon 陶瓷材料中 α 相与 β 相直接结合平直界面的高分辨像。可以看到，α 相的（$\bar{1}10$）面与 β 相的（100）面的点阵直接结合，中间没有非晶层的存在。两相相对界面的夹角分别为 22°及 53°，在界面上的距离分别为 1.78 nm 及 0.830 nm，表明两晶面大约有 50% 的错配，所以从高分辨像照片上可以看出大约两个 α 相的（$\bar{1}10$）面有三个 β 相的（100）面与之匹配。

图 12-17 所示是 SiC 颗粒与 Sialon 陶瓷直接结合界面的高分辨像，上部为 β-Sialon 的［122］晶带，下部为 6H-SiC 的［010］晶带，表明 β-Sialon 的（$\bar{1}10$）晶面与 6H-SiC 的（006）晶面直接结合。由于在烧结过程中 α-Si_3N_4 会溶解于液相，而 SiC 不会溶入其中，α-

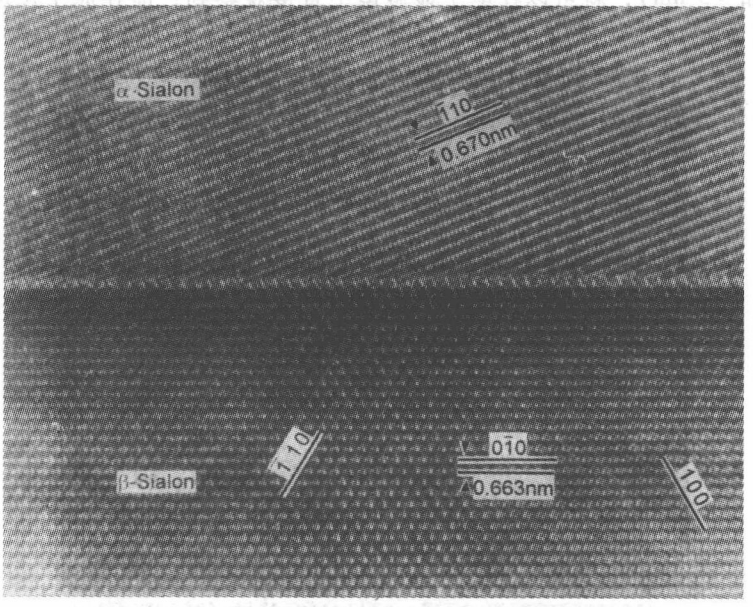


图 12-16 α/β 相 Sialon 陶瓷直接结合平直界面的高分辨像（界面无非晶层）

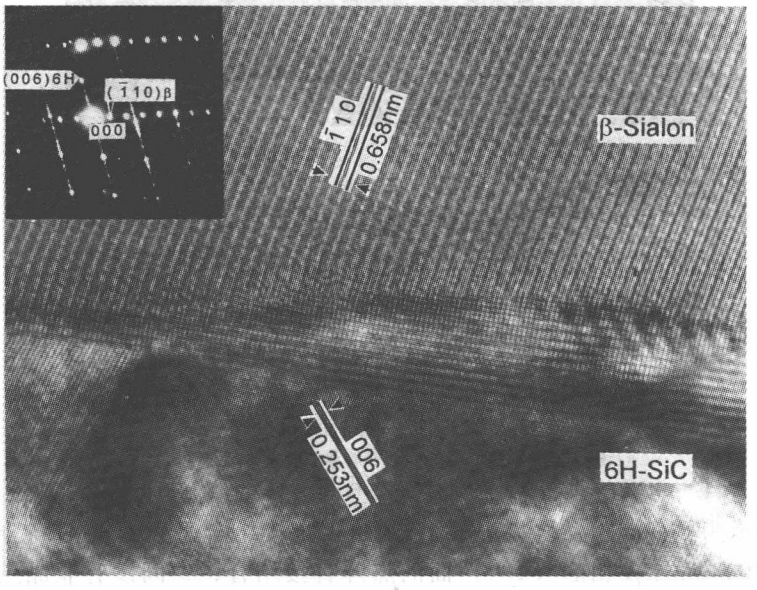


图 12-17 SiC 颗粒与 Sialon 陶瓷直接结合界面的高分辨像

Sialon 与 β-Sialon 从液相析出，为了减少界面有可能在 SiC 片晶上形核并长大，或晶粒在长大过程中发生转动从而形成片晶与 Sialon 基体的直接结合。

图 12-18 所示为另一区域的 SiC 颗粒与基体 Sialon 陶瓷界面的高分辨像，表明 SiC 颗粒与基体之间有一厚度为 0.6nm 的非晶层。这可能是由于 SiC 颗粒表面成分的不同，使某些区

域偏离形成 Sialon 的成分，烧结后液相没有完全溶入基体的缘故。

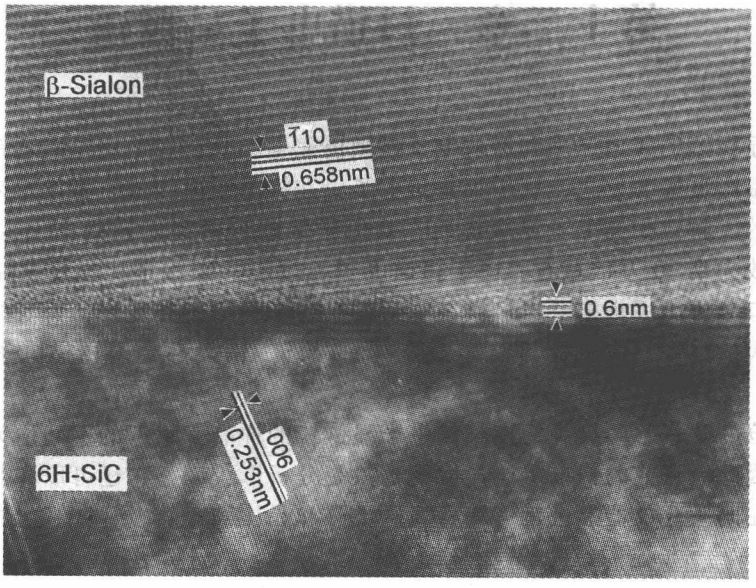


图 12-18　SiC 颗粒与 Sialon 陶瓷夹有 0.6 nm 厚非晶层界面的高分辨像

习　题

1. 什么是相位衬度？欠焦量与样品厚度对相位衬度有何影响？
2. 高分辨像的衬度与原子排列有何对应关系？
3. 有几种类型的高分辨像？分别能提供哪些信息？
4. 晶格条纹像和二维结构像有何差别？二者成像条件有何不同？
5. 二维晶格像和二维结构像有何异同？
6. 解释高分辨像时应注意哪些问题？
7. 举例说明高分辨电子显微术在材料研究中的应用。

第十三章　扫描电子显微镜

扫描电子显微镜的成像原理和透射电子显微镜完全不同。它不用电磁透镜放大成像，而是以类似电视摄影显像的方式，利用细聚焦电子束在样品表面扫描时激发出来的各种物理信号来调制成像的。新式扫描电子显微镜的二次电子像的分辨率已达到 1nm 以下，放大倍数可从数倍原位放大到 20 万倍左右。由于扫描电子显微镜的景深远比光学显微镜大，可以用它进行显微断口分析。用扫描电子显微镜观察断口时，样品不必复制，可直接进行观察，这给分析带来极大的方便。因此，目前显微断口的分析工作大都是用扫描电子显微镜来完成的。

由于电子枪的效率不断提高，使扫描电子显微镜的样品室附近的空间增大，可以装入更多的探测器。因此，目前的扫描电子显微镜不只是分析形貌像，它还可以和其他分析仪器组合，使人们能在同一台仪器上进行形貌、微区成分和晶体结构等多种微观组织结构信息的同位分析。

第一节　电子束与固体样品作用时产生的信号

样品在电子束的轰击下会产生图 13-1 所示的各种信号。

一、背散射电子

背散射电子是被固体样品中的原子核反弹回来的一部分入射电子，其中包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子。弹性背散射电子是指被样品中原子核反弹回来的，散射角大于 90°的那些入射电子，其能量没有损失（或基本上没有损失）。由于入射电子的能量很高，所以弹性背散射电子的能量能达到数千到数万电子伏。非弹性背散射电子是入射电子和样品核外电子撞击后产生的非弹性散射，不仅方向改变，能量也有不同程度的损失。如果有些电子经多次散射后仍能反弹出样品表面，这就形成非弹性背散射电子。非弹性背散射电子的能量分布范围很宽，从数十电子伏直到数千电子伏。从数量上看，弹性背散射电子远比非弹性背散射电子所占的份额多。背散射电子来自样品表层几百纳米的深度范围。由于它的产额能随样品原子序数增大而增多，所以不仅能用作形貌分析，而且可以用来显示原子序数衬度，定性地用作成分分析。

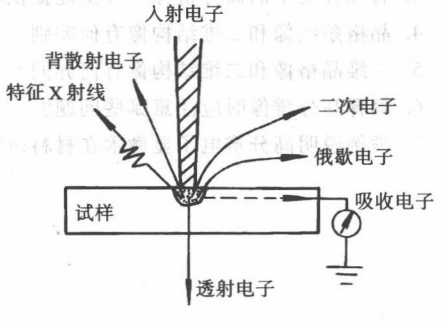


图 13-1　电子束与固体样品作用时产生的信号

二、二次电子

在入射电子束作用下被轰击出来并离开样品表面的样品原子的核外电子称为二次电子。这是一种真空中的自由电子。由于原子核和外层价电子间的结合能很小，因此外层的电子比

较容易和原子脱离，使原子电离。一个能量很高的入射电子射入样品时，可以产生许多自由电子，这些自由电子中90%是来自样品原子外层的价电子。

二次电子的能量较低，一般都不超过 8×10^{-19}J（50eV）。大多数二次电子只带有几个电子伏的能量。在用二次电子收集器收集二次电子时，往往也会把极少量低能量的非弹性背散射电子一起收集进去。事实上这两者是无法区分的。

二次电子一般都是在表层5～10nm深度范围内发射出来的，它对样品的表面形貌十分敏感，因此，能非常有效地显示样品的表面形貌。二次电子的产额和原子序数之间没有明显的依赖关系，所以不能用它来进行成分分析。

三、吸收电子

入射电子进入样品后，经多次非弹性散射能量损失殆尽（假定样品有足够的厚度没有透射电子产生），最后被样品吸收。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。假定入射电子电流强度为 i_0，背散射电子流强度为 i_b，二次电子流强度为 i_s，则吸收电子产生的电流强度为 $i_a=i_0-(i_b+i_s)$。由此可见，入射电子束和样品作用后，若逸出表面的背散射电子和二次电子数量越少，则吸收电子信号强度越大。若把吸收电子信号调制成图像，则它的衬度恰好和二次电子或背散射电子信号调制的图像衬度相反。

当电子束入射一个多元素的样品表面时，由于不同原子序数部位的二次电子产额基本上是相同的，则产生背散射电子较多的部位（原子序数大）其吸收电子的数量就较少，反之亦然。因此，吸收电子能产生原子序数衬度，同样也可以用来进行定性的微区成分分析。

四、透射电子

如果被分析的样品很薄，那么就会有一部分入射电子穿过薄样品而成为透射电子。这里所指的透射电子，是采用扫描透射操作方式对薄样品成像和微区成分分析时形成的透射电子。这种透射电子是由直径很小（<10nm）的高能电子束照射薄样品时产生的，因此，透射电子信号是由微区的厚度、成分和晶体结构来决定。透射电子中除了有能量和入射电子相当的弹性散射电子外，还有各种不同能量损失的非弹性散射电子，其中有些遭受特征能量损失 ΔE 的非弹性散射电子（即特征能量损失电子）和分析区域的成分有关，因此，可以利用特征能量损失电子配合电子能量分析器来进行微区成分分析。

综上所述，如果使样品接地保持电中性，那么入射电子激发固体样品产生的四种电子信号强度与入射电子强度之间必然满足以下关系

$$i_b+i_s+i_a+i_t=i_0 \tag{13-1}$$

式中，i_b 为背散射电子信号强度；i_s 为二次电子信号强度；i_a 为吸收电子（或样品电流）信号强度；i_t 为透射电子信号强度。

式（13-1）可改写为

$$\eta+\delta+\alpha+\tau=1 \tag{13-2}$$

式中，$\eta=i_b/i_0$，称为背散射系数；$\delta=i_s/i_0$，称为二次电子产额（或发射系数）；$\alpha=i_a/i_0$，称为吸收系数；$\tau=i_t/i_0$，称为透射系数。

对于给定的材料，当入射电子能量和强度一定时，上述四项系数与样品质量厚度之间的关系，如图13-2所示。从图上可看到，随样品质量厚度 ρt 的增大，透射系数 τ 下降，而吸收系数 α 增大。当样品厚度超过有效穿透深度后，透射系数等于零。这就是说，对于大块试

样，样品同一部位的吸收系数、背散射系数和二次电子发射系数三者之间存在互补关系。背散射电子信号强度、二次电子信号强度和吸收电子信号强度分别与 η、δ 和 α 成正比，但由于二次电子信号强度与样品原子序数没有确定的关系，因此可以认为，如果样品微区背散射电子信号强度大，则吸收电子信号强度小，反之亦然。

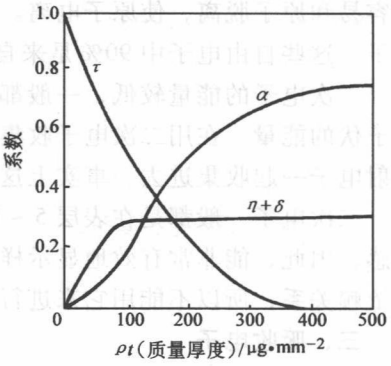


图 13-2 铜样品 η、δ、α 及 τ 系数与 ρt 之间关系
（入射电子能量 $E_0 = 10\text{keV}$）

五、特征 X 射线

当样品原子的内层电子被入射电子激发或电离时，原子就会处于能量较高的激发状态，此时外层电子将向内层跃迁以填补内层电子的空缺，从而使具有特征能量的 X 射线释放出来（见第一章第二节 X 射线谱）。根据莫塞莱定律，如果我们用 X 射线探测器测到了样品微区中存在某一种特征波长，就可以判定这个微区中存在着相应的元素。

六、俄歇电子

在入射电子激发样品的特征 X 射线过程中，如果在原子内层电子能级跃迁过程中释放出来的能量并不以 X 射线的形式发射出去，而是用这部分能量把空位层内的另一个电子发射出去（或使空位层的外层电子发射出去），这个被电离出来的电子称为俄歇电子（见第一章第三节 X 射线与物质的相互作用）。因为每一种原子都有自己的特征壳层能量，所以其俄歇电子能量也各有特征值。俄歇电子的能量很低，一般位于 $8 \times 10^{-19} \sim 240 \times 10^{-19}$J（50 ~ 1500eV）范围内。

俄歇电子的平均自由程很小（1nm 左右），因此在较深区域中产生的俄歇电子在向表层运动时必然会因碰撞而损失能量，使之失去了具有特征能量的特点，而只有在距离表面层 1nm 左右范围内（即几个原子层厚度）逸出的俄歇电子才具备特征能量，因此俄歇电子特别适用于作表面层成分分析。

除了上面列出的六种信号外，固体样品中还会产生例如阴极荧光、电子束感生效应等信号，经过调制后也可以用于专门的分析。

第二节 扫描电子显微镜的构造和工作原理

扫描电子显微镜由电子光学系统，信号收集处理、图像显示和记录系统，真空系统三个基本部分组成。图 13-3 所示为扫描电子显微镜构造原理的框图。

一、电子光学系统（镜筒）

电子光学系统包括电子枪、电磁透镜、扫描线圈和样品室。

1. 电子枪

扫描电子显微镜中的电子枪与透射电子显微镜的电子枪相似，只是加速电压比透射电子显微镜低。

2. 电磁透镜

扫描电子显微镜中各电磁透镜都不作成像透镜用，而是作聚光镜用，它们的功能只是把

电子枪的束斑（虚光源）逐级聚焦缩小，使原来直径约为50μm的束斑缩小成一个只有数个纳米的细小斑点。要达到这样的缩小倍数，必须用几个透镜来完成。扫描电子显微镜一般都有三个聚光镜，前两个聚光镜是强磁透镜，可把电子束光斑缩小，第三个透镜是弱磁透镜，具有较长的焦距。布置这个末级透镜（习惯上称之为物镜）的目的在于使样品室和透镜之间留有一定的空间，以便装入各种信号探测器。扫描电子显微镜中照射到样品上的电子束直径越小，就相当于成像单元的尺寸越小，相应的分辨率就越高。采用普通热阴极电子枪时，扫描电子束的束径可达到6nm左右。若采用六硼化镧阴极和场发射电子枪，电子束束径还可进一步缩小。

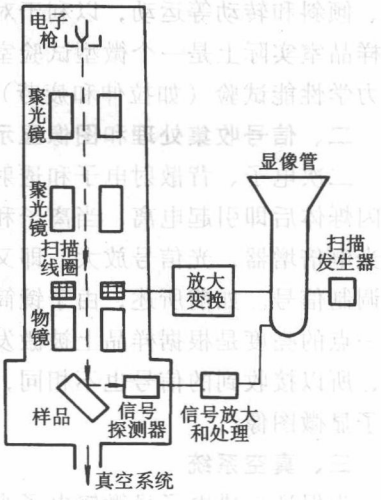


图13-3　扫描电子显微镜结构原理框图

3. 扫描线圈

扫描线圈的作用是使电子束偏转，并在样品表面作有规则的扫动，电子束在样品上的扫描动作和显像管上的扫描动作保持严格同步，因为它们是由同一扫描发生器控制的。图13-4所示为电子束在样品表面进行扫描的两种方式。进行形貌分析时都采用光栅扫描方式，如图13-4a所示。当电子束进入上偏转线圈时，方向发生转折，随后又由下偏转线圈使它的方向发生第二次转折。发生二次偏转的电子束通过末级透镜的光心射到样品表面。在电子束偏转的同时还带有一个逐行扫描动作，电子束在上下偏转线圈的作用下，在样品表面扫描出方形区域，相应地在显像管荧光屏上也画出一帧比例图像。样品上各点受到电子束轰击时发出的信号可由信号探测器接收，并通过显示系统在显像管荧光屏上按强度描绘出来。如果电子束经上偏转线圈转折后未经下偏转线圈改变方向，而直接由末级透镜折射到入射点位置，这种扫描方式称为角光栅扫描或摇摆扫描，如图13-4b所示。入射束被上偏转线圈转折的角度越大，则电子束在入射点上摆动的角度也越大。在进行电子通道花样分析时，将采用这种操作方式。

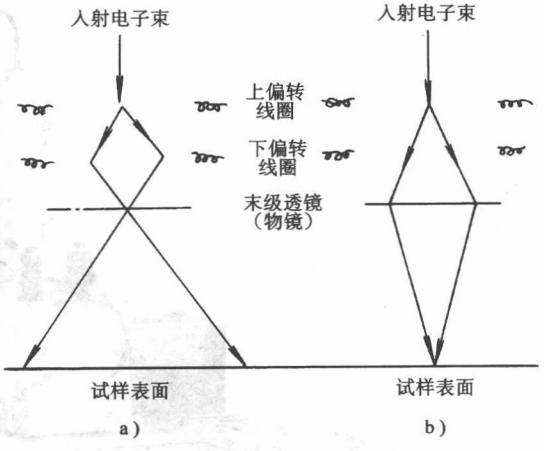


图13-4　电子束在样品表面进行的扫描方式
a）光栅扫描　b）角光栅扫描

4. 样品室

样品室内除放置样品外，还安置信号探测器。各种不同信号的收集和相应检测器的安放位置有很大的关系，如果安置不当，则有可能收不到信号或收到的信号很弱，从而影响分析精度。

样品台本身是一个复杂而精密的组件，它应能夹持一定尺寸的样品，并能使样品作平

移、倾斜和转动等运动，以利于对样品上每一特定位置进行各种分析。新式扫描电子显微镜的样品室实际上是一个微型试验室，它带有多种附件，可使样品在样品台上加热、冷却和进行力学性能试验（如拉伸和疲劳）。

二、信号收集处理和图像显示记录系统

二次电子、背散射电子和透射电子的信号都可采用闪烁计数器来进行检测。信号电子进入闪烁体后即引起电离，当离子和自由电子复合后就产生可见光。可见光信号通过光导管送入光电倍增器，光信号放大，即又转化成电流信号输出，电流信号经视频放大器放大后就成为调制信号。如前所述，由于镜筒中的电子束和显像管中电子束是同步扫描的，而荧光屏上每一点的亮度是根据样品上被激发出来的信号强度来调制的，因此样品上各点的状态各不相同，所以接收到的信号也不相同，于是就可以在显像管上看到一幅反映样品各点状态的扫描电子显微图像。

三、真空系统

为保证扫描电子显微镜电子光学系统的正常工作，对镜筒内的真空度有一定的要求。一般情况下，如果真空系统能提供 $1.33\times10^{-2}\sim1.33\times10^{-3}$Pa（$10^{-4}\sim10^{-5}$mmHg）的真空度时，就可防止样品的污染。如果真空度不足，除样品被严重污染外，还会出现灯丝寿命下降、极间放电等问题。图 13-5 所示为 TOPCON 公司 LS—780 型扫描电子显微镜外观图。

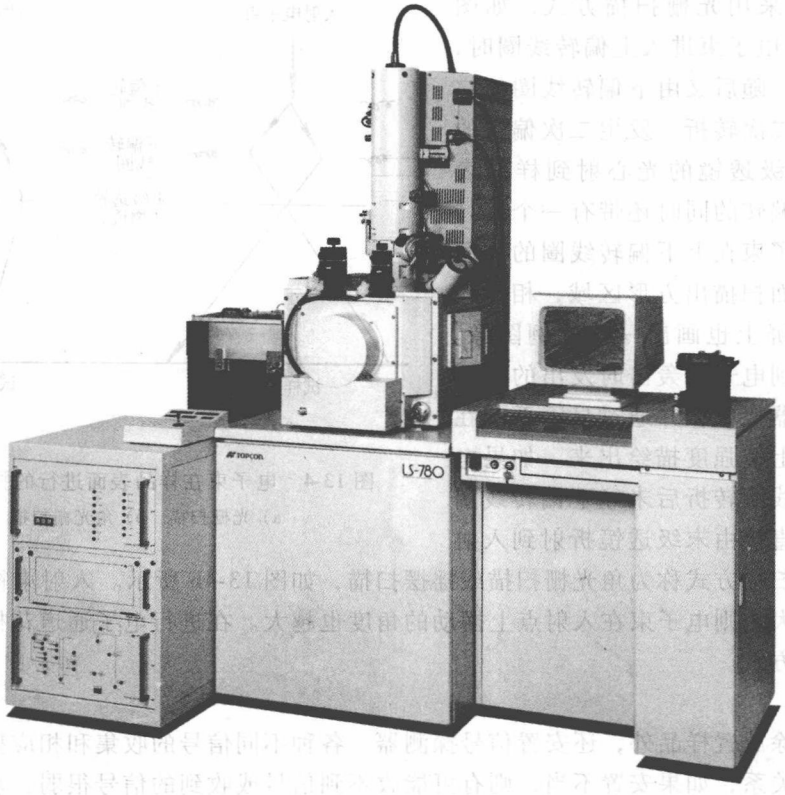


图 13-5　LS—780 型扫描电子显微镜外观图

第三节　扫描电子显微镜的主要性能

一、分辨率

扫描电子显微镜分辨率的高低和检测信号的种类有关。表 13-1 列出了扫描电子显微镜主要信号产生的区域（空间分辨率）。

表 13-1　各种信号的空间分辨率　（单位：nm）

信　号	二次电子	背散射电子	吸收电子	特征 X 射线	俄歇电子
分辨率	5～10	50～200	100～1000	100～1000	0.5～2

由表中的数据可以看出，二次电子信号的空间分辨率较高，相应的二次电子像的分辨率也较高；而特征 X 射线信号的空间分辨率最低，此信号调制成显微图像的分辨率相应也最低。不同信号造成分辨率之间差别的原因可用图 13-6 说明。电子束进入轻元素样品表面后会造成一个滴状作用体积。入射电子束在被样品吸收或散射出样品表面之前将在这个体积中活动。

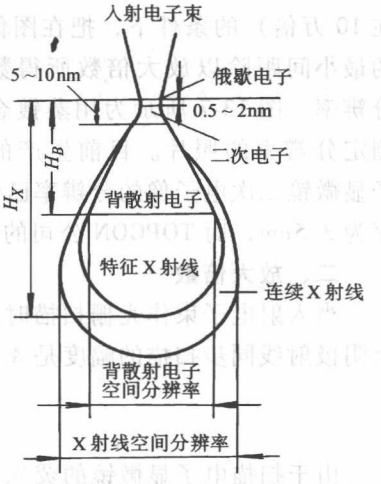


图 13-6　滴状作用体积

由图 13-6 可知，俄歇电子和二次电子因其本身能量较低以及平均自由程很短，只能在样品的浅层表面内逸出。在一般情况下能激发出俄歇电子的样品表层厚度约为 0.5～2nm，激发二次电子的层深为 5～10nm 范围。入射电子束进入浅层表面时，尚未向横向扩展开来，因此，俄歇电子和二次电子只能在一个和入射电子束斑直径相当的圆柱体内被激发出来，因为束斑直径就是一个成像检测单元（像点）的大小，所以这两种电子的分辨率就相当于束斑的直径。

入射电子束进入样品较深部位时，向横向扩展的范围变大，从这个范围中激发出来的背散射电子能量很高，它们可以从样品的较深部位处弹射出表面，横向扩展后的作用体积大小就是背散射电子的成像单元，从而使它的分辨率大为降低。

入射电子束还可以在样品更深的部位激发出特征 X 射线来。从图上 X 射线的作用体积来看，若用 X 射线调制成像，它的分辨率比背散射电子更低。

因为图像分析时二次电子（或俄歇电子）信号的分辨率最高，所以扫描电子显微镜的分辨率用二次电子像的分辨率表示。

应该指出的是，电子束射入重元素样品中时，作用体积不呈滴状，而是半球状。电子束进入表面后立即向横向扩展，因此在分析重元素时，即使电子束的束斑很细小，也不能达到较高的分辨率，此时二次电子的分辨率和背散射电子的分辨率之间的差距明显变小。由此可见，在其他条件相同的情况下（如信号噪声比、磁场条件及机械振动等），电子束的束斑大小、检测信号的类型以及检测部位的原子序数是影响扫描电子显微镜分辨率的三大因素。

扫描电子显微镜二次电子像的分辨率将随束斑尺寸（在一定范围内）减小而提高，但随束斑尺寸减小束流强度下降，当束流强度下降到一定程度时，将难以激发足够的二次电子

信号，而使图像噪声增大，分辨率也随之下降。最理想的电子束不仅束斑尺寸要小，而且束流强度也要大，而场发射枪恰好具备这个特点。场发射枪的电子束斑尺寸为热发射电子枪的 0.02% ~ 0.2%，而束流强度大 1000 倍，因此场发射枪是高性能（高分辨）扫描电子显微镜的理想电子源。

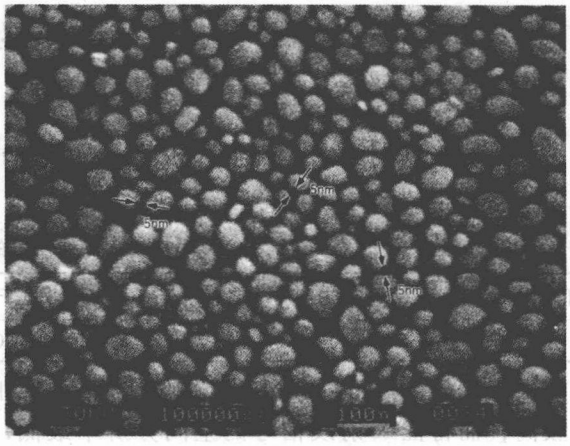


图 13-7 点分辨率测定照片
（真空蒸镀金膜表面金颗粒分布形态）

扫描电子显微镜的分辨率是通过测定图像中两个颗粒（或区域）间的最小距离来确定的。在已知放大倍数（一般在 10 万倍）的条件下，把在图像上测到的最小间距除以放大倍数所得数值就是分辨率。图 13-7 所示为用蒸镀金膜样品测定分辨率的照片。目前生产的扫描电子显微镜二次电子像的分辨率已优于 5nm。如日立公司的 S—570 型扫描电子显微镜的分辨率为 3.5nm，而 TOPCON 公司的 OSM—720 型扫描电子显微镜的分辨率为 0.9nm。

二、放大倍数

当入射电子束作光栅扫描时，若电子束在样品表面扫描的幅度为 A_s，相应地在荧光屏上阴极射线同步扫描的幅度是 A_c，A_c 和 A_s 的比值就是扫描电子显微镜的放大倍数，即

$$M = \frac{A_c}{A_s}$$

由于扫描电子显微镜的荧光屏尺寸是固定不变的，电子束在样品上扫描一个任意面积的矩形时，在阴极射线管上看到的扫描图像大小都会和荧光屏尺寸相同。因此，只要减小镜筒中电子束的扫描幅度，就可以得到高的放大倍数；反之，若增加扫描幅度，则放大倍数就减小。例如，荧光屏的宽度 $A_c = 100\text{mm}$ 时，电子束在样品表面扫描幅度 $A_s = 5\text{mm}$，放大倍数 $M = 20$。如果 $A_s = 0.05\text{mm}$，放大倍数就可提高到 2000。20 世纪 90 年代后期生产的高级扫描电子显微镜放大倍数可从数倍到 80 万倍。

第四节 表面形貌衬度原理及其应用

一、二次电子成像原理

二次电子信号主要用于分析样品的表面形貌。二次电子只能从样品表面层 5 ~ 10nm 深度范围内被入射电子束激发出来，大于 10nm 时，虽然入射电子也能使核外电子脱离原子而变成自由电子，但因其能量较低以及平均自由程较短，不能逸出样品表面，最终只能被样品吸收。

被入射电子束激发出的二次电子数量和原子序数没有明显的关系，但是二次电子对微区表面的几何形状十分敏感。图 13-8 说明了样品表面和电子束相对取向与二次电子产额之间的关系。入射电子束和样品表面法线平行时，即图中 $\theta = 0°$，二次电子的产额最少。若样品

表面倾斜了45°，则电子束穿入样品激发二次电子的有效深度增加到$\sqrt{2}$倍，入射电子束使距表面5～10nm的作用体积内逸出表面的二次电子数量增多（见图中黑色区域）。若入射电子束进入了较深的部位（例如图13-8b中的*A*点），虽然也能激发出一定数量的自由电子，但因*A*点距表面较远（大于$L=5\sim10$nm），自由电子只能被样品吸收而无法逸出表面。

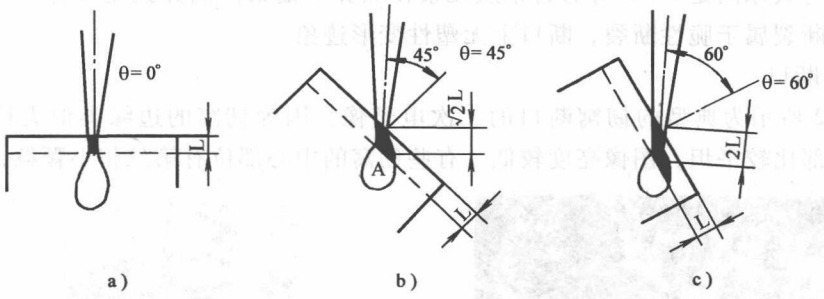


图13-8　二次电子成像原理图

图13-9所示为根据上述原理画出的造成二次电子形貌衬度的示意图。图中样品上*B*面的倾斜度最小，二次电子产额最少，亮度最低；反之，*C*面倾斜度最大，亮度也最大。

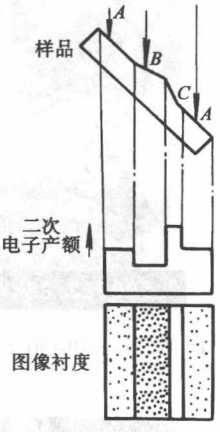


图13-9　二次电子形貌衬度示意图

实际样品表面的形貌要比上面讨论的情况复杂得多，但是形成二次电子像衬度的原理是相同的。图13-10所示为实际样品中二次电子被激发的一些典型例子。从例子中可以看出，凸出的尖棱、小粒子以及比较陡的斜面处二次电子产额较多，在荧光屏上这些部位的亮度较大；平面上二次电子的产额较小，亮度较低；在深的凹槽底部虽然也能产生较多的二次电子，但这些二次电子不易被检测器收集到，因此槽底的衬度也会显得较暗。

二、二次电子形貌衬度的应用

二次电子形貌衬度的最大用途是观察断口形貌，也可用作抛光腐蚀后的金相表面及烧结样品的自然表面分析，并可用于断裂过程的动态原位观察。

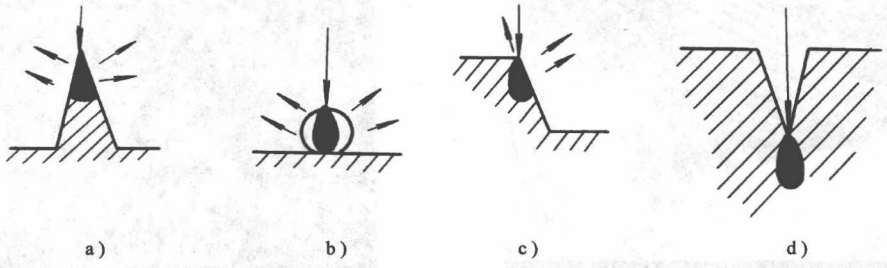


图13-10　实际样品中二次电子的激发过程示意图

a）凸出尖端　b）小颗粒　c）侧面　d）凹槽

（一）断口分析

1. 沿晶断口

图 13-11 所示是普通的沿晶断裂断口照片。因为靠近二次电子检测器的断裂面亮度大，背面则暗，故断口呈冰糖块状或呈石块状。含 Cr、Mo 的合金钢产生回火脆性时发生沿晶断裂，一般认为其原因是 S、P 等有害杂质元素在晶界上偏聚使晶界强度降低，从而导致沿晶断裂。沿晶断裂属于脆性断裂，断口上无塑性变形迹象。

2. 韧窝断口

图 13-12 所示为典型的韧窝断口的二次电子像。因为韧窝的边缘类似尖棱，故亮度较大，韧窝底部比较平坦，图像亮度较低。有些韧窝的中心部位有第二相小颗粒，由于小颗粒

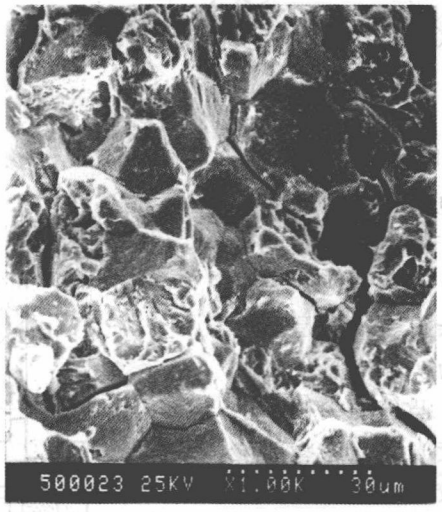


图 13-11 30CrMnSi 钢沿晶断口的二次电子像

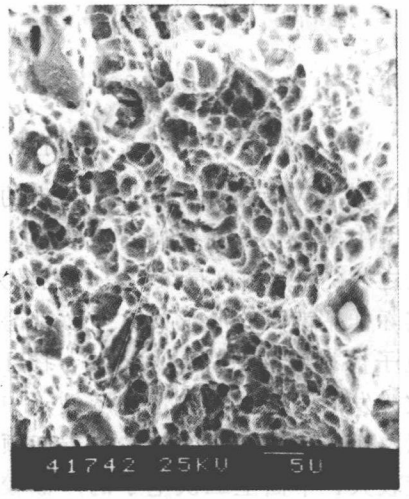


图 13-12 37SiMnCrNiMoV 钢韧窝断口的二次电子像

图 13-13 低碳钢冷脆解理断口的二次电子像

图 13-14 碳纤维增强陶瓷复合材料断口的二次电子像

的尺寸很小，入射电子束能在其表面激发出较多的二次电子，所以这种颗粒往往是比较亮的。韧窝断口是一种韧性断裂断口，无论是从试样的宏观变形行为上，还是从断口的微观区域上都能看出明显的塑性变形。一般韧窝底部有第二相粒子存在，这是由于试样在拉伸或剪切变形时，第二相粒子与基体界面首先开裂形成裂纹（韧窝）源。随着应力增加，变形量增大，韧窝逐渐撕开，韧窝周边形成塑性变形程度较大的突起撕裂棱，因此，在二次电子像中，这些撕裂棱显亮衬度。韧窝断口是穿晶韧性断裂。

3. 解理断口

图 13-13 所示为低碳钢冷脆解理断口的二次电子像。解理断裂是脆性断裂，是沿着某特定的晶体学晶面产生的穿晶断裂。对于体心立方的 α-Fe 来说，其解理面为（001）。从图中

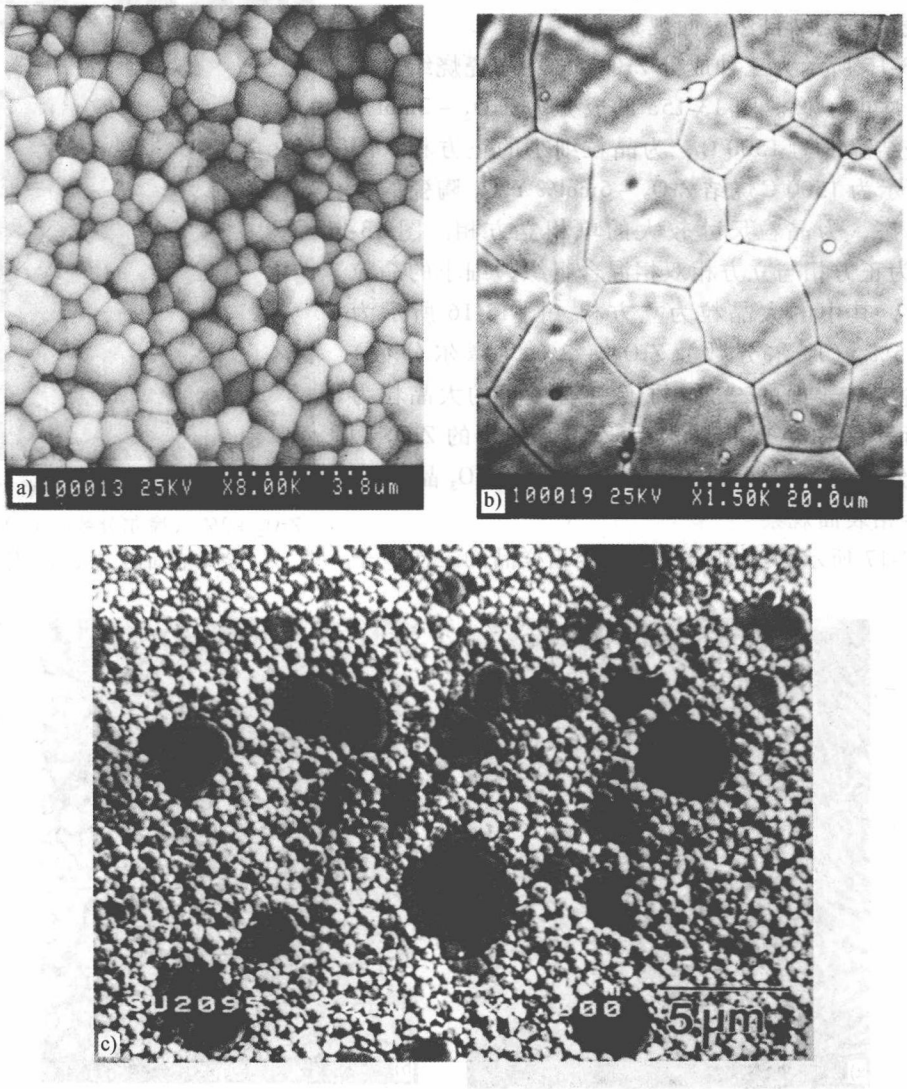


图 13-15　ZrO_2-Y_2O_3 陶瓷烧结自然表面的二次电子像

a）t-ZrO_2　b）c-ZrO_2　c）（c + t）-ZrO_2

可以清楚地看到，由于相邻晶粒的位向不一样（二晶粒的解理面不在同一个平面上，且不平行），因此解理裂纹从一个晶粒扩展到相邻晶粒内部时，在晶界处（过界时）开始形成河流花样（解理台阶）。

4. 纤维增强复合材料断口

图 13-14 所示为碳纤维增强陶瓷复合材料的断口的二次电子像。可以看出，断口上有很多纤维拔出。由于纤维的强度高于基体，因此承载时基体先开裂，但纤维没有断裂，仍能承受载荷。随着载荷进一步增大，基体和纤维界面脱粘，直至载荷达到纤维断裂强度时，纤维断裂。由于纤维断裂的位置不都在基体主裂纹平面上，一些纤维与基体脱粘后断裂位置在基体中，所以断口上有大量露头的拔出纤维，同时还可看到纤维拔出后留下的孔洞。

（二）样品表面形貌观察

1. 烧结体烧结自然表面观察

图 13-15 所示为三种成分 ZrO_2-Y_2O_3 陶瓷烧结自然表面的二次电子像。图 13-15a 的成分为 ZrO_2 - 2mol% Y_2O_3，烧结温度为 1500℃，为晶粒细小的正方相。图 13-15b 所示为 1500℃烧结 ZrO_2 - 6mol% Y_2O_3 陶瓷的自然表面形态，为晶粒尺寸较大的单相立方相。图 13-15c 所示为正方相与立方相双相混合组织，细小的晶粒为正方相，其中的大晶粒为立方相。图 13-16 所示为 Al_2O_3 + 15%（摩尔分数）ZrO_2 + 2%（摩尔分数）Y_2O_3 陶瓷烧结表面的二次电子像，有棱角的大晶粒为 Al_2O_3，而小的白色球状颗粒为 ZrO_2。细小的 ZrO_2 颗粒，有的分布在 Al_2O_3 晶粒内，有的分布在 Al_2O_3 晶界上。

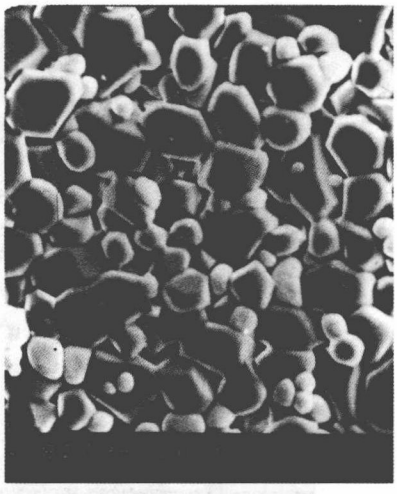


图 13-16 Al_2O_3 + 15%（摩尔分数）ZrO_2 + 2%（摩尔分数）Y_2O_3 陶瓷烧结表面的二次电子像

2. 金相表面观察

图 13-17 所示为经抛光腐蚀后金相样品的二次电子

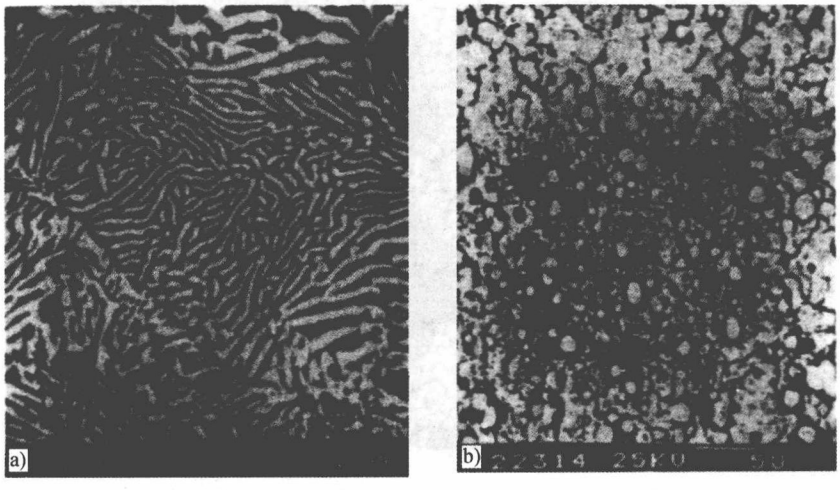


图 13-17 金相样品的二次电子像

a）珠光体组织 b）析出碳化物

像。可以看出其分辨率及立体感均远好于光学金相照片。光学金相上显示不清的细节在这里可以清晰地显示出来，如珠光体中的 Fe_3C 与铁素体的层片形态及回火组织中析出的细小碳化物等。

（三）材料变形与断裂动态过程的原位观察

1. 双相钢

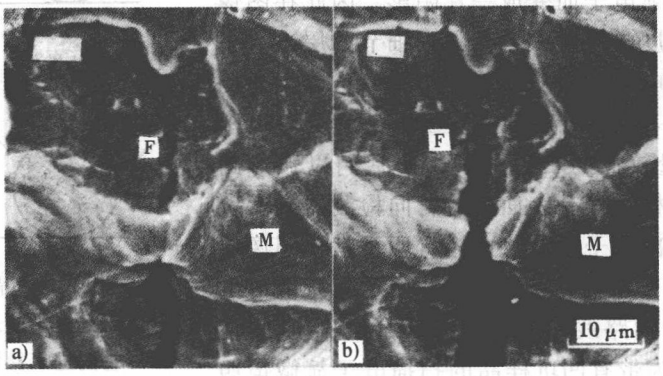


图 13-18　铁素体（F）+马氏体（M）双相钢拉伸断裂过程的动态原位观察

a）裂纹萌生　b）裂纹扩展

图 13-18 所示为双相钢拉伸断裂过程的动态原位观察结果。可以看出，铁素体首先产生塑性变形，并且裂纹先萌生于铁素体（F）中，扩展过程中遇到马氏体（M）受阻。加大载荷，马氏体前方的铁素体中产生裂纹，而马氏体仍没有断裂，继续加大载荷，马氏体才断裂，将裂纹连接起来向前扩展。

2. 复合材料

图 13-19 所示为 Al_3Ti/（Al-Ti）复合材料断裂过程的原位观察结果。可清楚地看到，裂纹遇到 Al_3Ti 颗粒时受阻而转向，沿着颗粒与基体的界面扩展，有时颗粒也产生断裂，使裂纹穿过粒子扩展。

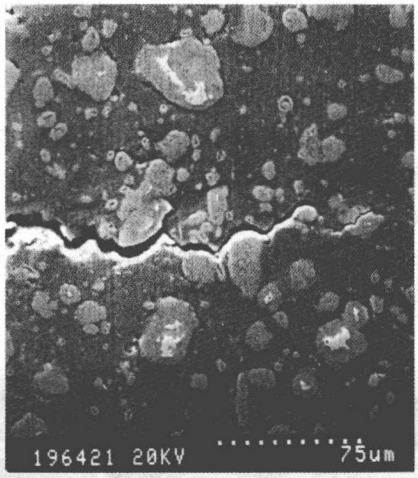


图 13-19　Al_3Ti/(Al-Ti)复合材料断裂过程原位观察(灰色颗粒为 Al_3Ti 增强相)

第五节　原子序数衬度原理及其应用

一、背散射电子衬度原理及其应用

背散射电子的信号既可用来进行形貌分析，也可用于成分分析。在进行晶体结构分析时，背散射电子信号的强弱是造成通道花样衬度的原因。下面主要讨论背散射电子信号引起形貌衬度和成分衬度的原理。

1. 背散射电子形貌衬度特点

用背散射电子信号进行形貌分析时，其分辨率远比二次电子低，因为背散射电子是在一个较大的作用体积内被入射电子激发出来的，成像单元变大是分辨率降低的原因。此外，背散射电子的能量很高，它们以直线轨迹逸出样品表面。对于背向检测器的样品表面，因检测器无法收集到背散射电子而变成一片阴影，因此在图像上显示出很强的衬度。衬度太大会失去细节的层次，不利于分析。用二次电子信号作形貌分析时，可以在检测器收集栅上加以一定大小的正电压（一般为 250 ~ 500V）来吸引能量较低的二次电子，使它们以弧形路线进入闪烁体，这样在样品表面某些背向检测器或凹坑等部位上逸出的二次电子也能对成像有所贡献，图像层次（景深）增加，细节清楚。图 13-20 所示为背散射电子和二次电子的运动路线以及它们进入检测器时的情景。图 13-21 所示为带有凹坑样品的扫描电子显微镜照片，可见，凹坑底部仍清晰可见。

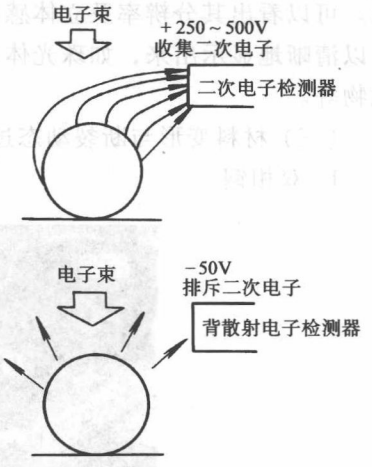


图 13-20 背散射电子和二次电子的运动路线以及它们进入检测器时的情景

虽然背散射电子也能进行形貌分析，但是它的分析效果远不及二次电子。因此，在作无特殊要求的形貌分析时，都不用背散射电子信号成像。

2. 背散射电子原子序数衬度原理

图 13-22 所示为原子序数对背散射电子产额的影响。在原子序数 Z 小于 40 的范围内，背散射电子的产额对原子序数十分敏感。在进行分析时，样品上原子序数较高的区域中由于收集到的背散射电子数量较多，故荧光屏上的图像较亮。因此，利用原子序数造成的衬度变化可以对各种金属和合金进行定性的成分分析。样品中重元素区域相对于图像上是亮区，而轻元素区域则为暗区。当然，在进行精度稍高的分析时，必须事先对亮区进行标定，才能获得满意的结果。

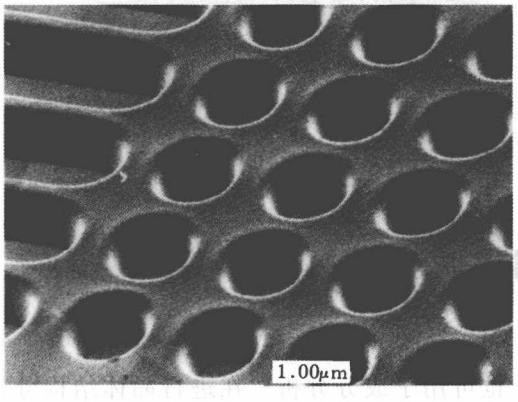


图 13-21 带有凹坑样品（IC）的扫描电子显微镜照片

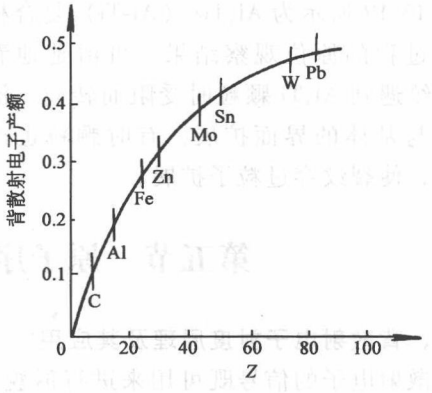


图 13-22 原子序数和背散射电子产额之间的关系曲线

用背散射电子进行成分分析时，为了避免形貌衬度对原子序数衬度的干扰，被分析的样品只进行抛光，而不必腐蚀。对有些既要进行形貌分析又要进行成分分析的样品，可以采用一对检测器收集样品同一部位的背散射电子，然后把两个检测器收集到的信号输入计算机处理，通过处理可以分别得到放大的形貌信号和成分信号。图 13-23 示意地说明了这种背散射电子检测器的工作原理，图中 A 和 B 表示一对半导体硅检测器。如果一成分不均匀但表面抛光平整的样品作成分分析时，A、B 检测器收集到的信号大小是相同的。把 A 和 B 的信号相加，得到的是信号放大一倍的成分像；把 A 和 B 的信号相减，则成一条水平线，表示抛光表面的形貌像，见图 13-23a。图 13-23b 所示是均一成分但表面有起伏的样品进行形貌分析时的情况。例如，分析图中的 P 点，P 位于检测器 A 的正面，使 A 收集到的信号较强，但 P 点背向检测器 B，使 B 收集到较弱的信号，若把 A 和 B 的信号相加，则二者正好抵消，这就是成分像；若把 A 和 B 二者相减，信号放大就成了形貌像。如果待分析的样品成分既不均匀，表面又不光滑，仍然是 A、B 信号相加是成分像，相减是形貌像，图 13-23c 所示。

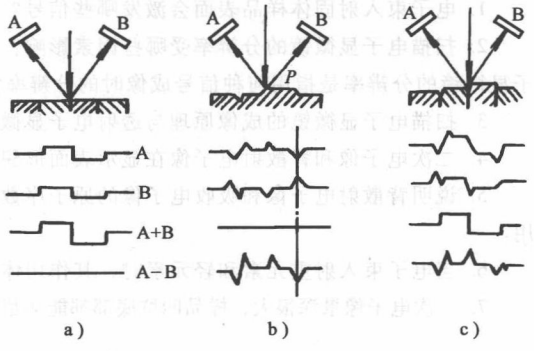


图 13-23　半导体硅对检测器的工作原理

a）成分有差别，形貌无差别　b）形貌有差别，成分无差别　c）成分、形貌都有差别

利用原子序数衬度来分析晶界上或晶粒内部不同种类的析出相是十分有效的。因为析出相成分不同，激发出的背散射电子数量也不同，致使扫描电子显微图像上出现亮度上的差别。从亮度上的差别，就可根据样品的原始资料定性地判定析出物相的类型。

二、吸收电子衬度原理及其应用

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，则背散射电子越多，吸收电子越少。因此，吸收电子像的衬度是与背散射电子和二次电子像的衬度互补的。因为 $I_0 = I_s + I_b + I_a + I_t$，如果试样较厚，透射电子流强度 $I_t = 0$，故 $I_s + I_b + I_a = I_0$。因此，背散射电子图像上的亮区在相应的吸收电子图像上必定是暗区。图 13-24 所示为铁素体基体球墨铸铁拉伸断口的背散射电子和吸收电子像，二者正好互补。

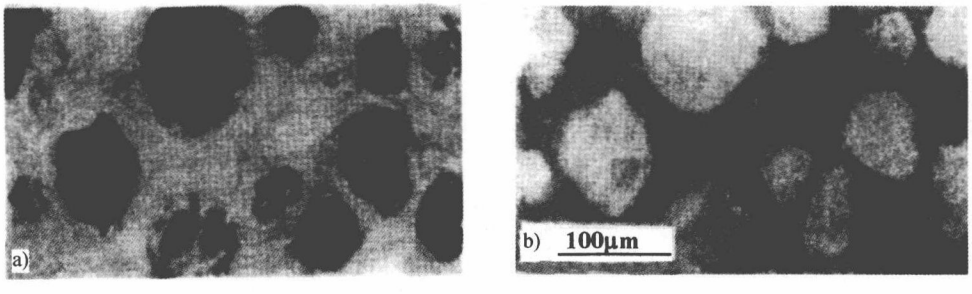


图 13-24　铁素体基体球墨铸铁拉伸断口的背散射电子像和吸收电子像

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

习　题

1. 电子束入射固体样品表面会激发哪些信号？它们有哪些特点和用途？

2. 扫描电子显微镜的分辨率受哪些因素影响？用不同的信号成像时，其分辨率有何不同？所谓扫描电子显微镜的分辨率是指用何种信号成像时的分辨率？

3. 扫描电子显微镜的成像原理与透射电子显微镜有何不同？

4. 二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处？

5. 说明背散射电子像和吸收电子像的原子序数衬度形成原理，并举例说明在分析样品中元素分布的应用。

6. 当电子束入射重元素和轻元素时，其作用体积有何不同？各自产生的信号的分辨率有何特点？

7. 二次电子像景深很大，样品凹坑底部都能清楚地显示出来，从而使图像的立体感很强，其原因何在？

第十四章　电子背散射衍射分析技术

第一节　概　　述

前已述及，测定材料晶体结构及晶体取向的传统方法主要是X射线衍射和透射电子显微镜中的电子衍射。X射线衍射技术可获得材料晶体结构及取向的宏观统计信息，但不能将这些信息与材料的微观组织形貌相对应；而透射电子显微镜将电子衍射和衍衬分析相结合，可以实现材料微观组织形貌观察和晶体结构及取向分析的微区对应，但获取的信息往往是微区的、局部的，难以进行具有宏观意义的统计分析。

电子背散射衍射（EBSD）开始于20世纪80年代，该技术是基于扫描电子显微镜为基础的新技术。通过此技术可以观察到样品的显微组织结构，同时获得晶体学数据，并进行数据分析。这种技术兼备了X射线和电子衍射统计分析和透射电子显微镜电子衍射微区分析的特点，是X射线衍射和电子衍射晶体结构和晶体取向分析的补充。电子背散射衍射技术已成为研究材料形变、回复和再结晶过程的有效分析手段，特别是在微区织构分析方面已发展成为一种新的方法。

EBSD的发展大致经过以下几个阶段：①1928年，日本学者Kikuchi在透射电子显微镜中第一次发现了带状电子衍射花样，花样由遵循一定晶带分布规律的亮带所组成，亮带的宽度同所属晶面的布拉格角成正比，在扫描电子显微镜的背散射电子衍射中同样发现了这种电子衍射花样，称为背散射电子衍射花样。由于这种花样状似菊花，故又称为菊池花样；②1972年，Venables和Harland在扫描电子显微镜中，借助于直径为30cm的荧光屏和一台闭路电视，得到了背散射电子衍射花样；③19世纪80年代后期，Dingley把荧光屏和电视摄像机组合到一起，组成了EBSD的前身，并以此得到了晶体取向的分布图，之后应用计算机标定取向，并成功地将EBSD技术商品化；④20世纪90年代初，在人工手动确定菊池带的基础上，人们先后成功研究出自动计算取向、有效图像处理以及自动逐点扫描技术来确定菊池带位置和类型（包括Hough变换利用成功、1992年OIM™注册商标化、ACOM的出现）；⑤20世纪90年代后期，能谱分析和EBSD分析的有效结合使相鉴定更加有效和准确；⑥2000年以后，EBSD标定速度的大幅提升，加快了EBSD的发展和推广。

第二节　电子背散射衍射技术相关晶体学取向基础

一、晶界类型

二维点阵中晶界位置可用两个晶粒的位向差θ和晶界相对于一个点阵某一平面的夹角φ来确定。根据相邻晶粒之间位向差θ角的大小不同可将晶界分为两类：

（1）小角度晶界　相邻晶粒的位向差小于10°的晶界，亚晶界均属小角度晶界，一般小于2°。

（2）大角度晶界　相邻晶粒的位向差大于10°的晶界，多晶体中90%以上的晶界属于此

类。

按照相邻两晶粒间位向差的形式不同，小角度晶界可分为倾斜晶界、扭转晶界和重合晶界等，它们的结构可用下面相应的模型来描述。

1）对称倾斜晶界。对称倾斜晶界可看做是把晶界两侧晶体互相倾斜的结果。由于相邻两晶粒的位向差 θ 角很小，其晶界可看成是由一列平行的刃型位错所构成，如图 14-1 所示。

2）不对称倾斜晶界。以简单立方结构为例，如果倾斜晶界不是接近（100）面，如界面绕 x 轴转了一角度 Φ，则此时两晶粒之间的位向差仍为 θ 角，但此时晶界的界面对于两个晶粒是不对称的，故称不对称倾斜晶界。它有两个自由度 θ 和 Φ。该晶界结构可看成由两组柏氏矢量相互垂直的刃型位错交错排列而构成，如图 14-2 所示。

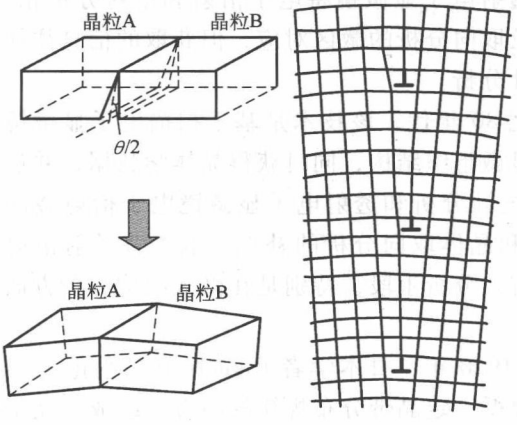


图 14-1　对称倾斜晶界构造

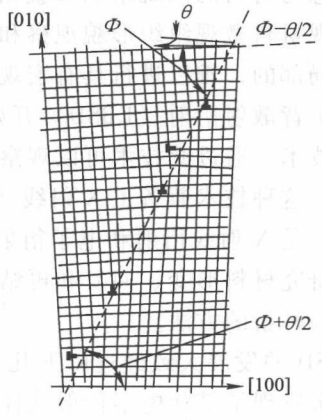


图 14-2　简单立方点阵的不对称

3）扭转晶界。它可看成是两部分晶体绕某一轴在一个共同的晶面上相对扭转一个 θ 角所构成，扭转轴垂直于这一共同的晶面。该晶界的结构可看成是由互相交叉的螺型位错所组成，如图 14-3 所示。

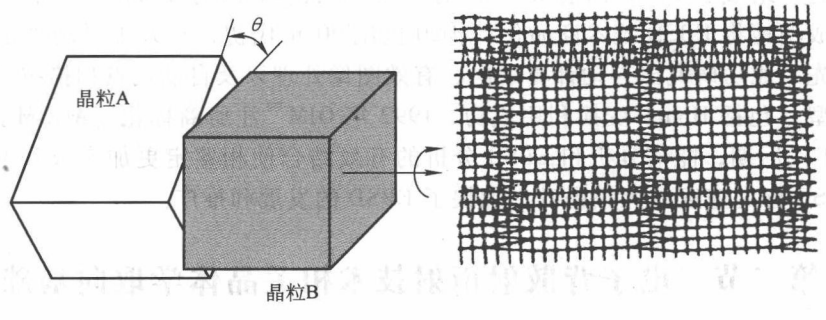


图 14-3　扭转晶界构造示意图

扭转晶界和倾斜晶界均是小角度晶界的简单情况，不同之处在于倾斜晶界形成时，转轴在晶界内；扭转晶界的转轴则垂直于晶界。一般情况下，小角度晶界都可看成是两部分晶体绕某一轴旋转一角度而形成的，只不过其转轴既不平行于晶界也不垂直于晶界。对于这样的小角度晶界，可看做是由一系列刃型位错、螺型位错或混合型位错的网络所构成。

早期的大角晶界模型是皂泡模型，认为晶界由 3 ~ 4 个原子间距厚的区域组成，晶界层

内原子排列较差，具有比较松散的结构，原子间的键被打断或被严重扭曲，具有较高的界面能量。此外，早期也曾提出另外两种模型：一是过冷液体模型，认为晶界层中的原子排列接近于过冷液体或非晶态物质，在应力的作用下可引起粘性流动，但发现只有认为晶界层很薄（不超过两三个原子厚度）时才符合实验结果；二是小岛模型，认为晶界中存在着原子排列匹配良好的岛屿，散布在排列匹配不好的区域中，这些岛屿的直径约数个原子间距，用小岛模型同样也能解释晶界滑动的现象。

当前，“重合位置点阵”模型受到大多数研究者的接受，如图 14-4 所示。该点阵描述如下：以简单立方点阵为例，图 14-4 所示两个相邻晶粒 A 和 B 的取向关系，相当于晶粒 B 沿着晶粒 A 的［100］轴旋转 28.1°，想象从晶粒 A 经过晶界向晶粒 B 延伸，就会发现某些原子发生有规律的重合现象，如图中的重合点（方框连接）。这些重合原子组成了更大的晶体点阵，通常称为重合位置点阵。采用 Σ 来描述，如 $\Sigma 17$ 表示每 17 个原子即有一个是重合位置，显然由于晶体结构和所选的转轴及转动的角度不同，可以出现不同重合位置密度的重合点阵。Σ 值越小，表示两个晶粒点阵的相符阵点的密度高，晶界上越多的原子为两个晶粒所有，原子排列的畸变程度越低，晶界能相应越低。反之，表示密度越低，畸变程度越高，晶界能越高。

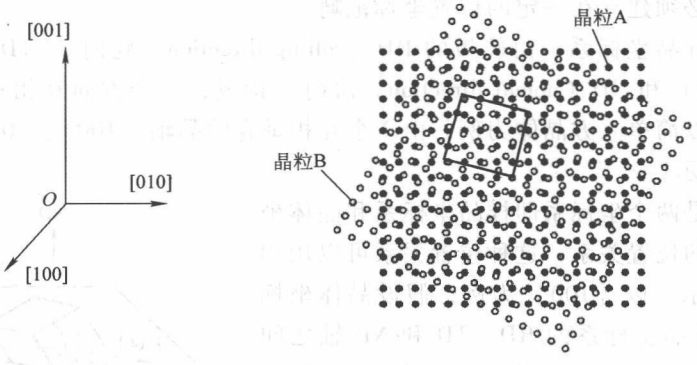


图 14-4　重合位置点阵构造示意图

理论上，大角晶界可以分为特殊大角晶界和任意大角晶界两类。特殊大角晶界的能量比任意大角晶界低，亦即当在某些特殊取向角下，晶界上相邻的点阵匹配得较好，此时晶界表现出较低的能态。

最简单的特殊大角晶界是共格晶界。如果界面上的原子正好位于两晶体的晶格结点上，就形成了共格晶界；当两个晶粒的取向互为对称时，就形成了共格孪晶界。对于孪晶界，如果不是精确地平行于孪晶面，界面上的原子将不能和它邻接的两个晶粒很好地匹配，这种界面称为非共格孪晶界。

二、相界面

如果界面相邻两侧晶粒不仅取向不同，而且结构或成分也不相同，即它们代表不同的两个相，其间界称为相界。按照原子在界面上排列的不同，可以把相界分成三种类型。第一种是共格相界，界面上的原子同时处于两个相晶格点阵的结点上，显然这时界面两侧的两相必须具有特殊取向关系，而且为了保持界面上的共格，还经常在周围伴随着晶格畸变。均匀合金脱溶分解初期形成的新相，或两相点阵常数相近，或晶体结构相同时，往往具有共格界

面。与此情况相反，完全没有共格关系的界面称非共格相界，为第二种。第三种是借助于位错才维持其共格性的界面称为部分共格相界。部分共格界面在马氏体转变及外延生长晶体中较常见。晶体表面也可以看做是一种特殊相界面。在表面上的原子，其相邻原子数比晶体内部少，相当于一部分结合键被折断，因而有较高的能量，产生了表面能。与晶界能比较，表面能数值更大些。

三、晶体取向坐标建立

单晶体在不同的晶体学方向上，其力学、电磁、光学、耐腐蚀、磁学甚至核物理等方面的性能会表现出显著差异，这种现象称为各向异性。多晶体是许多单晶体的集合，如果晶粒数目大且各晶粒的排列是完全无规则的统计均匀分布，即在不同方向上取向几率相同，则这种多晶集合体在不同方向上就会宏观地表现出各种性能相同的现象，这称为各向同性。

然而多晶体在其形成过程中，由于受到外界的力、热、电、磁等各种不同条件的影响，或在形成后受到不同的加工工艺的影响，多晶集合体中的各晶粒就会沿着某些方向排列，呈现出或多或少的统计不均匀分布，即出现在某些方向上聚集排列，因而在这些方向上出现取向几率增大的现象，这种现象称为择优取向。这种组织结构及规则聚集排列状态类似于天然纤维或织物的结构和纹理，故称之为织构。织构测定在材料研究中有重要作用。晶体取向的描述和表征首先必须建立在一定的位置坐标范畴。

设一个空间样品坐标系，由轧板的 RD（rolling direction，轧向）、TD（transverse direction，侧向或横向）和 ND（nomal direction，法向）构成，三个方向互相垂直。同时再设一个晶体坐标系，以简单立方晶体为例，由 3 个互相垂直的晶轴［100］、［010］和［001］组成，如图 14-5 所示。

取向的含义是两个坐标系即样品坐标系和晶体坐标系各轴相互间的位置关系，这种位置关系可以用相互之间的夹角表示。以［100］为例，假设晶体坐标系的［100］和样品坐标系的 RD、TD 和 ND 轴之间的夹角分别为 χ_1、ψ_1、ω_1；同理设晶体坐标系的［010］和样品坐标系的 RD、TD 和 ND 轴之间的夹角分别为 χ_2、ψ_2、ω_2；晶体坐标系的［001］和样品坐标系的 RD、TD 和 ND 轴之间的夹角分别为 χ_3、ψ_3、ω_3；显然 χ_1、χ_2 和 χ_3 就是样品坐标系的 RD 轴和晶体坐标系的［100］、［010］和［001］之间的夹角；ψ_1、ψ_2 和 ψ_3 就是样品坐标系的 TD 轴和晶体坐标系的［100］、［010］和［001］之间的夹角；ω_1、ω_2 和 ω_3 就是样品坐标系的 ND 轴和晶体坐标系的［100］、［010］和［001］之间的夹角。

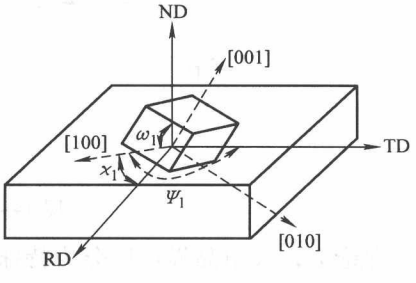


图 14-5 样品坐标系和晶体坐标系各轴相互间的位置关系

样品坐标系和晶体坐标系的夹角关系可以用余弦 $\cos\theta$ 来表示。由此可以构建一个方向余弦矩阵

$$g = \begin{pmatrix} \cos\chi_1 & \cos\psi_1 & \cos\omega_1 \\ \cos\chi_2 & \cos\psi_2 & \cos\omega_2 \\ \cos\chi_3 & \cos\psi_3 & \cos\omega_3 \end{pmatrix} \tag{14-1}$$

可以证明该矩阵为正交矩阵。9 个分量中只有 3 个是独立的。也就是说只需要三个独立的参数就可以确定晶体的取向。但是采用这种夹角的方法来反映取向比较复杂和繁琐，不清晰。为此可以通过晶体旋转的角度来构建晶体取向特征。

这里所谓的旋转表示法就是采用欧拉角来描述的，如图 14-6 所示。假设晶体坐标系的［001］和样品坐标系的 ND 重合，晶体坐标系的［100］和样品坐标系的 RD 重合，晶体坐标系的［010］和样品坐标系的 TD 重合，如图 14-6a 所示。首先绕晶体坐标系的［001］轴旋转 φ_1，那么［001］晶轴未发生偏转，而［010］和［100］晶轴在（001）面上分别发生角度为 φ_1 的偏转，如图 14-6b 所示。接着再以旋转后的晶体坐标系［100］方向旋转 Φ，此时［100］并未发生偏转，而［010］和［001］分别发生角度为 Φ 的偏转，如图 14-6c 所示。最后再以转动后的晶体坐标系的［001］晶轴转动 φ_2，此时［001］晶轴并未发生偏转，而［100］和［010］晶轴分别在以前的偏转基础上进一步发生角度为 φ_2 的偏转，如图 14-6d 所示。经过三个独立的旋转操作之后，晶体坐标系和样品坐标系之间的位置关系发生变化，这种变化可以由三个独立的旋转角度 φ_1、Φ 和 φ_2 来确定，称为欧拉角。

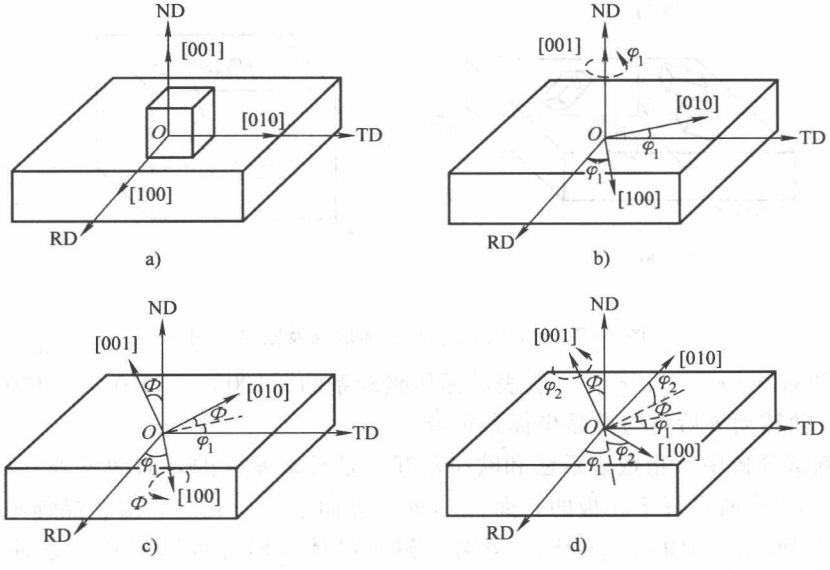


图 14-6　样品坐标系和晶体坐标系各轴相互间的位置关系

四、晶体取向数字表示方法及换算

晶体取向的数字表示方法主要涉及指数法、矩阵法、欧拉角及角轴对四种方法。

（1）指数法（*hkl*）［*uvw*］　它表示晶胞（*hkl*）面平行于轧板的轧面，［*uvw*］方向平行于轧向。这样就确定了晶体的坐标系与样品坐标系之间的关系。

（2）矩阵法　如

$$\boldsymbol{g} = \begin{pmatrix} \cos\chi_1 & \cos\psi_1 & \cos\omega_1 \\ \cos\chi_2 & \cos\psi_2 & \cos\omega_2 \\ \cos\chi_3 & \cos\psi_3 & \cos\omega_3 \end{pmatrix}$$

矩阵中，列矢量分别是样品坐标系 RD，TD 和 ND 在晶体坐标系［100］、［010］和［001］

上的投影；行矢量分别是晶体坐标系［100］、［010］和［001］在样品坐标系 RD、TD 和 ND 上的投影。

（3）欧拉角及欧拉空间　由于 φ_1、Φ 和 φ_2 是三个独立的变量，用它就可以描述晶体的取向特征。同时由这三个变量为坐标可以构成一个取向空间坐标系，称为欧拉空间。一般情况下，φ_1、Φ 和 φ_2 的取值为 0 ~ 2π。由于晶体的对称性，有时 0 ~ π/2 的取值范围即可表示晶体的取向，比如立方晶系。如图 14-7a 所示晶粒 A、B、C 和 D 相对于样品坐标系 RD-TD-ND 存在多个取向，分别用欧拉角表示：晶粒 A（φ_{1A}、Φ_A 和 φ_{2A}）、晶粒 B（φ_{1B}、Φ_B 和 φ_{2B}）、晶粒 C（φ_{1C}、Φ_C 和 φ_{2C}）和晶粒 D（φ_{1D}、Φ_D 和 φ_{2D}）。那么晶粒的取向欧拉角就可以表示在一个由 φ_1、Φ 和 φ_2 构成的坐标系中，如图 14-7b 所示晶粒 A 的表示方法。同理可以将晶粒 B、C 和 D 的取向表示在欧拉空间中。反过来说，欧拉空间中的任何一点都代表了一种晶体取向。欧拉空间实质也是空间坐标体系，但和传统的矢量坐标体系比较，理解起来相对抽象。

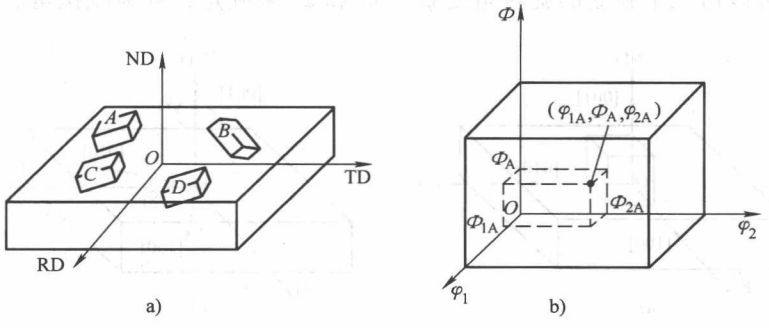


图 14-7　样品坐标系和晶体取向及欧拉空间

（4）角轴对 θ［r_1，r_2，r_3］　它表示晶体坐标系的［100］-［010］-［001］沿自己的［r_1，r_2，r_3］轴转动 θ 后将与样品坐标系重合。

在实际测试分析中，指数表示法和欧拉角互换是常常发生的。前面说到（hkl）［uvw］，它表示晶胞（hkl）面平行于轧板的轧面，［uvw］方向平行于轧向。描述晶体取向时应用到了三个晶轴［100］、［010］、［001］。此外，这种晶体取向也可以用某一晶面（hkl）的法线，晶面上的某一晶向［uvw］，以及和［uvw］垂直的另一方向［xyz］在样品坐标系中的取向来表示。这里［xyz］=［hkl］×［uvw］。这样构成一个标准正交矩阵，可以这样理解，普通 3 个晶轴转化为晶体任意 3 个相互垂直的方向［xyz］、［hkl］、［uvw］时，需要经过一个变换，这个变换可以用一个矩阵来表示

$$\boldsymbol{g}_1 = \begin{pmatrix} u & x & h \\ v & y & k \\ w & z & l \end{pmatrix} \tag{14-2}$$

矩阵中的 x、y、z、h、k、l、u、v、w 为归一化的数值，不是原始的晶向数值。

前面说到取向可以用矩阵来表示，晶体经过欧拉角旋转之后，晶体取向可以通过矩阵来计算

$$g_2 = \begin{pmatrix} \cos\varphi_2 & \sin\varphi_2 & 0 \\ -\sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\Phi & \sin\Phi \\ 0 & -\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\varphi_1 & \sin\varphi_1 & 0 \\ -\sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\Phi & \sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\Phi & \sin\varphi_2\sin\Phi \\ -\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_2\cos\Phi & -\sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\Phi & \cos\varphi_2\sin\Phi \\ \sin\varphi_1\sin\Phi & -\cos\varphi_1\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} \tag{14-3}$$

那么根据上面的叙述，三个晶轴如[100]-[010]-[001]经过 g_1 变换之后形成了新的三个互相垂直的坐标体系。从另外一个角度来讲，三个晶轴如［100］-［010］-［001］经过欧拉角旋转形成同样的新取向时，有

$$g_1 = \begin{pmatrix} u & x & h \\ v & y & k \\ w & z & l \end{pmatrix} = g_2 =$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\Phi & \sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\Phi & \sin\varphi_2\sin\Phi \\ -\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_2\cos\Phi & -\sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\Phi & \cos\varphi_2\sin\Phi \\ \sin\varphi_1\sin\Phi & -\cos\varphi_1\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} \tag{14-4}$$

那么指数和欧拉角的换算就可以通过以上等式求解

$$\Phi = \arccos l \tag{14-5}$$

$$\varphi_2 = \arccos\left(\frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}}\right) \tag{14-6}$$

$$\varphi_1 = \arcsin\left(\frac{w}{h^2 + k^2}\right) \tag{14-7}$$

关于角轴对 θ/r 数据与取向矩阵及指数的换算参考其他专门的书籍。

五、晶体取向图像表示法

多晶体的晶体取向可以用极图、反极图及三维取向分布函数（ODF）表示。和传统的X射线研究晶体取向比较，EBSD可以将取向和显微组织结构结合起来，比如说可以确定某个晶粒在极图中的位置，而X射线衍射无法做到这一点。极图描述了某一取向晶粒的某一选定晶面 $\{hkl\}$ 在样品坐标系方向的极射赤面投影图上的图形。

（1）极图的构造　如图14-8所示，一个简单立方晶粒的取向的 $\{100\}$ 极图表示法如下所述：将晶胞置于样品坐标系的中心，样品坐标系为RD-TD-ND。通过晶体的三个轴方向[100]、[001]和[010]与样品坐标系的关系来确定晶体的取向。以［100］方向为例，[100]轴延长就会在由RD-TD-ND构成的球形空间表面相交于A点（图14-8a）。连接A点和球形空间的底端B点（ND反延长线与球形空间的交点），从而在RD和TD构成的极射赤面相交于C点（图14-8b）。C点就是［100］极点。同理可以求出其他两个点，从而确定晶体在样品坐标中的取向。

在数学上表达取向时，通常采用 α 表示极轴 r（OA）与ND的夹角（图14-8b），β 是极轴 r 在RD-TD平面的投影线，如 OD 与RD的夹角（图14-8c），r 可以表示为

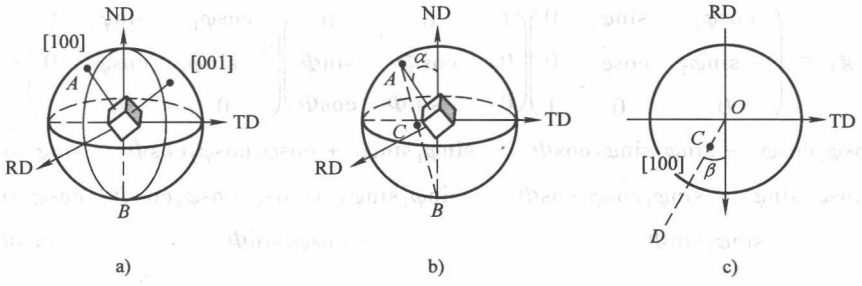


图 14-8 极图的表示示意图

$$\boldsymbol{r} = \sin\alpha\cos\beta\boldsymbol{k}_1 + \sin\alpha\sin\beta\boldsymbol{k}_2 + \cos\alpha\boldsymbol{k}_3 \tag{14-8}$$

式中，$\boldsymbol{k}_1$、$\boldsymbol{k}_2$、$\boldsymbol{k}_3$ 分别为 RD、TD、ND 方向的单位矢量。

此时表示极射赤面上的点可以用确切的数学表达式来确定。那么晶体在样品坐标系中的取向就完全确定了。

当然 $\boldsymbol{r}$ 也可以用晶体坐标（x，y，z）和取向矩阵 $\boldsymbol{g}$ 表示

$$\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} \sin\alpha\cos\beta \\ \sin\alpha\sin\beta \\ \cos\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & v & w \\ \chi & \psi & \omega \\ h & k & l \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{14-9}$$

图 14-9 所示为面心立方镍的 {001} 极图（见插页），描述了各个镍晶粒的［001］晶向在样品坐标系中的位置。根据前面表述，图 14-9a 中这些点表示所有镍晶粒的［001］晶轴在极射赤面形成的极点。这些点是离散的点，不太容易反应镍晶粒的取向特征。如果有两个或者三个及更多晶粒的［001］取向是一样的，那么则会形成同一个点。反过来说，在这种情况下，人们无法区分在极射赤面上的每一个点究竟由几个晶粒投影形成。因此引入了极密度分布概念，类似地理的等高线以及物理的等温线，如图 14-9b 所示，可以描述该区域取向的强度。颜色越红表示此处取向的强度越高。从图 14-9b 中可见，镍的［001］晶向聚集在极射赤面的某些位置，而不是均匀地分布，因此这里镍具有［001］取向。

（2）反极图的构造　假设有两个简单立方晶粒，各自晶粒都有自己的晶体学坐标[100]-[010]-[001]，此时该晶粒又处于外在的样品坐标系 RD-TD-ND 中。如图 14-10a、b 所示，对于晶粒 A 而言，假设 RD 方向平行于晶粒 A 的［010］晶向，设为 RD^a。对于晶粒 B 而言，假设 RD 方向平行于晶粒 B 的［111］方向，设为 RD^b。设想将晶粒 A 和 B 都转动成图 14-10c 和 d 所示的方位，此时 RD^a 和 RD^b 也会随之转动。将转动后的晶粒 A 和 B 放入晶体学坐标[100]-[010]-[001]构成的空间球形的中心位置，用类似极图的方法可以把 RD^a 和 RD^b 在球面的交点 A 和 C 找到，如图 14-10e 所示，同时连接交点和底端 B 点找到该连线和极射赤面的交点。这里 A 点既是 RD^a 和球面的交点，也是 BA 线段和极射赤面的交点。线段 BC 和极射赤面交于 D 点，如图 14-10e 所示。刚才只是列举了两个晶粒，对于大量的晶粒，RD 都会对应每个晶粒存在一个晶体学方向与之平行。这每一个晶粒对应的 RD 都可以在极射赤面上投影，形成大量的极点，如图 14-10f 所示。

考虑到晶粒是一个单晶，其晶体坐标系具有对称性，因此只用很小的一个极射赤面区域就可以描述这些 RD 在极射赤面上所在的位置。如简单立方采用了 <001>-<101>-<111> 三角图形，该图形称之为反极图，如图 14-10f 所示。图像上的点描述了外在样品坐标系，

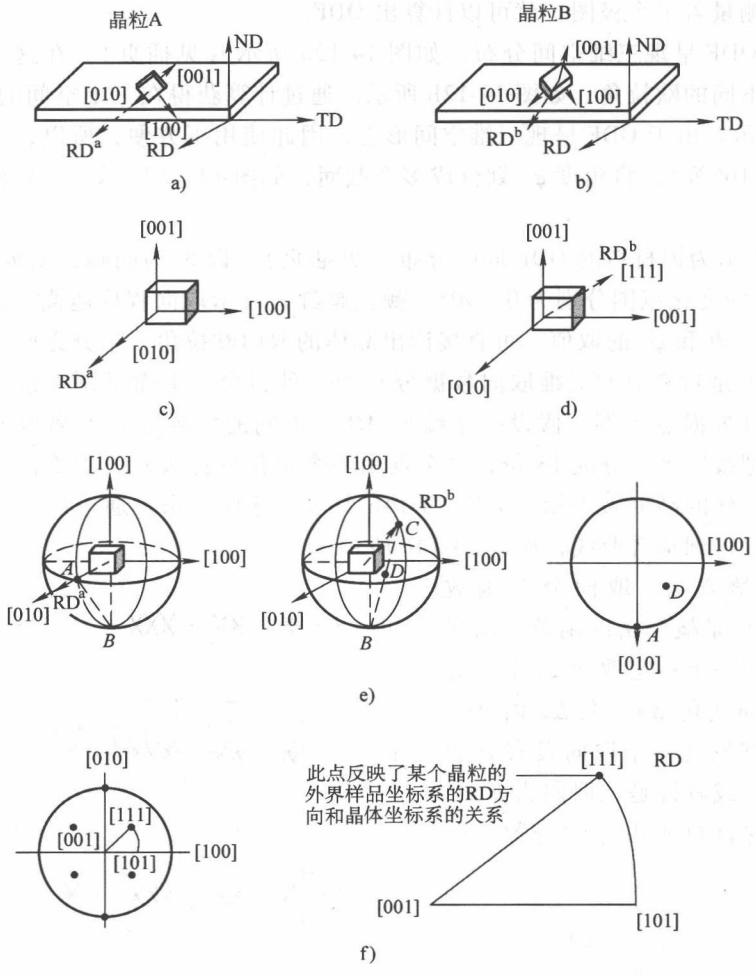


图 14-10　反极图的构造示意图

如 RD 在晶体坐标系中的位置，如图 14-10f 中所示点表示外在的 RD 轧向处于晶粒的［111］方向，或者说 RD 轧向平行于晶体［111］方向，如果大量的晶粒对应的 RD 轧向都位于［111］方向，那么就可以说晶粒在［111］具有取向特征，其取向平行于 RD 轧向。反极图可以非常方便地判断晶体取向。

针对上面的镍，做了 ND、RD 和 TD 在 <001 > - <101 > - <111 > 构成的三角极图中的分布，如图 14-11 所示（见插页），颜色越红表示此点取向程度越高。对于 RD 而言，RD 平行于大多数晶粒的［001］晶向，ND 和 TD 也有类似的特征，但强度更弱。此外 TD 还和［101］晶向有一定的平行关系。

（3）ODF 的构造　由于极图和反极图都是二维图形，采用它来反应三维空间的取向分布具有一定的局限性。而采用取向空间的 g（φ_1，Φ，φ_2）的分布密度 f（g）则可以表示整个空间的取向分布，这称为空间取向分布函数（ODF）。ODF 是根据极图的极密度分布计算出来的，计算的方法是把极密度分布函数展开成球函数级数，相应地把空间取向分布函数展开成广义球函数的线性组合，建立极密度球函数展开系数和取向分布函数的广义球函数展开

系数的关系，测量若干个极图，就可以计算出 ODF。

如前所述 ODF 呈现三维空间分布，如图 14-12a 所示（见插页）。在这个三维空间，大量的晶粒对应不同的欧拉角，如图 14-12b 所示。通过计算获得在三维空间的取向分布函数，如图 14-12c 所示。由于 ODF 呈现三维空间形态，因此使用不方便，所以，一般固定一个间距（如 5°或者 10°等），将角度 φ_2 划分成多个截面，如图 14-12 所示，分别研究每个截面上的取向分布。

图 14-13 所示为镍材料的 ODF 取向分布（见插页）。以 5°为间隔，研究每个 φ_2 对应的极图。φ_1 和 Φ 的变化范围分别为 0 ~ 90°。颜色越红，表示取向程度越高。通过该图，根据坐标也就是 φ_1、Φ 和 φ_2 的取值，可直接读出晶体的取向欧拉角，十分方便。

ODF 实质上是对离散的三维取向数据分布的一种拟合。下面举例来说明这种数据处理的方法。以一维数据点为例，假设一条线段 AB 上不同的位置分布着离散的取向点，如图 14-14a 所示，把线段平均分成 13 份，每个点用一个单位柱体表示，那么点的数目就可以合并，并通过柱状体的高度来表示，如图 14-14b 所示。这样一来，通过柱状图的高度进行数学拟合，就可以得到拟合曲线，如图 14-14c 所示。

根据统计学方法，取向分布函数 ODF 或者 $f(g)$ 是概率密度函数，描述了在一个多晶体一个指定取向 g_0 下，对应一个空间取向变化 Δg，在 Δg 内给定一个距离，能够发现一个取向具有 g 的晶粒的可能性，或者说是在取向为 g_0 处具有 Δg 变化的材料所占体积分数，以上可以表达为

$$\frac{\Delta V_{(g_0+\Delta g)}}{V} = \oint_{g\in(g_0+\Delta g)} f(g)\,\mathrm{d}g \tag{14-10}$$

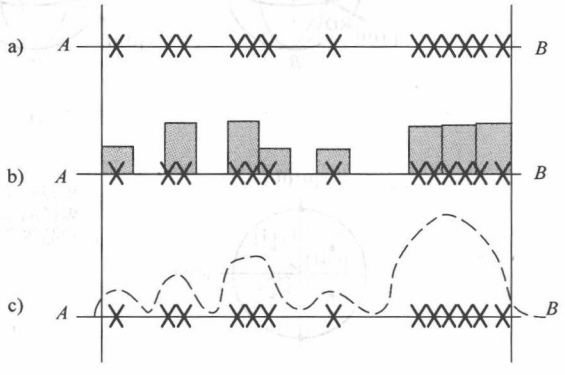


图 14-14 获取 ODF 函数的计算方法

$f(g)$ 需要满足以下等式

$$\oint f(g)\,\mathrm{d}g = 1 \tag{14-11}$$

前面提到了 ODF 的计算方法涉及级数展开，就是谐波函数的应用。这种方法是 Bunge 提出来的，具体表述如下：

ODF 可以展开成一系列的普通球面谐波函数，即

$$f(g) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\sum_{n=-l}^{l} C_l^{mn} T_l^{mn}(g) \tag{14-12}$$

式中，$T_l^{mn}(g)$ 是普通谐波函数，它可以通过下面的式子求解

$$T_l^{mn}(g(\varphi_1,\Phi,\varphi_2)) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi_2} P_l^{mn}(\Phi)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\varphi_1} \tag{14-13}$$

这里 $P_l^{mn}(g)$ 和勒让德函数有关

$$P_l^{mn}(\cos\Phi) = \frac{-1^{l-m}1^{n-m}}{2^l(l-m)!}\sqrt{\frac{(l-m)!(l+n)!}{(l+m)!(l-n)!}}(1-\Phi)^{\frac{-m-n}{2}}\frac{\mathrm{d}^{l-n}}{\mathrm{d}\Phi^{l-m}}[(1-\Phi)^{l-m}(1+\Phi)^{l+m}] \tag{14-14}$$

如果考虑到晶体的对称性，那么级数展开就会变得相对简单一些，则$f(g)$可以写为

$$f(g) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{M(l)} \sum_{v=0}^{N(l)} C_l^{mn} \dot{T}_l^{\mu v}(g) \tag{14-15}$$

接下来是对系数C的求解

$$C_i^{\mu v} = (2l+1) \frac{\sum_{i=1}^{N} V_i \dot{T}_l^{\mu v}(g_i)}{\sum_{i=1}^{N} V_i} \tag{14-16}$$

式中，N是晶粒的数目；V_i是单个晶粒的体积；g_i是该晶粒的取向。应用单晶取向测试法，上式可以进一步简化为

$$C_i^{\mu v} = \frac{(2l+1)}{N} \sum_{i=1}^{N} \dot{T}_l^{\mu v}(g_i) \tag{14-17}$$

为了计算上式，高斯分布函数被引入上式之中

$$C_i^{\mu v} = \frac{(2l+1)}{N} \sum_{i=1}^{N} K \dot{T}_l^{\mu v}(g_i) \tag{14-18}$$

式中，K是具有一定半高宽的高斯分布函数

$$K = \frac{\exp(-l^2\omega^2/4) - \exp(-(l+1^2)\omega^2/4)}{1-\exp(-\omega^2/4)} \tag{14-19}$$

根据上面的等式，最终可以求解$f(g)$。

第三节　电子背散射衍射技术硬件系统

一、硬件系统整体布局示意

EBSD分析系统如图14-15所示。整个系统由以下几部分构成：样品、电子束系统、样品台系统、SEM控制器、计算机系统、高灵敏度的CCD相机、图像处理器等。首先样品放置在经过70°倾转之后的样品台上，样品倾斜放置的目的是提高衍射强度。在计算机系统和SEM控制器的工作下，施加电子束，电子束与样品相互作用产生散射，其中一部分背散射电子入射到某些晶面，因满足布拉格条件而发生再次弹性相干散射即菊池衍射，出射到样品

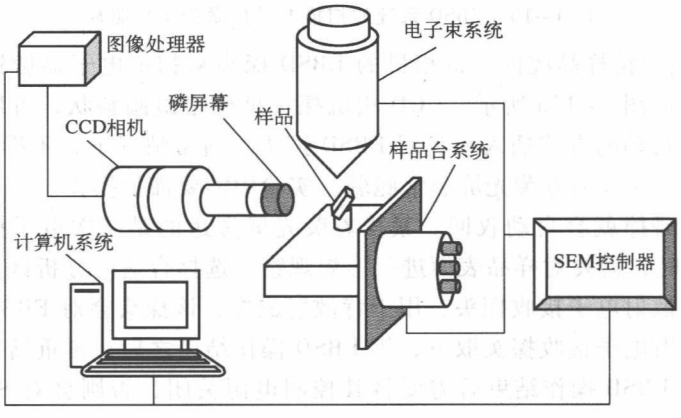


图14-15　EBSD分析系统示意图

表面外的背散射电子达到 CCD 相机前端的荧光屏上显像，形成背散射电子衍射花样，被 CCD 相机拍摄的衍射花样由数据采集系统扣除背底并经过 Hough 变换，自动识别进行标定，其过程简单叙述如下：计算机自动确定菊池带的位置、宽度、强度、带间夹角，和计算机中晶体学数据库中的标准值比较，从而确定晶体晶面指数和晶带轴等，进一步确定晶体的取向等。

二、硬件系统整体布局实物

图 14-16 为安装了 EBSD 系统的扫描电子显微镜实物照片。图 14-16a 所示为美国 FEI 公司 QUANTA 200 型场发射扫描电子显微镜，该扫描电子显微镜加速电压最高能达到 30kV。通常，和 SEM 形貌观察相比较，进行 EBSD 分析时需要较大的稳定电流。该扫描电子显微镜具有高的分辨率和强的电子束流，从而可以进行非常细小的微观尺度组织的衍射分析。主机部分主要包括 SEM 控制台、电子束系统、样品腔和计算机系统。该场发射扫描电子显微镜配备了 EBSD 系统，包括 CCD 相机及图像处理器，如图 14-16b、c、d 所示。CCD 相机位于电子束系统的侧位，呈现 10°左右的倾斜状态（图 14-16b）。图 14-16c 是图 14-16b 中 CCD 相机的放大照片。样品的倾转可以通过两种方法来实现：一是旋转可倾转样品台，如图 14-16b 所示；二是直接将样品固定在具有预制倾转的小样品台上，如图 14-17b 所示。

图 14-16　EBSD 系统的扫描电子显微镜实物照片

在 SEM 电子显微镜样品腔内，带相机的 EBSD 探头从扫描电子显微镜样品室的侧面与电子显微镜相连，如图 14-17a 所示。CCD 相机探头呈现略微倾斜状，可以通过外部的控制器，采用电机控制自动的方式插入和收回 EBSD 探头。通常情况下，不操作 EBSD 时，必须把 EBSD 探头收回。探头前方荧光屏非常脆弱，实验中需要谨慎操作。通常探头具有自我保护功能，一旦受到碰撞就会自动收回。紧挨着荧光屏旁边的是二次电子探头，用于形貌观察，在 EBSD 工作时，需要对样品表面进行形貌观察，选择合适的分析区域。电子束系统的最低端装有一个背散射电子接收探头，用于背散射成像，该探头会对 EBSD 信号接收产生影响，通常都将背散射电子接收探头取下，等 EBSD 操作结束之后，再重新安装背散射电子接收探头。此外，当 EBSD 操作结束后需要将其控制电源关闭，否则会对 SEM 图像调节有干扰作用。

预制倾转样品台呈现 70°的倾转，如图 14-17b 所示，将试样固定在预制倾转的样品台上

图 14-17　样品腔内 EBSD 系统的布置

即可实现样品的倾转。通常，样品倾转 45°以上就可以看到 EBSD 花样，但电子穿透深度随着倾转角的增大而减小。超过 80°后，基本上就不能实现了，此时花样发生畸变，难以标定。实验证明倾转 70°所得到的菊池带是相对最理想的。

第四节　电子背散射衍射技术原理及花样标定

一、电子背散射衍射技术原理

EBSD 是 20 世纪 80 年代发展起来的对金属材料块材进行显微组织分析和结晶学分析的新技术。显微组织结构分析包括材料内晶粒尺寸测定、晶粒形状及各种点、线、面缺陷分布、各个相的判定及每一种相的分布等。结晶学分析则是表征每一晶体内部的原子排列和运动方式，即晶体结构的对称性、晶粒取向分析等。

通常，电子背散射衍射系统配备在扫描电子显微镜中，样品表面与水平面呈 70°左右的倾斜角度。由电子光学系统产生的电子束入射到样品内。电子束入射到晶体内，会发生非弹性散射而向各个方向传播，散射的强度随着散射的角度增大而减小，若散射强度用箭头长度表示，整个散射区域呈现液滴状，如图 14-18 所示。其中有相当部分的电子因散射角大而逃出样品表面，这部分电子称为背散射电子。由于非弹性散射，使之在入射点附近发散，成为一点源。在表层几十纳米范围内，非弹性散射引起能量损失一般只有几十电子伏特，这与几万伏电子能量相比是一个小量。因此，电子的波长可以认为基本不变。这些被散射的电子在离开样品的过程中，存在有些散射方向的电子满足某个晶面（hkl）的衍射布拉格角，布拉格衍射定律为：$\lambda = 2d\sin\theta$，λ 为电子束波长，d 为面间距，2θ 为入射束与衍射束方向夹角，这些电子经过弹性散射产生更强的电子束，如图 14-18 所示。因为在三维空间下满足布拉格角的电子衍射出现在各个方向，组成一个衍射圆锥。

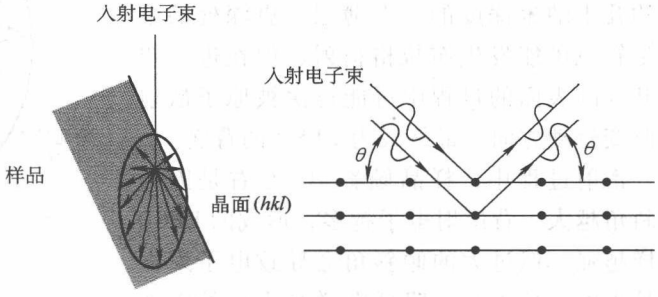


图 14-18　入射电子在材料表面发生衍射示意图

在电子衍射过程中，(hkl) 的另一侧同样满足布拉格衍射条件，因此也会发生布拉格衍射。因此，形成另外一个衍射圆锥，两个衍射圆锥呈对称状态，如图 14-19 所示。

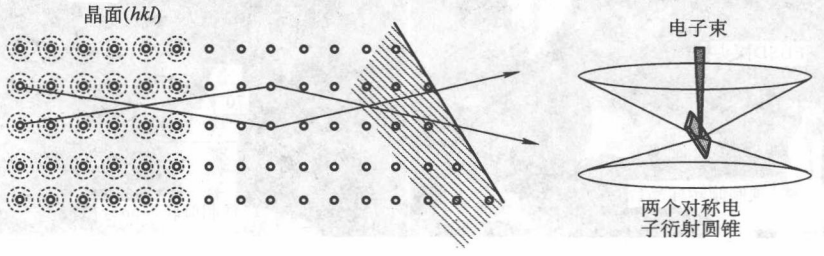


图 14-19 入射电子在晶面的两侧发生衍射示意图

当两个衍射圆锥延长到 CCD 相机前面的荧光屏，并与之相交，则会在磷屏幕上形成菊池带，如图 14-20 所示。该菊池带有一定宽度 w。衍射圆锥和荧光屏的交线也就是菊池带的边缘，实际上是一对双曲线，但是由于爱瓦尔德球半径很大，因此人们所看到的交线通常是一对平行线。衍射晶面迹线是指晶体中对应的衍射晶面的延长线和荧光屏相交的线。根据上面的衍射原理，显然衍射晶面迹线正是菊池带的中心线。多个晶面都发生衍射时，就会在荧光屏上形成一系列的菊池带。通过计算机系统自动标定，从而确定菊池带的晶面指数（和标准的菊池图比较）。

图 14-21 所示为经过计算机标定的 Al 的典型菊池带图谱。一幅 EBSD 花样往往包含多根菊池带。荧光屏接收到的 EBSD 花样经 CCD 数码相机数字化后，传送至计算机进行标定与计算。EBSD 花样信息来自于样品表面约几十纳米深度的一个薄层。更深处的电子尽管也可能发生布拉格衍射，但在进一步离开样品表面的过程中可能再次被原子散射而改变运动方向，最终成为 EBSD 的背底。

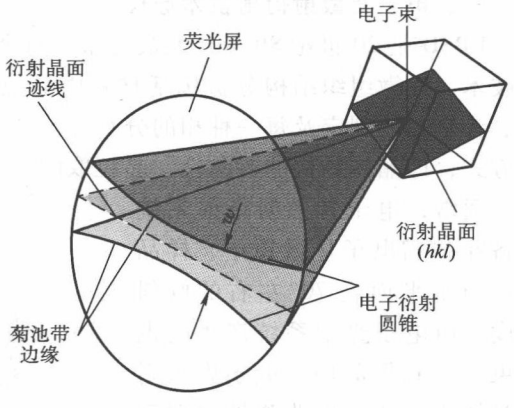


图 14-20 电子衍射圆锥及衍射晶面投影示意图

衍射过程中，样品倾斜 70°左右是因为倾斜角越大，背散射电子越多，形成的 EBSD 花样越强。但过大的倾斜角会导致电子束在样品表面定位不准，降低在样品表面的空间分辨率等负面效果，故现在的 EBSD 分析都将样品倾斜 70°左右。

从晶体学讲，电子背散射衍射花样包含以下几个和样品相关的信息：晶体对称性信息、晶体取向信息、晶体完整性信息和晶格常数信息。如图 14-21 所示，EBSD 花样上包含若干与不同晶面族对应的菊池带。只有结构因子不为零的晶面族才会发生布拉格衍射形成菊池带，而结构因子为零的晶面族由于衍射强度为零而不形成菊池带，不同的菊池带相交形成菊池极。由于菊池带与晶面族相对应，故菊池极相当于各相交菊池带所对应各晶面族的共有方向，即晶带轴方向。通常，菊池极具有旋转对称性。这种旋转对称性与晶体结构的对称性直接相关。

如前所述，每条菊池带的中心线相当于样品上受电子束照射处相应晶面扩展后与荧光屏

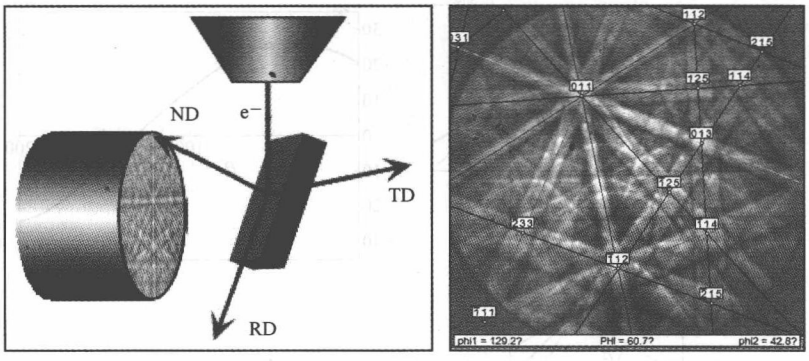


图 14-21　Al 的典型菊池带图谱

的交截线，每个菊池极相当于电子束照射处相应晶面延长后与荧光屏交截形成的，因此，EBSD 包含了样品的晶体学取向信息。在样品的安放、入射电子束位置、荧光屏三者的几何位置已知的情况下，可以采用单菊池极或三菊池极法计算出样品的晶体学取向。

晶格的完整性与 EBSD 花样质量有明显的关系。晶格完整时，形成的 EBSD 花样中菊池带边缘明锐，甚至可观察到高阶衍射；晶格经受严重变形导致晶格扭曲、畸变，存在大量位错等缺陷时，形成的菊池带边缘模糊、漫散。原因是因为菊池带由布拉格衍射形成，反映的是原子周期性排列信息，晶体越完整，布拉格衍射强度越高，形成的菊池带边缘越明锐。菊池带宽度 w 与相应晶面族晶面间距 d 的关系为

$$w = R\theta \tag{14-20}$$

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{14-21}$$

式中，R 为荧光屏上菊池带与样品上电子束入射点之间的距离；λ 为入射电子束的波长。

二、衍射花样标定原理

衍射花样标定的基本过程：EBSD 荧光屏接收到的菊池花样经 CCD 相机采集后传送至计算机，计算机将菊池花样进行 Hough 变换以探测各菊池带的位置，并计算菊池带间的夹角，然后与产生该菊池花样相的各晶面夹角理论值进行比较，从而对各菊池带和菊池极加以标定。

其中 Hough 变换是标定的关键。其原理如下：图像中的一点可以看做是无限条线在此点交叉，如图 14-22 所示直线 A、B、C。每一条线都可以通过 Hough 参数 ρ 和 θ 确定。其中 ρ 代表从原点到该线的垂直距离，θ 描述了该垂线 ρ 和横轴 x 的夹角。因此，图像中的点和 Hough 参数 ρ 和 θ 就可以联系起来，即：图像中的点对应一个坐标（x，y），通过该点有无限条线，从原点到无限条线中的每一条线都对应着唯一的一个垂线 ρ，以及垂线 ρ 和横轴 x 的夹角 θ，即有下列表达式

$$\rho = x\cos\theta + y\sin\theta \tag{14-22}$$

这样一来，通过该点的所有交线都可以表示在一个 Hough 变换后的 Hough 空间，具有正弦曲线特征。

考虑一条线上不同的四个点，分别是 A、B、C、D，如图 14-23a 所示。线上的每一个点都对应着一条 Hough 变换正弦曲线，如图 14-23b 所示，那么 4 个点对应 4 条 Hough 正弦曲线。同时，由于这条直线穿过 4 个点，那么对于每个点来说这条直线都对应了同样的一个 ρ

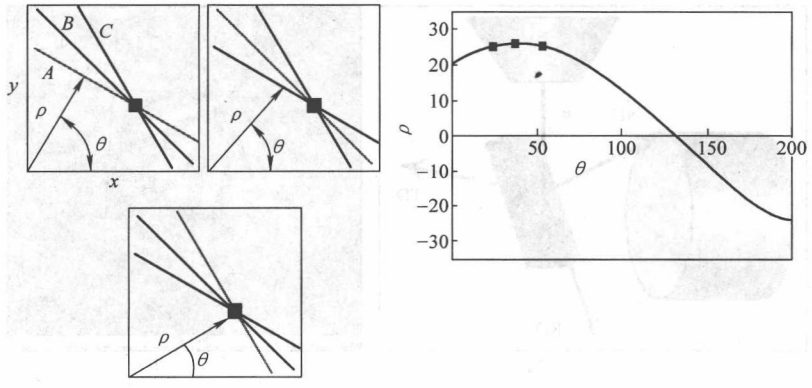


图 14-22 Hough 变换原理中的参数表达

和 θ，也就是说经过 Hough 变换后的 4 条 Hough 正弦曲线都会相交于一点。显然这样一来，图像空间的一条线就转化成 Hough 空间的一个点。

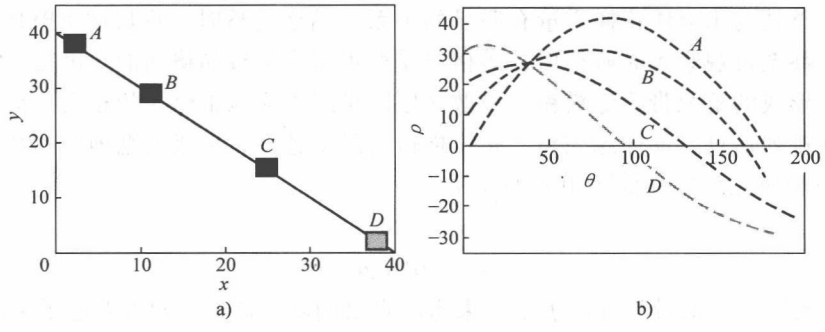


图 14-23 Hough 变换原理中线与点的转换

图 14-24 所示为 Hough 变换模拟示意图。菊池带经过 Hough 变换后形成类似蝴蝶结的一个点。Hough 变换的基本原理在于利用点与线的对偶性，将原始图像空间给定的曲线通过曲线表达形式变为参数空间的一个点。这样就把原始图像中给定曲线的检测问题转化为寻找参数空间中的峰值问题，也即把检测整体特性转化为检测局部特性，如直线、椭圆、圆、弧线等。

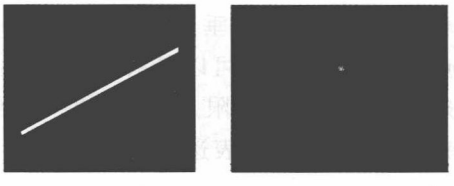
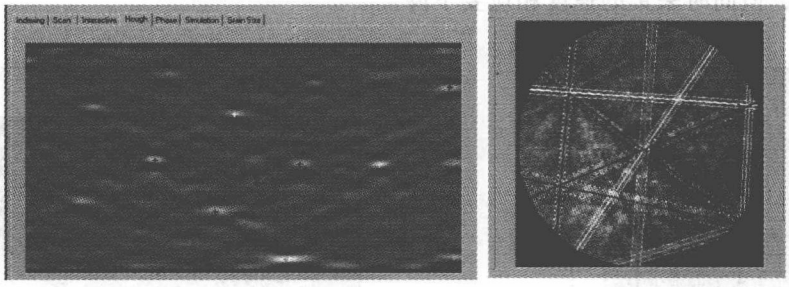


图 14-24 Hough 变换模拟示意图

图 14-25 所示为 EDAX-TSL 数据获取的软件自动标定取向时产生的 Hough 变换图像，选择 Hough 变换 Classic 模式。图 14-25a 内的每个点对应菊池花样中的一个带。图像空间中在同一个圆、直线、椭圆上的每一个点，都对应了参数空间中的一个图形，在图像空间中这些点都满足它们的方程这一个条件，所以这些点，每个投影后得到的图像都会经过这个参数空间中的点。也就是在参数空间中它们会相交于一点。所以，当参数空间中的这个相交点越大，那么说明原图像空间中满足这个参数的图形越饱满，越可能是要检测的目标。Hough 变换能够查找任意的曲线，只要给定它的方程。Hough 变换在检验已知形状的目标方面具有受曲线间断影响小和

不受图形旋转的影响的优点，即使目标有稍许缺损或污染也能被正确识别。



a)　　b)

图14-25　EDAX-TSL数据获取的软件自动标定取向时产生的Hough变换图像

第五节　电子背散射衍射技术成像及分析

首先，起动SEM电子显微镜、EBSD控制计算机、EBSD图像处理器，送入EBSD探头，装入样品，把样品置于70°倾转的样品台上，使样品坐标系和电子显微镜坐标系重合。注意轧向和横向的区分与放置。

一、相机操作

打开OIM Data Collection，首先开启相机控制窗口，如图14-26所示。在Camera窗口能够直接观察到试样表面是否有菊池花样以及花样的清晰程度。Camera窗口下方的Presets选项设有A、B、C、D四种选择，这是扫描速度挡位的设定，扫描速度依次降低。通常选择B项，只有在对图像要求非常高，或者试样衍射强度不好的情况下才选择A项。如果需要快速扫描或者试样衍射强度好，C项和D项也是可以选取的。在这里调节相机增益（Gain）、曝光时间（Exposure）、分辨率（Binning）、背底衬度（Black）等。

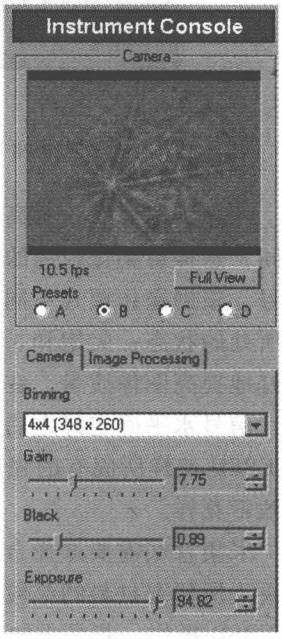


图14-26　相机控制窗口

通常情况下调高增益、增加曝光时间可以提高菊池带的清晰度。但首选增加曝光时间，这样可以更好地提高图像质量，在此基础上再考虑调高增益。此外提高SEM电压及增大电子束spots及增大光阑孔径都可以提高菊池带的强度。另外材料的性质及样品在样品室的位置等也会影响菊池带的强度。因背散射信号数目随着原子序数的增加而增强，高原子序数的样品的电子穿透区小，背散射信号强，花样清晰度更高。样品到侧面EBSD探头的距离、倾转的角度以及工作距离都对花样清晰度有影响。

接着选择EBSD的图像分辨率，也就是Binning级别，包括以下几种，如图14-27所示。例如：4×4表示一次采集的区域为16个像素点。显然Binning越大，一次采集的像素点越多，分辨率下降，相应的采集速度增大。8×8一般用于面分布（Mapping），10×10用于最高速度。4×4有时用于同时采集EBSD-EDS面分布。1×1和2×2一般用于相鉴定（Phase

ID)。图 14-28 所示为不同 Binning 级别时图像的清晰度。Binning 级别越小，所对应的菊池带花样越清晰，但同时采集的速度相应要下降。

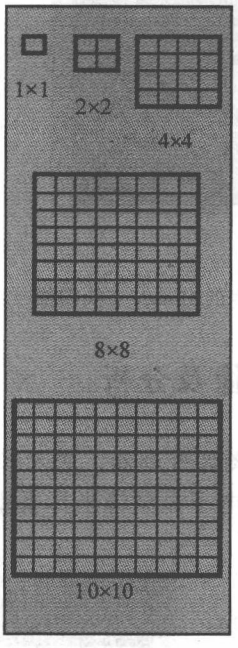


图 14-27 Binning 的含义

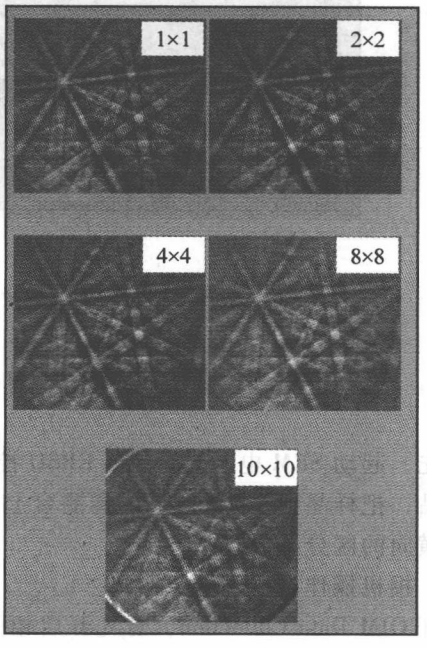


图 14-28 不同 Binning 级别时图像的清晰度

考虑到图像质量的高低和扫描时间的长短，常采用 4 ×4 Binning 级别，调节适当的曝光时间，这样得到比较高的分辨率，来分析复杂材料。正确的信号水平应该产生刚接近饱和的信号。根据操作模式不同，用增益或曝光时间来调节信号水平。图 14-29 所示为各种信号水平所处的状态：欠饱和、最佳和过饱和。通常情况下，仍然是首选增加曝光时间，这样可以更好地提高图像质量，在此基础上再考虑改变增益。

信号水平确定好之后进行背底扣除。背底扣除可改善总体的 EBSD 花样，提高衬度，平滑 EBSD 花样所固有的强度梯度，有助于改善条带的测定。图 14-30 所示为背底扣除前后的菊池带花样。

采集背底前要选择合适的 SEM 放大倍数，要观察到足够数目的晶粒。所选的放大倍数取决于所研究材料的晶粒大小。如果做过 SEM 或者晶相观察而已知晶粒尺寸大小，则有利于 EBSD 操作；若是未知状态，可以通过 EBSD 的晶粒尺寸分析预先判断，从而确定扫描区域大小。

二、菊池带采集

在选定 SEM 放大倍数之后，在 TSL 软件首页出现 EBSD 交互界面，如图 14-31 所示，主要包括确定工作距离、基本操作选项以及结果显示区域。通常工作距离在 10 ~ 25cm 之间，一般在 15cm 左右成像质量较高。基本操作选项包括扫描区域采集、花样预览、晶粒尺寸确定、Hough 变换、物相选取、花样标定以及花样采集等操作。

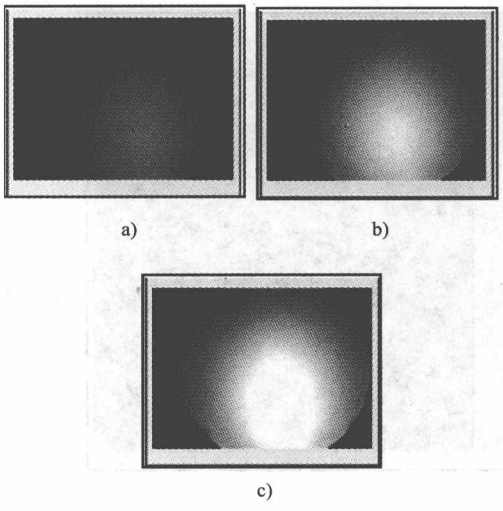


图 14-29　各种信号水平所处的状态
a）欠饱和　b）最佳　c）过饱和

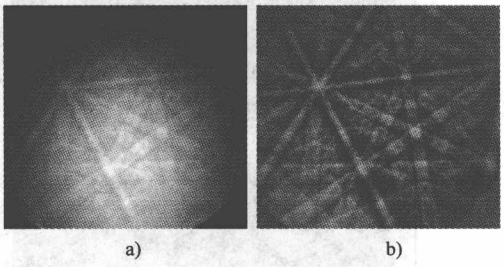


图 14-30　背底扣除前后的菊池带花样
a）背底扣除前　b）背底扣除后

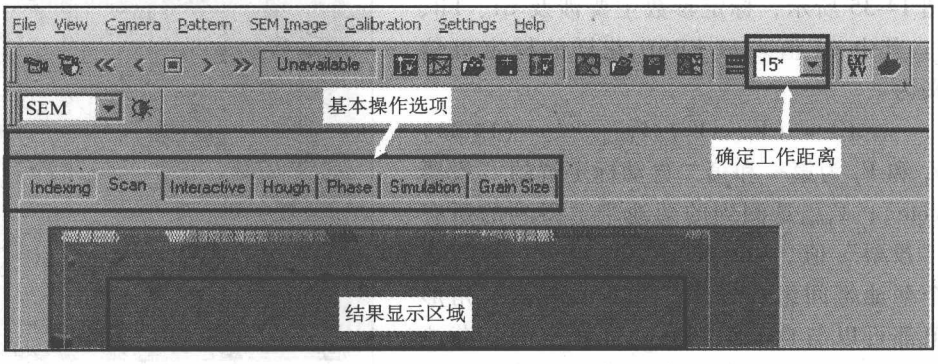


图 14-31　EBSD 图像采集软件交互界面

在图 14-32 左图中，首先在交互（Interactive）页面采集（Capture）一幅 SEM 图像。选定感兴趣的区域，通常可以预览花样，从而得到最好的观察效果。检查在该区域内的所测试位置均可产生 EBSD 花样。图 14-32 中右图为相应点 Ni 的菊池花样。

选择 Grain Size 页面来测量晶粒大小，如图 14-33 所示。在 Grain size 页面，用一定的步长，通常采用较小步长先预判，扫描一系列线扫描。Grain Size 页面通过对取向变化的测量来计算线性截点晶粒大小，测量并显示在 x 和 y 两个方向上的平均晶粒大小。这里，Ni 的平均晶粒大小约为 20μm。估算了晶粒大小之后，就可以选择步长（Step Size）。通常，晶粒大小除以 10 给出的步长大小较为合适。步长的选择对扫描分辨率有明显的影响，显然步长越大所得到的图像越差。

收集花样之后就可以进行花样标定。首先进行标定相的选择，如图 14-34 所示，选择 Phase 选项，找到需要的材料数据库，如前面的镍。在元素菜单里面选择相应的元素，之后选择镍对应的数据库，数据库里面有镍的相关晶体学信息。

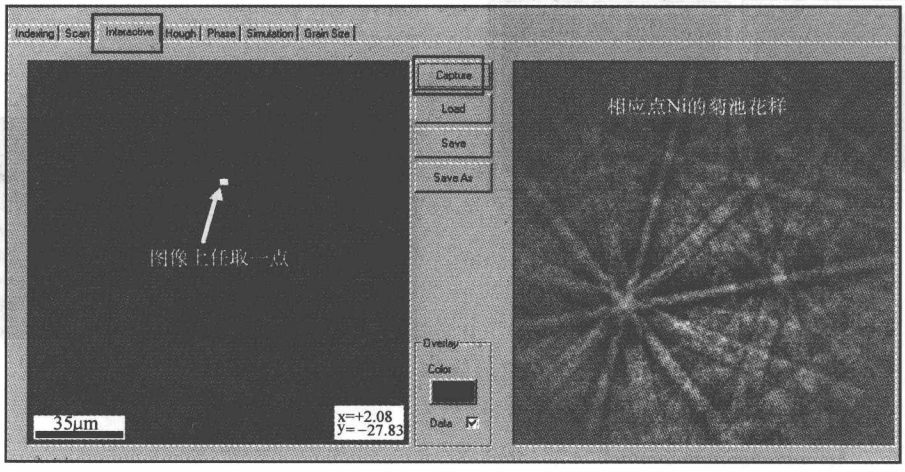


图 14-32 Interactive 页面及花样预览

选定相之后，选择 Indexing 选项，对菊池带进行花样标定。图 14-35 为 Ni 的菊池花样标定结果。如图 14-35 所示，标定参数主要涉及 CI、Fit、Votes 等。其中 CI 值表示 EBSD 花样的标定可信度，定义为

$$CI = (V_1 - V_2)/V_{Ideal} \qquad (14\text{-}23)$$

式中，V_1 和 V_2 为第一和第二自动标定解的“投票数”（Vote）；V_{Ideal} 是测到的菊池带上得到的所有可能的“投票”值。Vote 的计算原理为：菊池花样中各个菊池带间组成许多三角形，每个三角形的角度值都可以与自动识别并反计算出的各菊池带间夹角值比较，从而出现许多种可能性及投票结果。标定菊池带时可能有几组满足要求即角关系的解，根据计算结果偏差进行大小排序。CI 值越高，表面菊池带质量越高，花样越清晰。CI 值在 0 ~ 1 的范围内。当然，特殊情况有时会出现 $V_1 = V_2$，那么 CI = 0，但此时并不意味着花样质量差。

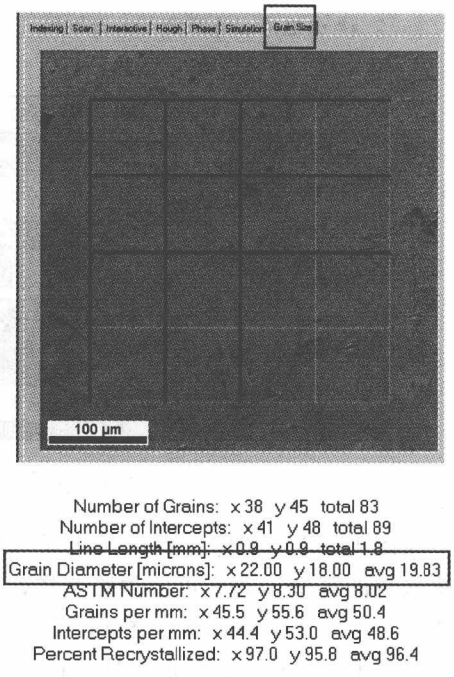


图 14-33 晶粒尺寸测试

Fit 表示平均角偏差。首先如图 14-35 所示，线段 $A'B'$ 为真实的菊池带的中心线，线段 AB 为计算机计算标定的菊池线，与真实采集的菊池带 $A'B'$ 会有一定角度偏差，很难完全重合。因此对所有菊池带偏差进行平均就可以获得 Fit 的值。因此可以说 Fit 具有角分辨率概念，该值越小，越有利于菊池带的标定。

在 Scan 扫描选项，如图 14-36 所示，定义扫描区域，按住鼠标左键定义一个角的位置。移动鼠标，扩大所选择的区域。例如，前面的镍，晶粒尺寸在 20μm 左右，确定扫描区域的宽度（x）和长度（y），扫描宽度和长度都是晶粒尺寸的 20 倍左右，甚至更大。对于步长，

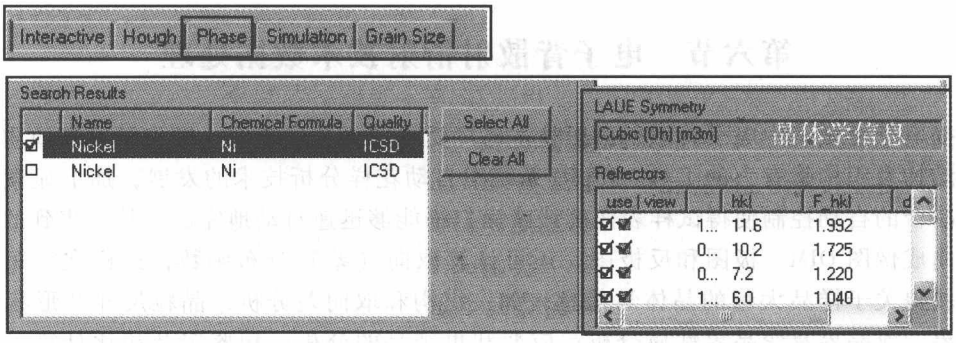


图 14-34　Ni 的数据库

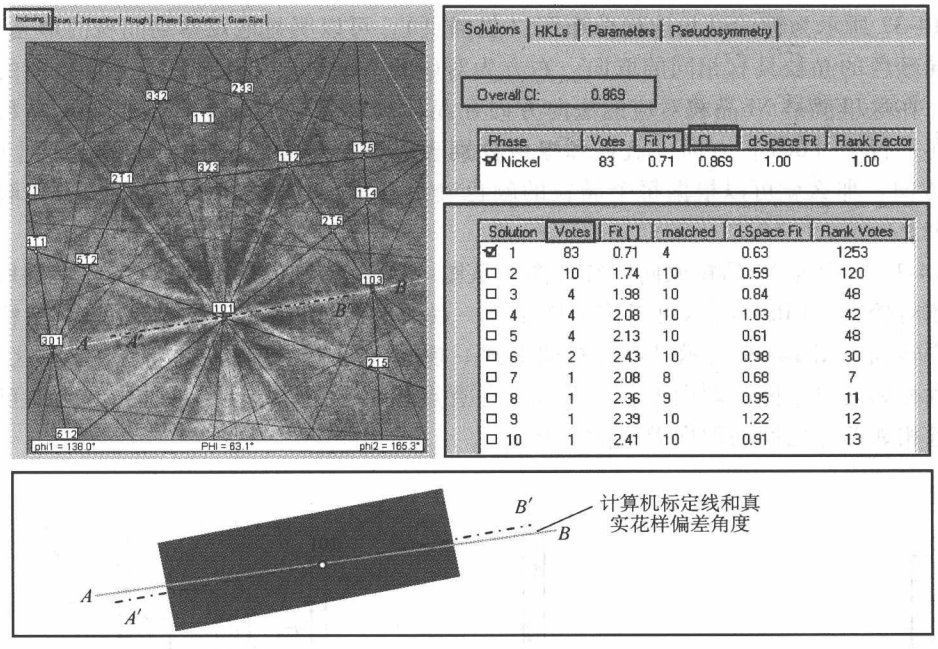


图 14-35　Ni 的菊池花样标定结果

通常选择晶粒尺寸的 1/10，这里为 2μm，扫描区域为 360μm × 360μm。

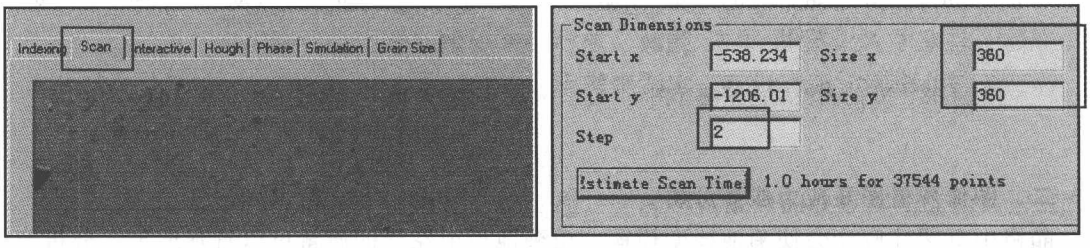


图 14-36　Ni 的扫描面积及步长确定

第六节 电子背散射衍射技术数据处理

扫描电子显微镜中电子背散射衍射技术已广泛地成为金属学家、陶瓷学家和地质学家分析显微结构及织构强有力的工具。EBSD 系统中自动花样分析技术的发展，加上显微镜电子束和样品台的自动控制使得试样表面的线或面扫描能够迅速自动地完成，从采集到的数据可绘制取向成像图 OIM、极图和反极图，还可计算取向（差）分布函数，这样在很短的时间内就能获得关于样品大量的晶体学信息，如：织构和取向差分析；晶粒尺寸及形状分布分析；晶界、亚晶界及孪晶界性质分析；应变和再结晶的分析；相鉴定及相比计算等。由于 EBSD 包含这些信息，因此应用于很多材料的结构分析。

一、晶粒取向分布及取向差

图 14-37 所示为镍的晶粒取向分布图（见插页），可以明显地观察到晶粒的形态和尺寸，图中相同颜色的晶粒具有相同的取向。右方为对应的 ND 方向反极图，关于反极图的定义前已叙述，在这里就是 Ni 晶粒对应的法向方向在晶体坐标系中的分布，红色表示晶粒对应的法向方向平行于［001］方向，蓝色和绿色分别表示晶粒对应的法向方向平行于［111］和［101］方向。那么就可以根据每个晶粒的颜色确定其取向，将微观的组织结构和取向特征对应起来。

图 14-38 所示为 Ni 晶粒取向差统计图。从图中可见，小于 3°及等于 60°左右的取向差所占份额相对较大。EBSD 技术可以测定样品每一点的取向，也可以测出晶界两侧晶粒间的取向差和旋转轴。图 14-39 所示是在晶粒图上画一条线（图 14-37 中白线所示），在这条线上，研究任意相邻两点之间的取向差，以及线上任意点相对于原点之间的取向差。由图可见，在晶界附近相邻两点之间的取向差显然非常大。

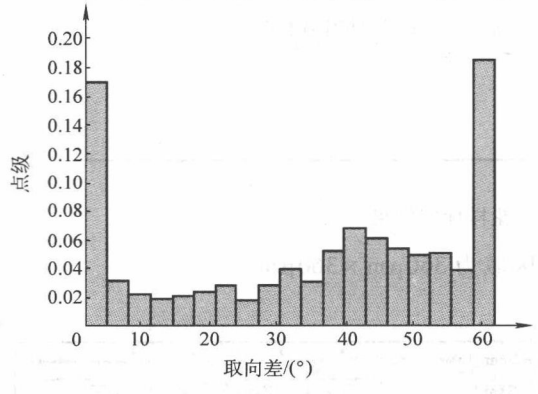


图 14-38 Ni 的晶粒取向差统计图

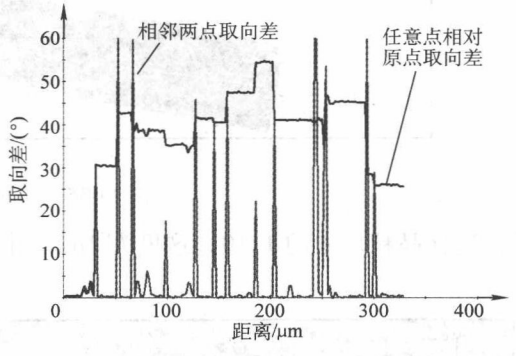


图 14-39 一条线上相邻两点的取向差以及线上任意点相对于原点的取向差

二、图像质量图及应力应变分析

晶格中有塑性应变会使菊池线变模糊，由菊池衍射花样的质量可以直观地定性分析超合金及铝合金中的应变、半导体中离子注入损伤、从部分再结晶组织中识别无应变晶粒等。应力和应变造成晶体畸变，一方面可导致菊池衍射花样带宽的改变；另一方面由于畸变晶体的

衍射强度降低，使得菊池花样带的锐化程度降低。由于应变引起的带宽变化量极其微小，并且应变菊池带的边缘与背底衬度十分接近，很难直接测量出来。因此，可利用菊池花样的质量参数（IQ）来评价微区应力的分布。通常 IQ 值是用于快速标定菊池花样，它由 EBSD 花样中几条菊池带的衍射强度之和求出。此外，IQ 值又与晶体学取向、晶粒尺寸及样品表面状态密切相关。在单晶材料系统中，较大的应力和应变梯度是影响 IQ 变化的主要因素。此外，应力和应变还会引起晶格转动和晶格错配增加。因此，可以将 IQ 值、晶格局部转动量和错配度作为应力敏感参数。

EBSD 衍射菊池花样的质量或者清晰度与材料本身有关，包括材料的种类、表面质量及性质、应力状态等。影响花样质量的因素很多，从材料科学的角度来讲，只有完美的晶体结构才能产生非常好的衍射花样，也就是任何影响晶体结构的因素，都会或多或少地影响花样的质量，例如晶格扭曲，就会导致较差的衍射花样。正是因为这种原因，IQ 参数可以用来定性地描述表面应变。但是它很难区分晶粒与晶粒之间细小的应变差。IQ 是靠 Hough 变换后测出的峰的加和来定义的。

在 EBSD 中，每一张衍射花样根据其明锐程度用一花样质量数值来表示，且可用于作图。明亮的点对应高花样质量，暗的点对应低花样质量。低花样质量意味着晶格不完整，存在大量位错等缺陷。花样质量图法适合于单个晶粒内应变分布的测量，不适合于具有不同晶体取向的各个晶粒或不同相之间应变分布的测定，因为即使不存在应变，不同晶体取向的晶粒或不同相均具有不同的花样质量数值。图 14-40 所示为 EBSD 采集的 IQ 图像，从单个晶粒内部来看，呈现不同程度衬度。图 14-41 为具有丝织构变形 Al 的 IQ 图，在变形程度大的丝织构区域，衬度相对较暗，花样清晰度较弱，其他区域衬度相对较浅。前面阐述了变形不同导致花样质量不一样，不同的相也可能产生不同清晰度的花样。图 14-42 所示为 β-Ti 和 α-Ti 双相材料的 IQ 图，图中深灰色为 β-Ti，浅色为 α-Ti。β-Ti 和 α-Ti 的衬度相差较大。

图 14-40　EBSD 采集的 IQ 图像（晶粒内部应变成像）

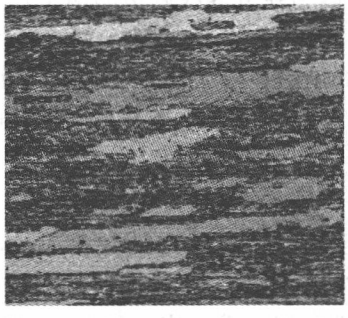


图 14-41　具有丝织构变形 Al 的 IQ 图

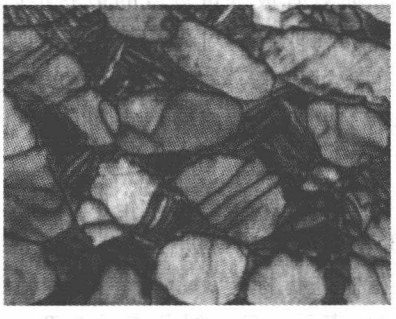


图 14-42　β-Ti 和 α-Ti 双相材料的 IQ 图

三、晶粒形貌图及尺寸分析

传统的晶粒尺寸测量是用显微镜成像方法，但是并不是所有晶界都能用腐蚀方法显露出

来，如低角界、孪晶界等就很难显示。按定义，一个晶粒相对于样品表面只有单一的结晶学取向，这就使 EBSD 成为理想的晶粒尺寸测量工具，最简单的办法是对样品表面进行线扫描。EBSD 是材料分析中的一个强有力的手段，它可以快速准确地测出单个晶体的取向，精度优于 1°，最大优点是在要求分析的任一“点”上将显微组织和结晶学联系起来表征。目前 EBSD 的分辨率能够达到纳米级，可以研究纳米材料及重变形材料。

图 14-43 所示为镍的晶粒扫描图像（见插页）。描述晶粒尺寸的方法有两种：一是用面积来计算，首先确定晶粒含有多少个测量点，根据测量点的形状（也就是扫描栅格的形状，可以是圆形，也可以是正四方形或者正六方形）及步长即可确定晶粒的面积；二是用直径来描述晶粒尺寸，通常情况下晶粒的形状为圆形或接近圆形及正方。图 14-44 所示为镍的不同晶粒尺寸所占面积分数。晶粒尺寸为 40μm 的晶粒所占面积分数最大，达到 20% 左右。

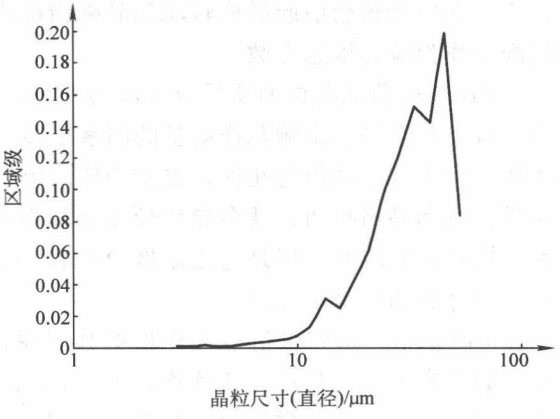


图 14-44 镍的不同晶粒尺寸所占面积分数

四、晶界类型分析

在测定各晶粒晶体学取向的情况下，可以方便地计算出晶粒间错配角，区分大角度晶界、小角度晶界、亚晶界等，并能根据重合位置点阵模型研究晶界是否为共格晶界。如：Σ3、Σ9、Σ27 等重合位置点阵晶界一般为孪晶界。此外，可以研究各种错配角所占比例。用 EBSD 可以直接获得相邻晶体之间的取向差。测得晶界两边的取向，则能研究晶界或相界。界面研究是 EBSD 应用的一项内容，由取向数据结合显微组织原位观察，研究腐蚀、裂纹、断裂、原子迁移、偏析、沉淀、孪生和再结晶等。

传统的金相晶界为一条线分开两个晶粒。一般来说，在 OIM 中，晶界指的是一条线分开两个扫描测量点。为了完整地描述晶界需要 5 个参数，其中两个参数描述正常边界的晶面取向，其他三个参数描述取向差。边界面无法从 OIM 数据还原。由于 OIM 数据收集在一个平面上，而只有极微量宽度的边界难以观察到。然而，因为在分界线两边的两个点的取向方向是已知的，取向差可以计算出来。如图 14-45 所示（见插页），晶粒之间的取向差可以用不同颜色表示出来，如 2°～5°用红色线条表示、5°～15°用绿色线条表示、15°～180°用蓝色线条表示。这里角度值根据需要可以自行设定。各种角度晶界所占份数及长度等可以计算出来，如图 14-45 所示。

五、物相鉴别与鉴定及相取向关系

EBSD 可以对材料进行相鉴别。通过已知的相的种类，选择其相应的数据库，可以经过采集的花样进行标定，从而鉴别物相。图 14-46 所示为 α-Ti 和 β-Ti 的显微结构图（见插页）。红色表示 α-Ti，绿色表示 β-Ti。两相各占面积份数可以计算出来，如图 14-46 所示。

物相鉴定就更为复杂，EBSD 用于物相鉴定是 CCD 相机快速发展后才实现的。物相鉴定要求相机具有足够多的灰度级数和足够高的空间分辨率，以便能探测到强度很弱的菊池线。用 EBSD 鉴定物相过程中需要借助能谱 EDS 的分析结果。通常用 EDS 能谱首先能够检测物

相的元素组成，然后采集该相的菊池花样。用这些元素可能形成的所有物相对菊池花样进行标定，只有完全与花样相吻合的物相才是所鉴定的物相。

EBSD 的物相鉴定原理不同于 TEM 和 X-ray 衍射进行物相鉴定。TEM 是根据晶面间距及晶面夹角来鉴定物相，X-ray 是根据晶面间距和各晶面相对衍射强度来鉴定物相。由于 X-ray 能准确测定晶面间距，故 X-ray 进行物相鉴定不需要先知道物相成分。EBSD 主要是根据晶面间的夹角来鉴定物相。EBSD 和 TEM 在测定晶面间距方面误差较大，必须先测定出待鉴定相成分以缩小候选范围。尽管如此，三种衍射手段关于某一晶面是否发生衍射的条件方面是相同的，即该晶面的结构因子必须不为零。

用 EBSD 鉴定相结构对化学成分相近的矿物及某些元素的氧化物、碳化物、氮化物的区分特别有用。如 M_3C 和 M_7C_3（M 为 Cr、Fe、Mn 等），在 SEM 中用能谱、波谱进行成分分析是很难区分它们的，但是两种碳化物中一种是六方对称性，另一种是斜方对称性，因而 EBSD 很容易区分它们。再如赤铁矿（Fe_2O_3）、磁铁矿（Fe_2O_4）和方铁石（FeO）用 EBSD 来区分也是容易的。

用 EBSD 同时测定两个相的晶体学取向时，可以确定两个相之间的晶体学关系。为了确定两相间的晶体学关系，一般需要测定几十处以上两相各自的晶体学取向，并将所有测定结果同时投影在同一极射赤面投影图上进行统计，才能确立两相间的晶体学关系。与透射电子显微镜和 X-ray 相比，采用 EBSD 测定两相间晶体学取向关系具有显著的优越性。用于 EBSD 测试的样品表面平整、均匀，可以方便地找到几十个以上两相共存的位置。同时晶粒取向可以用软件自动计算。而透射电子显微镜由于样品薄区小的关系，难于在同一样品上找到几十个以上两相共存位置。另外，其晶粒取向需手动计算。X-ray 一般由于没有成像装置，难于准确将 X-ray 定位在所测定的位置上，当相尺寸细小时，采用 X-ray 难于确定相间晶体学关系。另外，当第二相与基体间的惯习面、孪生面、滑移面等在样品表面留下迹线，尤其在两个以上晶粒表面留下迹线时，可以采用 EBSD 确定这些面的晶体学指数。

六、织构分析

EBSD 技术在织构分析方面有明显的优势。因为，EBSD 技术不仅能测定各种取向的晶粒在样品中所占的比例，而且还能确定各种取向在显微组织结构中的分布。许多材料在诸如热处理或塑性变形等加工后，晶粒的取向并非随机混乱分布，常常是选择取向，即织构。显微组织结构中晶粒的择优取向，将导致材料的力学性能和物理性能出现各向异性，例如弹性模量“弹性各向异性”，磁性能“磁晶各向异性”，强度（硬度）和塑性“力性各向异性”等，因此研究材料织构对于分析材料的各向异性，进而对材料的应用具有重要的意义。

EBSD 测定的织构可以用多种形式表达出来，如极图、反极图、ODF 等。同 X-ray 衍射测织构相比，EBSD 具有能测微区织构、选区织构并将晶粒形貌与晶粒取向直接对应起来的优点。另外，X 射线测织构是通过测定衍射强度后，反推出晶粒取向情况，计算精确度受选用的计算模型、各种参数设置的影响，一般测出的织构与实际情况偏差 15% 以上。而 EBSD 通过测定各晶粒的绝对取向后，进行统计来测定织构，可以认为 EBSD 是目前测定织构最准确的手段。当然与 X-ray 比，EBSD 存在制样麻烦等缺点。

图 14-47 所示是变形铝晶粒取向成像图（见插页），可以清晰地显示晶粒的形状和大小，图中相同颜色的晶粒具有相同的取向。取向衬度图虽然可直接地观察晶粒的取向特征，但还不能揭示取向分布规律，需要将所有的晶粒取向表示在极图、反极图以及 ODF 图中，全面

地反映实际的取向分布情况。

图 14-48 所示为变形铝晶粒 {001} 极图（见插页），显示变形铝在 [001] 晶向具有明显的取向。在 EBSD 分析软件界面上，将鼠标放置取向程度最高的位置，软件自动识别所在点的位置。不过这个点的坐标通常是互质数，要注意这个点的坐标是指样品坐标系的坐标。图 14-49 所示为变形铝晶粒的 ND 反极图（见插页），鼠标放在取向程度最高的位置，软件自动显示此处的晶体学坐标，图中所示为 [112] 取向，该方向和样品坐标系的法向方向平行。

图 14-50 所示为变形铝晶粒 ODF 取向图（见插页）。根据图像很容易读出 Ni 的欧拉角在欧拉空间的分布，从而准确确定晶体取向。用 EBSD 研究材料的择优取向，不仅能够测得样品中每一种取向分量所占的比例，还能测出每一取向分量在显微组织中的分布，这是研究织构的全新方法。这就可能做到使取向分量的分布与相应的材料性能改变联系起来。EBSD 最常用的是测加工产品的局域取向分布，分析局域取向的密度和相应的性能改变，例如，BCC 金属板材的可成形性分析发现，只要 {111} 面平行板面，则板材有良好的深加工性能，可避免深冲制耳问题。另外还可利用 EBSD 的取向测量获取第二相与基体的位向关系，研究疲劳机理、刻面和晶间裂纹、单晶完整性、断面晶体学、高温超导体中氧扩散和晶体方向和形变等。

七、晶格常数确定

通过测量菊池带宽度，可以计算出相应晶面族的晶面间距。需要指出的是，每条菊池带的边缘相当于两根双曲线，因此在菊池带不同位置测得的宽度值不同。一般应测菊池带上最窄处的宽度值来计算晶面间距。由于测量过程中存在误差，用 EBSD 测晶面间距误差一般达 1.5% 左右。故 EBSD 并不是测量晶格常数的专门方法。

习　题

1. 晶体取向的数字表示方法都有哪些？晶体取向的指数法如何和欧拉空间法换算？
2. 晶体取向的图形表示方法都有哪些？其形成原理是什么？
3. 说明背散射电子衍射菊池带的形成原理、背散射电子衍射分析的特点及优势。
4. 说明背散射电子衍射菊池带的标定原理。
5. 说明背散射电子衍射技术在材料研究中的应用。

第十五章　电子探针显微分析

电子探针的功能主要是进行微区成分分析。它是在电子光学和X射线光谱学原理的基础上发展起来的一种高效率分析仪器。其原理是用细聚焦电子束入射样品表面，激发出样品元素的特征X射线，分析特征X射线的波长(或特征能量)即可知道样品中所含元素的种类(定性分析)，分析X射线的强度，则可知道样品中对应元素含量的多少(定量分析)。电子探针仪镜筒部分的构造大体上和扫描电子显微镜相同，只是在检测器部分使用的是X射线谱仪，专门用来检测X射线的特征波长或特征能量，以此来对微区的化学成分进行分析。因此，除专门的电子探针仪外，有相当一部分电子探针仪是作为附件安装在扫描电镜或透射电镜上，以满足微区组织形貌、晶体结构及化学成分三位一体同位分析的需要。

第一节　电子探针仪的结构与工作原理

图15-1为电子探针仪的结构示意图。由图可知，电子探针的镜筒及样品室和扫描电镜并无本质上的差别，因此要使一台仪器兼有形貌分析和成分分析两个方面的功能，往往把扫描电子显微镜和电子探针组合在一起。

电子探针的信号检测系统是X射线谱仪，用来测定特征波长的谱仪叫做波长分散谱仪(WDS)或波谱仪。用来测定X射线特征能量的谱仪叫做能量分散谱仪(EDS)或能谱仪。

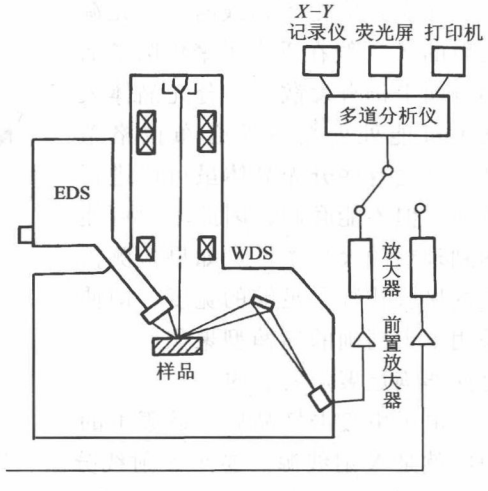


图15-1　电子探针仪的结构示意图

一、波长分散谱仪(波谱仪WDS)

(一) 工作原理

在电子探针中，X射线是由样品表面以下一个微米乃至纳米数量级的作用体积内激发出来的。如果这个体积中含有多种元素，则可以激发出各个相应元素的特征波长X射线。若在样品上方水平放置一块具有适当晶面间距d的晶体，入射X射线的波长、入射角和晶面间距三者符合布拉格方程$2d\sin\theta = \lambda$时，这个特征波长的X射线就会发生强烈衍射，见图15-2。因为在作用体积中发出的X射线具有多种特征波长，且它们都以点光源的形式向四周发射，因此对一个特征波长的X射线来说，只有从某些特定的入射方向进入晶体时，才能得到较强的衍射束。图15-2示出不同波长的X射线以不同的入射方向入射时产生各自衍射束的情况。若面向衍射束安置一个接收器，便可记录下不同波长的X射线。图中右方的平面晶体称为分光晶体，它可以使样品作用体积内不同波长的X射线分散并展示出来。

虽然平面单晶体可以把各种不同波长的X射线分散展开，但就收集单波长X射线的效

率来看是非常低的。因此这种检测 X 射线的方法必须改进。

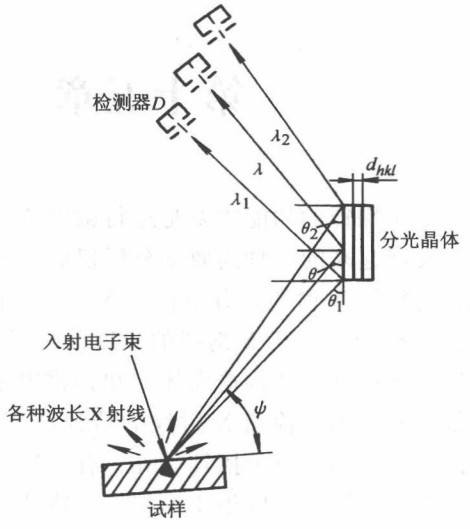


图 15-2 分光晶体

如果把分光晶体作适当的弹性弯曲，并使射线源、弯曲晶体表面和检测器窗口位于同一个圆周上，这样就可以达到把衍射束聚焦的目的。此时，整个分光晶体只收集一种波长的 X 射线，使这种单色 X 射线的衍射强度大大提高。图 15-3 是两种 X 射线聚焦的方法。第一种方法称为约翰(Johann)型聚焦法(图 15-3a)，虚线圆称为罗兰(Rowland)圆或聚焦圆。把单晶体弯曲使它衍射晶面的曲率半径等于聚焦圆半径的两倍，即 $2R$。当某一波长的 X 射线自点光源 S 处发出时，晶体内表面任意点 A、B、C 上接收到的 X 射线相对于点光源来说，入射角都相等，由此，A、B、C 各点的衍射线都能在 D 点附近聚焦。从图中可以看出，因 A、B、C 三点的衍射线并不恰在一点，故这是一种近似的聚焦方式。另一种改进的聚焦方式叫做约翰逊(Johansson)型聚焦法。这种方法是把衍射晶面曲率半径弯成 R 的晶体表面磨制成和聚焦圆表面相合(即晶体表面的曲率半径和 R 相等)，这样的布置可以使 A、B、C 三点的衍射束正好聚焦在 D 点，所以这种方法也叫做全聚焦法(图 15-3b)。

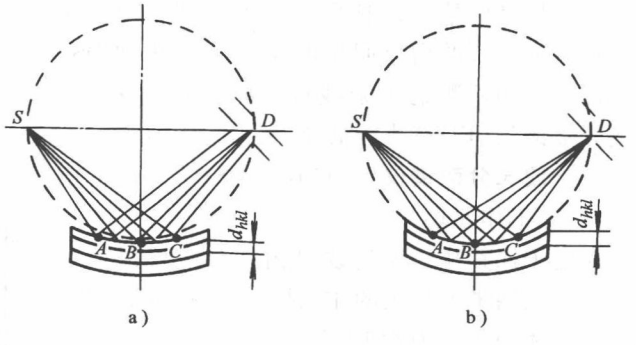


图 15-3 两种聚焦方法

a)约翰型聚焦法 b)约翰逊型聚焦法

在实际检测 X 射线时，点光源发射的 X 射线在垂直于聚焦圆平面的方向上仍有发散性。分光晶体表面不可能处处精确符合布拉格条件，加之有些分光晶体虽可以进行弯曲，但不能磨制，因此不大可能达到理想的聚焦条件。如果检测器上的接收狭缝有足够的宽度，即使采用不大精确的约翰型聚焦法，也是能够满足聚焦要求的。

电子束轰击样品后，被轰击的微区就是 X 射线源。要使 X 射线分散、聚焦，并被检测器接收，两种常见的谱仪布置形式分别如图 15-4 和图 15-5 所示。图 15-4 为直进式波谱仪的工作原理图。这种谱仪的优点是 X 射线照射分光晶体的方向是固定的，即出射角 ψ 保持不变，这样可以使 X 射线穿出样品表面过程中所走的路线相同，也就是吸收条件相等。由图中的几何关系分析可知，分光晶体位置沿直线运动时，晶体本身应产生相应的转动，使不同波长 λ_1、λ_2 和 λ_3 的 X 射线以 θ_1、θ_2 和 θ_3 的角度入射。在满足布拉格条件的情况下，位于聚焦圆周上协调滑动的检测器都能接收到经过聚焦的波长为 λ_1、λ_2 和 λ_3 的衍射线。以图中 O_1 为圆心的圆为例，直线 SC_1 长度用 L_1 表示，$L_1 = 2R\sin\theta_1$。L_1 是从点光源到分光晶体的距离，它可以在仪器上直接读得，因为聚焦圆的半径 R 是已知的，所以从测出的 L_1 便可求出 θ_1，然后再根据布拉格方程 $2d\sin\theta$

$=\lambda$，因分光晶体的晶面间距 d 是已知的，故可计算出和 θ_1 相对应的特征 X 射线波长 λ_1。把分光晶体从 L_1 变化至 L_2 或 L_3（可通过仪器上的手柄或驱动电动机，使分光晶体沿出射方向直线移动），用同样方法可求得 θ_2、θ_3 和 λ_2、λ_3。

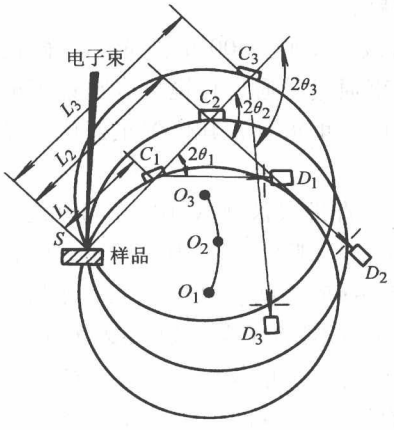


图 15-4　直进式波谱仪

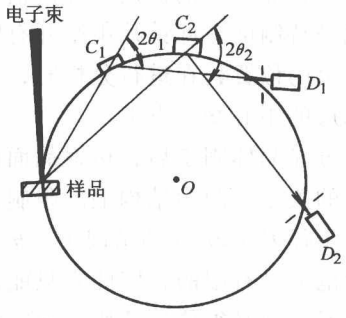


图 15-5　回转式波谱仪

分光晶体直线运动时，检测器能在几个位置上接收到衍射束，表明试样被激发的体积内存在着相应的几种元素。衍射束的强度大小和元素含量成正比。

图 15-5 为回转式波谱仪的工作原理图。聚焦圆的圆心 O 不能移动，分光晶体和检测器在聚焦圆的圆周上以 1:2 的角速度运动，以保证满足布拉格方程。这种波谱仪结构比直进式波谱仪结构简单，出射方向改变很大。在表面不平度较大的情况下，由于 X 射线在样品内行进路线不同，往往会因吸收条件变化而造成分析上的误差。

（二）分析方法

图 15-6 所示为一张用波谱仪分析一个测量点的谱线图，横坐标代表波长，纵坐标代表强度。谱线上有许多强度峰，每个峰在坐标上的位置代表相应元素特征 X 射线的波长，峰

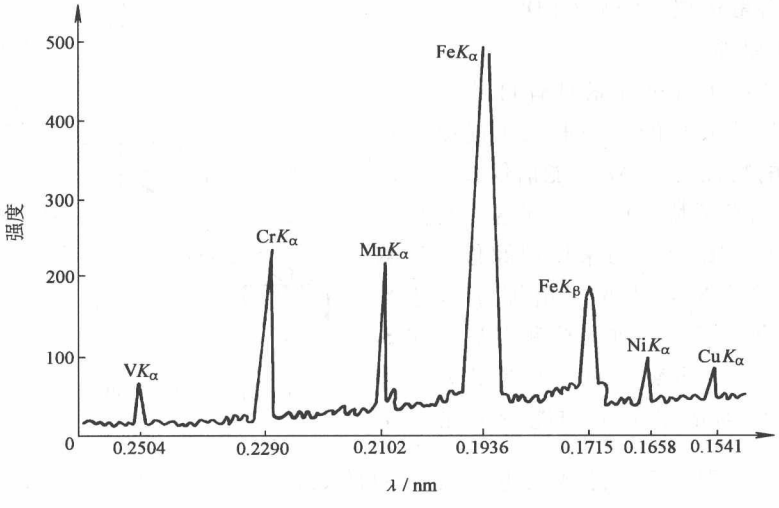


图 15-6　合金钢（$w_{Si}=0.62\%$，$w_{Mn}=1.11\%$，$w_{Cr}=0.96\%$，$w_{Ni}=0.56\%$，$w_V=0.26\%$，$w_{Cu}=0.24\%$）定点分析的谱线图

的高度代表这种元素的含量。在进行定点分析时，只要把图 15-4 中的距离 L 从最小变到最大，就可以在某些特定位置测到特征波长的信号，经处理后可在荧光屏或 X-Y 记录仪上把谱线描绘出来。

应用波谱仪进行元素分析时，应注意下面几个问题：

（1）分析点位置的确定　在波谱仪上总带有一台放大 100 ~ 500 倍的光学显微镜。显微镜的物镜是特制的，即镜片中心开有圆孔，以使电子束通过。通过目镜可以观察到电子束照射到样品上的位置，在进行分析时，必须使目的物和电子束重合，其位置正好位于光学显微镜目镜标尺的中心交叉点上。

（2）分光晶体固定后，衍射晶面的面间距不变　在直进式波谱仪中，L 和 θ 之间服从 $L=2R\sin\theta$ 的关系。因为结构上的限制，L 不能做得太长，一般只能在 10 ~ 30cm 范围内变化。在聚焦圆半径 $R=20$cm 的情况下，θ 的变化范围在 15° ~ 65°之间。可见一个分光晶体能够覆盖的波长范围是有限的，因此它只能测定某一原子序数范围的元素。如果要分析 $Z=4$ ~ 92 范围的元素，则必须使用几块晶面间距不同的晶体，因此一个谱仪中经常装有两块晶体可以互换，而一台电子探针仪上往往装有 2 ~ 6 个谱仪，有时几个谱仪一起工作，可以同时测定几个元素。表 15-1 列出了常用的分光晶体。

表 15-1　常用的分光晶体

常用晶体	供衍射用的晶面	$2d$/nm	适用波长 λ/nm
LiF	(200)	0.40267	0.08 ~ 0.38
SiO_2	$(10\bar{1}1)$	0.66862	0.11 ~ 0.63
PET	(002)	0.874	0.14 ~ 0.83
RAP	(001)	2.6121	0.2 ~ 1.83
KAP	$(10\bar{1}0)$	2.6632	0.45 ~ 2.54
TAP	$(10\bar{1}0)$	2.59	0.61 ~ 1.83
硬脂酸铅	—	10.08	1.7 ~ 9.4

二、能量分散谱仪（能谱仪 EDS）

（一）工作原理

前面已经介绍了各种元素具有自己的 X 射线特征波长，特征波长的大小取决于能级跃迁过程中释放出的特征能量 ΔE。能谱仪就是利用不同元素 X 射线光子特征能量不同这一特点来进行成分分析的。图 15-7 为采用锂漂移硅检测器能谱仪的框图。X 射线光子由锂漂移硅 Si（Li）检测器收集，当光子进入检测器后，在 Si（Li）晶体内激发出一定数目的电子-空穴对。产生一个电子-空穴对的最低平均能量 ε 是一定的，因此由一个 X 射线光子造成的电子-空穴对的数目 $N=\dfrac{\Delta E}{\varepsilon}$。入射 X 射线光子的能量越高，$N$ 就越大。利用加在晶体两端的偏压收集电子-空穴对，经前置放大器转换成电流脉冲，电流脉冲的高度取决于 N 的大小，电流脉冲经主放大器转换成电压脉冲进入多道脉冲高度

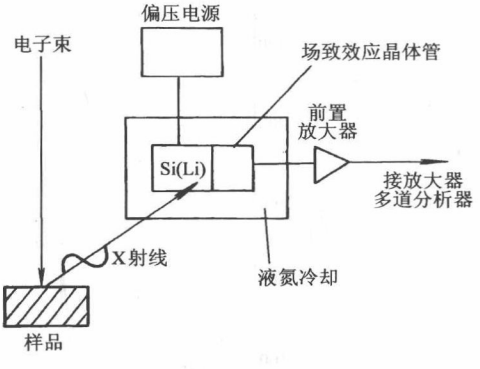


图 15-7　锂漂移硅检测器能谱仪框图

分析器。脉冲高度分析器按高度把脉冲分类并进行计数，这样就可以描出一张特征 X 射线按能量大小分布的图谱。

图 15-8a 为用能谱仪测出的一种夹杂物的谱线图，横坐标以能量表示，纵坐标是强度计数。图中各特征 X 射线峰和波谱仪给出的特征峰的位置相对应，如图 15-8b 所示，只不过前者峰的形状比较平坦。

（二）能谱仪成分分析的特点

（1）优点　和波谱仪相比，能谱仪具有下列几方面的优点：

1）能谱仪探测 X 射线的效率高，因为 Si(Li)探头可以安放在比较接近样品的位置，因此它对 X 射线源所张的立体角很大，X 射线信号直接由探头收集，不必通过分光晶体衍射。能谱仪 Si(Li)晶体对 X 射线的检测效率比波谱仪高一个数量级。

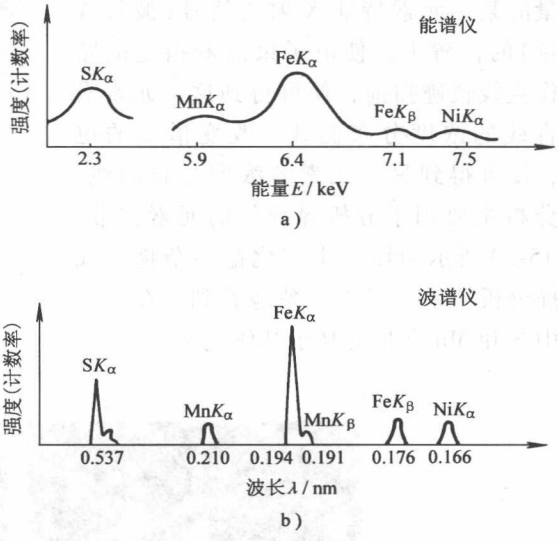


图 15-8　能谱仪和波谱仪的谱线比较

a)能谱曲线　b)波谱曲线

2）能谱仪可在同一时间内对分析点内所有元素 X 射线光子的能量进行测定和计数，在几分钟内可得到定性分析结果，而波谱仪只能逐个测量每种元素的特征波长。

3）能谱仪的结构比波谱仪简单，没有机械传动部分，因此稳定性和重复性都很好。

4）能谱仪不必聚焦，因此对样品表面没有特殊要求，适合于粗糙表面的分析工作。

（2）缺点　能谱仪仍有它自己的不足之处，表现为以下几点：

1）能谱仪的分辨率比波谱仪低，由图 15-8b 和图 15-8a 比较可以看出，能谱仪给出的波峰比较宽，容易重叠。在一般情况下，Si(Li)检测器的能量分辨率约为 130eV，而波谱仪的能量分辨率可达 5～10eV。

2）能谱仪中因 Si(Li)检测器的铍窗口限制了超轻元素 X 射线的测量，目前可以分析原子序数大于 5(B)的元素，但轻元素的分析信号检测困难，分析精度低。而波谱仪可测定原子序数从 4 到 92 之间的所有元素。

3）能谱仪的 Si(Li)探头必须保持在低温状态，因此必须时时用液氮冷却。

第二节　电子探针仪的分析方法及应用

一、定性分析

1. 定点分析

将电子束固定在需要分析的微区上，用波谱仪分析时可改变分光晶体和探测器的位置，即可得到分析点的 X 射线谱线；若用能谱仪分析时，几分钟内即可直接从荧光屏(或计算

机)上得到微区内全部元素的谱线(图 15-8)。由 X 射线图谱中特征 X 射线的波长(或能量)确定分析点所含元素的种类，为物相鉴定提供了依据。图 15-9 所示为 ZrO_2(Y_2O_3)陶瓷析出相与基体定点成分分析结果，可见析出相(t 相)Y_2O_3 含量低，而基体(c 相)Y_2O_3 含量高，这和相图是相符合的。

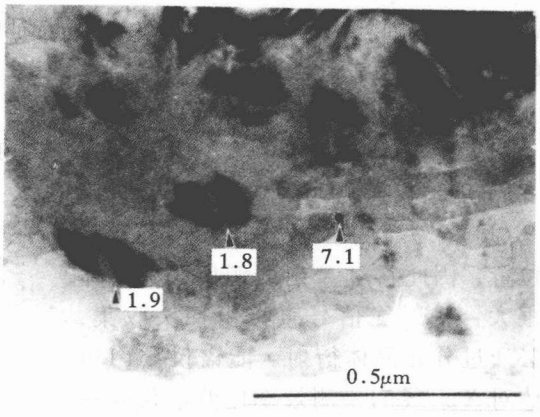


图 15-9 ZrO_2(Y_2O_3)陶瓷析出相与基体的定点分析(图中数字为 Y_2O_3 的摩尔分数)

2. 线分析

将谱仪(波谱仪或能谱仪)固定在所要测量的某一元素特征 X 射线信号(波长或能量)的位置上，使电子束沿着指定的路径作直线轨迹扫描，便可得到这一元素沿该直线的浓度分布曲线。改变谱仪的位置，便可得到另一元素的浓度分布曲线。线分析主要用于分析界面处的元素扩散。图 15-10 所示为铸铁中硫化锰夹杂物的线扫描分析结果。可以清楚地看到，在夹杂物中 S 和 Mn 含量远高于基体。

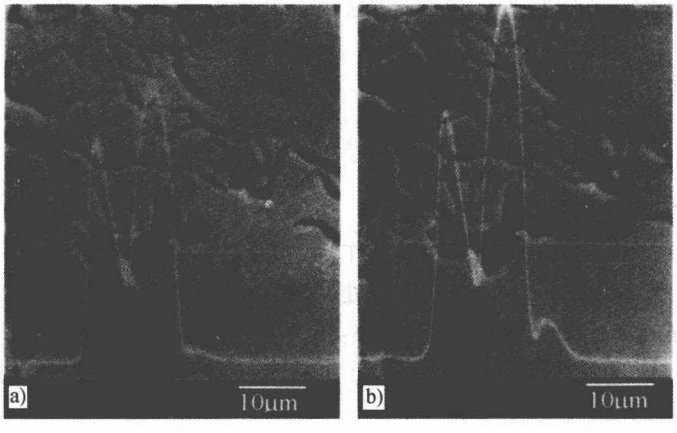


图 15-10 铸铁中硫化锰夹杂的线扫描分析

a)S 的线分析 b)Mn 的线分析

3. 面分析

电子束在样品表面作光栅扫描时，把 X 射线谱仪(波谱仪或能谱仪)固定在接收某一元素特征 X 射线信号的位置上，此时在荧光屏上便可得到该元素的面分布图像。实际上，这也是扫描电子显微镜内用特征 X 射线调制图像的一种方法。图像中的亮区表示这种元素的含量较高。若把谱仪的位置固定在另一位置，则可获得另一种元素的浓度分布图像。面分析主要用于分析合金的成分偏聚，或用于显示相(非同素异构)的形状、尺寸和分布。图 15-11 所示为 ZnO-Bi_2O_3 陶瓷试样烧结自然表面的面分布成分分析结果，可以看出 Bi 在晶界上有严重偏聚。

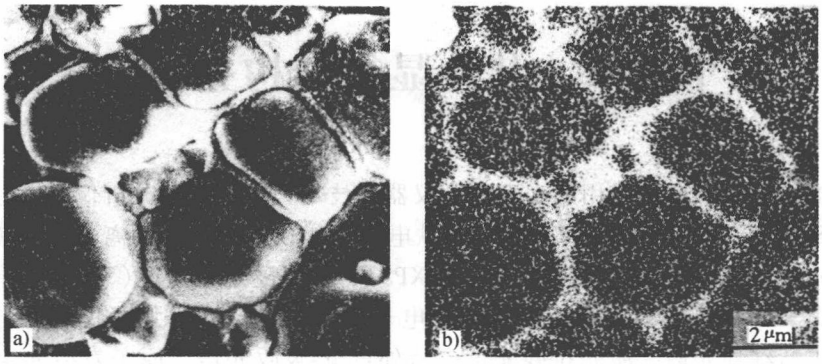


图 15-11　$ZnO\text{-}Bi_2O_3$ 陶瓷试样烧结自然表面的面分布成分分析

a)形貌像　b)Bi 元素的 X 射线面分布像

二、定量分析简介

定量分析时先测出试样中 Y 元素的 X 射线强度 I'_y，再在同样条件下测定纯 Y 元素的 X 射线强度 I'_{y0}，然后二者分别扣除背底和计数器时间对所测值的影响，得到相应的强度值 I_y 和 I_{y0}，把二者相比得到强度比 K_y

$$K_y = \frac{I_y}{I_{y0}}$$

在理想情况下，K_y 就是试样中 Y 元素的质量分数 w_y。但是，由于标准试样不可能做到绝对纯以及绝对平均，一般情况下，还要考虑原子序数、吸收和二次荧光的影响，因此，w_y 和 K_y 之间还存在一定的差别，故有

$$w_y = ZAFK_y$$

式中，Z 为原子序数修正项；A 为吸收修正项；F 为二次荧光修正项。

定量分析计算是非常烦琐的，好在新型的电子探针都带有计算机，计算的速度可以很快。一般情况下对于原子序数大于 10、含量大于 10%（质量分数）的元素来说，修正后的含量误差可限定在 ±5% 之内。

电子探针作微区分析时，所激发的作用体积大小不过 $10\mu m^3$ 左右。如果分析物质的密度为 $10g/cm^3$，则分析区的质量仅为 $10^{-10}g$。若探针仪的灵敏度为万分之一，则分析绝对质量可达 $10^{-14}g$，因此电子探针是一种微区分析仪器。

习　题

1. 电子探针仪与扫描电子显微镜有何异同？电子探针仪如何与扫描电子显微镜和透射电子显微镜配合进行组织结构与微区化学成分的同位分析？

2. 波谱仪和能谱仪各有什么优缺点？

3. 直进式波谱仪和回转式波谱仪各有什么优缺点？

4. 要分析钢中碳化物成分和基体中碳含量，应选用哪种电子探针仪？为什么？

5. 要在观察断口形貌的同时，分析断口上粒状夹杂物的化学成分，选用什么仪器？用怎样的操作方式进行具体分析？

6. 举例说明电子探针的三种工作方式（点、线、面）在显微成分分析中的应用。

第十六章　其他显微结构分析方法

本章将扼要地介绍几种有用的表面分析仪器和技术：离子探针分析仪(IMA)或二次离子质谱仪(SIMS)、低能电子衍射(LEED)、俄歇电子能谱仪(AES)、场离子显微镜(FIM)和原子探针(Atom Probe)、X射线光电子能谱仪(XPS)、扫描隧道显微镜(STM)与原子力显微镜(AFM)。此外，本章还简要介绍了扫描透射电子显微技术、核磁共振、电子能量损失谱及常见光谱，包括红外光谱、激光拉曼光谱、紫外可见-吸收光谱、原子发射光谱、原子吸收光谱。

从空间分辨率而言，它们至少可以提供表面几个原子层范围内的化学成分(如SIMS、AES)，有的能分析表面层的晶体结构(如LEED)，而场离子显微镜和原子探针则可以在原子分辨的基础上显示表面的原子排列情况乃至鉴别单个原子的元素类别。

第一节　离子探针显微分析

到目前为止，电子探针仪仍然是微区成分分析最常用的主要工具。总的来说其定量分析的精度是比较高的，但是，由于高能电子束对样品的穿透深度和侧向扩展，它难以满足薄层表面分析的要求。同时，电子探针对 $Z \leqslant 11$ 的轻元素的分析还很困难，因为荧光产额低，特征X射线光子能量小，使轻元素检测灵敏度和定量精度都较差。

离子探针仪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，经过加速和质谱分析，分析区域可降低到直径为1～2μm和深度<5nm处，大大改善了表面成分分析的功能。从表16-1所给出的一些对比资料可以看到，离子探针在分析深度、采样质量、检测灵敏度、可分析元素范围和分析时间等方面，均优于电子探针，但初级离子束聚焦困难使束斑较大，影响了空间分辨率。

表16-1　几种表面微区成分分析技术的性能对比

分析性能	电子探针	离子探针	俄歇谱仪
空间分辨率/μm	0.5～1	1～2	0.1
分析深度/μm	0.5～2	<0.005	<0.005
采样体积质量/g	10^{-12}	10^{-13}	10^{-16}
可检测质量极限/g	10^{-16}	10^{-19}	10^{-18}
可检测浓度极限/$\times 10^{-6}$	50～10000	0.01～100	10～100
可分析元素	$Z \geqslant 4$ ($Z \leqslant 11$时灵敏度差)	全部(对He、Hg等灵敏度较差)	$Z \geqslant 3$
定量精度($w_C > 10\%$)	±(1～5)%		
真空度要求/Pa	1.33×10^{-3}	1.33×10^{-6}	1.33×10^{-8}
对样品的损伤	对非导体损伤大，一般情况下无损伤	损伤严重，属消耗性分析，但可进行剥层	损伤少
定点分析时间/s	100	0.05	1000

离子探针仪的结构如图 16-1 所示。双等离子流发生器将轰击气体电离，以 12～20kV 加速电压引出，通过扇形磁铁偏转(同时将能量差别较大的离子滤除)后进入电磁透镜聚焦成细小的初级离子束，轰击由光学显微镜观察选定的分析点。当用惰性气体(如 Ar^+)时，初级离子把动能转交给样品原子，使轰击区域深度小于 10nm 的表层内原子受到剧烈的搅动，变为高度浓集的等离子体，温度可达 6000～15000K，形成多种形式的化学体(包括原子和多原子团)，并有不同程度的电离。等离子体存在的离子大多会被电子中和，但也有某些离子会逸出表面，即发生所谓“溅射过程”。二次离子逸出的几率取决于必须克服的表面位垒和它们的动能。如果采用化学性质活泼的气体离子(如 O^- 或 O_2^+ 等)轰击，则在溅射的同时表面化学组成会发生变化。但是由此生成的各种化合物和化合物离子，将使可能中和正离子的电子数目减少，或是提供产生带负电离子的最佳条件，并改变表面有效功函数的值，达到稳定的高离子产额，使痕量或定量元素分析得以可能进行。目前，大多数离子探针分析工作均以氧作为初级离子。

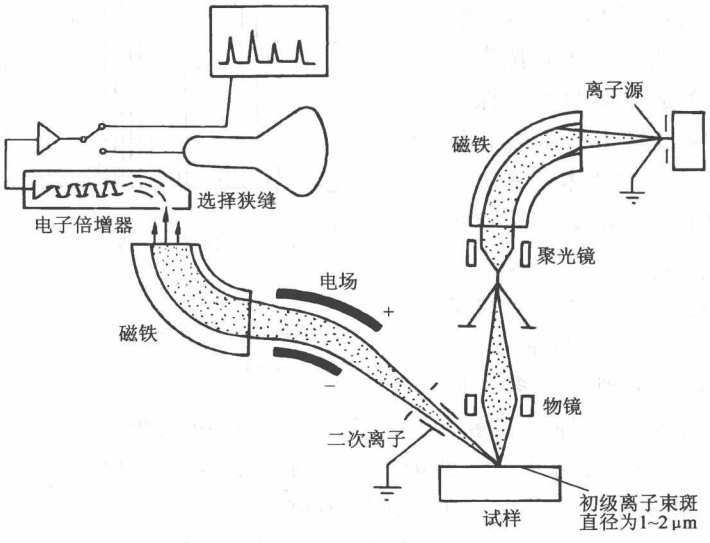


图 16-1　离子探针仪结构示意图

二次离子的平均初始能量为 10eV 数量级，也有不少能量高达几百电子伏。考虑到二次离子的能量非单一性，质谱分析采用图示的双聚焦系统。由 1kV 左右加速电压从表面引出的二次离子首先进入圆筒形电容器式静电分析器，径向电场 E 产生的向心力为

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

式中，e 和 m 是离子的电荷和质量；v 是离子的运动速度；离子的轨迹半径为

$$r' = \frac{mv^2}{Ee} \tag{16-1}$$

这样，电荷和动能相同、质量未必相同的离子将有同样程度的偏转，因为 r' 正比于离子的动能。接着，扇形磁铁内的均匀磁场(磁感应强度为 B)把离子按 e/m 比进行分类。若引出二次离子的加速电压为 U，则

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

而磁场产生的偏转为

$$Bev = mv^2/r$$

其中，r 为磁场内离子轨迹的半径，由两式整理可得

$$r = \sqrt{\frac{2Um}{eB^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{e/m}} \qquad (16\text{-}2)$$

双聚焦系统的优点在于：①初始能量分散的同种离子（e/m 相同）最终可一起聚焦。②所有离子均被聚焦于同一平面内，便于照相记录或通过质量选择狭缝检测离子流强度。当以底片记录时，离子数量被显示为谱线的感光黑度；如果用电子倍增器计数，则谱线强度（cps）表明元素或同位素的相对含量。图 16-2 是典型的离子探针质谱分析结果。应当指出，质谱分析的背景强度几乎为零（如基体元素离子的计数率可达 10^7cps 数量级，而背景仅为 10cps 数量级），使之检测灵敏度极高，可检测质量极限为 10^{-19}g 数量级，仅相当于几百个原子的存在量。

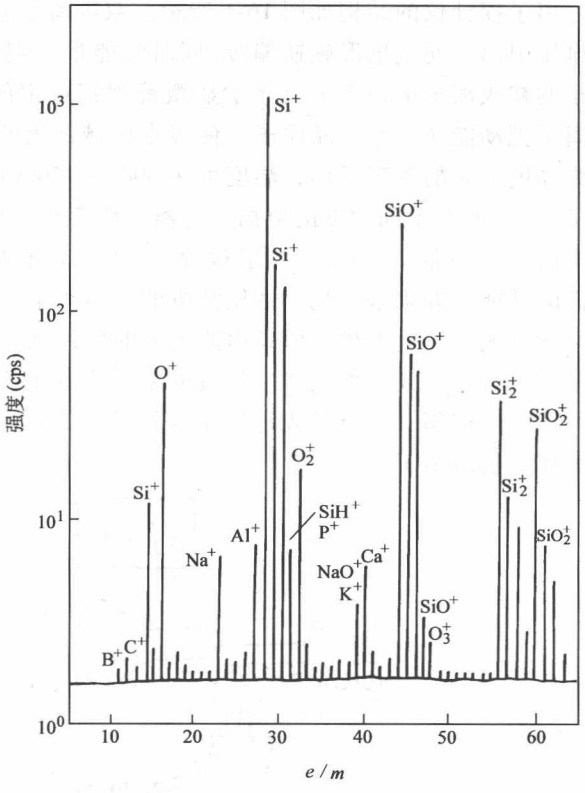


图 16-2 典型的离子探针质谱分析结果

18.5keV 氧离子（O^-）轰击的硅半导体

溅射过程的复杂机理以及多种形式离子的同时产生，包括单原子或多原子离子、化合物（氧化物、氢化物等）以及其他复合离子的出现，造成按 e/m 比分类时谱线的相互干扰，使离子探针的定量分析比较困难，但在某些情况下通过相对测量等方法，可以取得较好的结果。

在可控的条件下，利用初级离子轰击溅射剥层，可以获得元素浓度随深度变化的资料，蚀刻率为 1～100nm/s，因轰击能量随样品而异。与电子探针的面分布相类似，当初级离子束在样品表面扫描时，选择某离子信号强度调制同步扫描的阴极射线管荧光屏亮度，可以显示元素面分布的图像。

第二节 低能电子衍射分析

低能电子衍射是利用 10～500eV 能量的电子入射，通过弹性背散射电子波的相互干涉产生衍射花样。由于样品物质与电子的强烈相互作用，常常使参与衍射的样品体积只是表面一个原子层。即使是稍高能量（≥100eV）的电子，也限于 2～3 层原子，分别以二维的方式参与衍射，仍不足以构成真正的三维衍射，只是使花样复杂一些而已。低能电子衍射的这个重要特点，使它成为固体表面结构分析的极为有效的工具。

显然，保持样品表面的清洁是十分重要的。据估计，在真空度为 1.33×10^{-4}Pa 的真空条件下，只需 1s，表面吸附层即可达到一个原子单层；真空度为 1.33×10^{-7}Pa 时，以原子

单层覆盖表面约需1000s。为此，低能电子衍射装置必须采用无油真空系统，以离子泵、升华泵等抽气并辅以250℃左右烘烤，把真空度提高到1.33×10^{-8}Pa。样品表面用离子轰击净化，并以液氦冷却以防止污染。为保证吸附杂质不产生额外的衍射效应，分析过程中表面污染度应始终低于10^{12}个/cm^2杂质原子。

一、二维点阵的衍射

首先，考虑由散射质点构成的一维周期性点列(单位平移矢量为$\boldsymbol{a}$)，波长为λ的电子波垂直入射，如图16-3所示。通过简单的分析可知，在与入射反方向成φ角的背散射方向上，将得到相互加强的散射波为

$$a\sin\varphi = h\lambda \tag{16-3}$$

其中h为整数。如果考虑二维的情况，平移矢量分别为$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$，则衍射条件还需满足另一条件，即

$$b\sin\varphi' = k\lambda \tag{16-4}$$

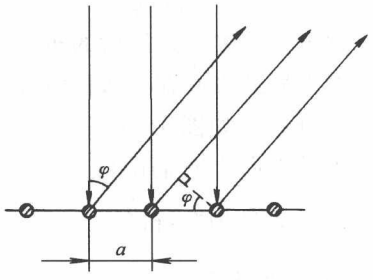


图16-3　垂直入射时一维点列的衍射

此时，衍射方向即为以入射反方向为轴，半顶角为φ和φ'的两个圆锥面的交线，这就是熟知的二维劳厄条件。

下面，以倒易点阵和爱瓦尔德球作图法处理二维点阵的衍射问题。对于图16-4a所示的点阵常数为a和b的二维点阵而言，定义一个相应的倒易点阵(图16-4b)，其点阵常数为a^*和b^*，满足如下关系，即

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^* = 1\\ &\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a} = 0\\ &\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}/A,\ \boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{a}/A\end{aligned} \tag{16-5}$$

其中，$A = |\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}|$是二维点阵的“单胞”面积。显然，在这个倒易点阵中，倒易矢量$\boldsymbol{g}_{hk}$垂直于(hk)点列，且

$$g_{hk} = 1/d_{hk} \tag{16-6}$$

其中d_{hk}为(hk)点列的间距。

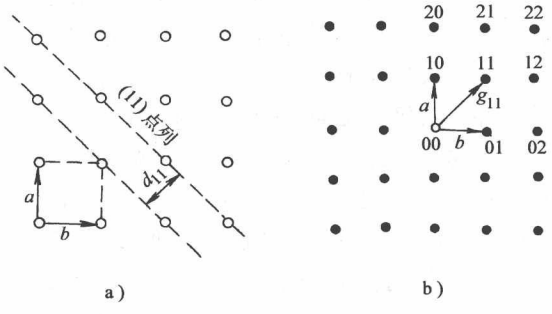


图16-4　二维点阵及其倒易点阵
a)二维点阵　b)倒易点阵

对于单个原子层的二维点阵，其厚度仅为晶体内此原子平面的间距。例如，在简单立方情况下，(001)原子层的厚度为c，所以它的每一个倒易阵点hk均在原子层平面的法线方向上扩展为很长的倒易杆。对于低能电子衍射，入射波的波长$\lambda = 0.05\sim0.5$nm，与固体内原子间距离为同一数量级，所以在爱瓦尔德球作图法(图16-5)中，球的半径$(1/\lambda)$也与g相差不大，倒易杆将与球面相交两点A和A'。在背散射方向上衍射波的波矢量k'如图所示。显然，由于

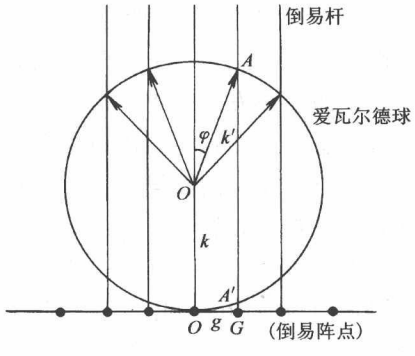


图16-5　二维点阵衍射的爱瓦尔德球作图法

$$k'\sin\varphi = g$$

即

$$\frac{1}{\lambda}\sin\varphi = \frac{1}{d}$$

得到

$$d\sin\varphi = \lambda \qquad (16\text{-}7)$$

这就是二维点阵衍射的布拉格定律。

如果样品表面存在吸附原子，则呈规则的有序排列，如图 16-6a 所示。若在基体的平移矢量方向上它们的间距为 $2a$ 和 $2b$，则倒易平移矢量为 $\frac{\boldsymbol{a}^*}{2}$ 和 $\frac{\boldsymbol{b}^*}{2}$。倒易点阵（图 16-6b）中将在原有阵点的一半位置上出现超结构阵点，用空心圆点表示。此时，与原先“清洁”的表面相比较，衍射花样中也必将出现额外的超结构斑点。

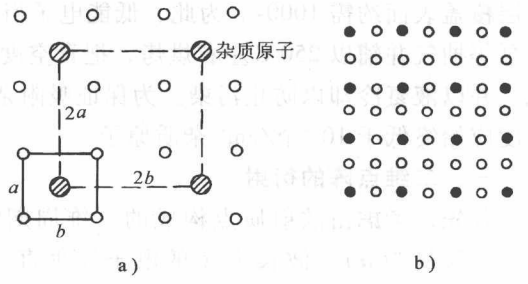


图 16-6 因吸附原子有序排列形成的二维点阵超结构及其倒易点阵

a）二维点阵超结构 b）倒易点阵

二、衍射花样的观察和记录

图 16-7 所示为利用后加速技术的低能电子衍射装置示意图。从电子枪钨丝发射的热电子，经三级聚焦杯加速、聚焦并准直，照射到样品（靶极）表面，束斑直径为 0.4 ~ 1mm，发散度约为 1°。样品处于半球形接收极的中心，两者之间还有 3 ~ 4 个半球形的网状栅极：G_1 与样品同电位（接地），使靶极与 G_1 之间保持为无电场空间，使能量很低的入射和衍射电子束不发生畸变。栅极 G_2 和 G_3 相联并有略大于灯丝（阴极）的负电位，用来排斥损失了部分能量的非弹性散射电子。栅极 G_4 接地，主要起着对接收极的屏蔽作用，减少 G_3 与接收极之间的电容。半球形接收极上涂有荧光粉，并接 5kV 正电位，对穿过栅极的衍射束（由弹性散射电子组成）起加速作用，增加其能量，使之在接收极的荧光面上产生肉眼可见的低能电子衍射花样，可从靶极后面直接观察或拍照记录。

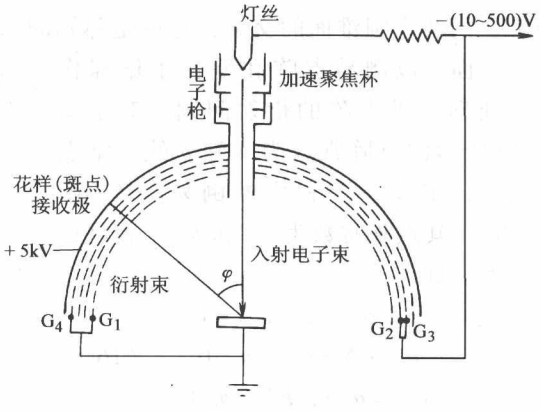


图 16-7 利用后加速技术的低能电子衍射装置示意图

在低能电子发生衍射以后再被加速，称为“后加速技术”，它能使原来不易被检测的微弱衍射信息得到加强，并不改变衍射花样的几何特性。比较图 16-7 与图 16-5 可以看到，半球形接收极上显示的花样，为倒易杆与爱瓦尔德球面交点图形的放大像，使得衍射花样的分析将非常直观和方便。

图 16-8 所示为 α-W（体心立方结构）的（001）表面在吸附氧原子前后的低能电子衍射花样，把它们与图 16-4 和图 16-6 对照一下，不难得到有关表面位向和氧原子吸附方式的正确结论。

三、低能电子衍射的应用

和 X 射线衍射三维晶体结构分析一样，低能电子衍射对于表面二维结构分析的重要性

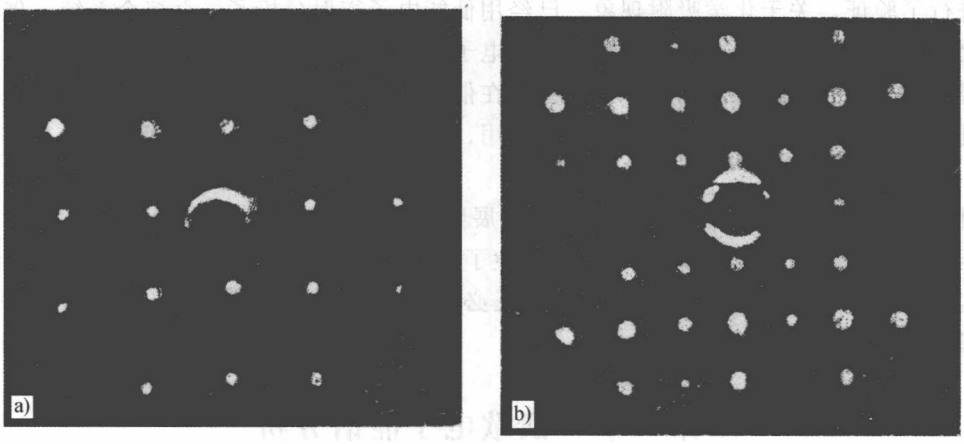


图 16-8　α-W 的(001)表面在吸附氧原子前后的低能电子衍射花样

a)清洁的表面　b)吸附氧原子以后产生的超结构花样

是不容置疑的。目前，它已在材料研究的许多领域中得到了广泛的应用，借此还发现了一些新的表面现象。

(1) 晶体的表面原子排列　低能电子衍射分析发现，金属晶体的表面二维结构并不一定与其整体相一致，也就是说，表面上原子排列的规则未必与内部平行的原子面相同。例如，在一定的温度范围内，某些贵金属(Au、Pt、Pd 等)和半导体材料(如 Si、Ge)的表面二维结构具有稳定的、不同于整体内原子的平移对称性。Si 在 800℃左右退火后，解理的或抛光的(111)表面发生了“改组”，出现所谓“Si(111)-7”超结构。曾经有人认为这可能是由于表面上有一薄层 Fe_5Si_3 的缘故，后来用俄歇电子能谱测量证明表面是“清洁”的，它确实是硅本身的一种特性。Ge 的(111)表面可能有几种不同的超结构，并已发现在表面结构和表面电子状态之间有着直接的联系。另外有许多金属，包括 Ni、Cu、W、Al、Cr、Nb、Ta、Fe、Mo、V 等，其表面与内层平行晶面的结构相同。

如果表面存在某种程度的长程有序结构，例如有一些大的刻面或规则间隔的台阶，也能成功地利用低能电子衍射加以鉴别。

(2) 气相沉积表面膜的生长　低能电子衍射对于研究表面膜生长过程是十分合适的，从而可以探索它与基底结构、缺陷和杂质的关系。例如，金属通过蒸发沉积在另一种晶体表面外延生长，在初始阶段，附着原子排列的二维结构常常与基底的表面结构有关。通常，它们先在基底的点阵位置上形成有序排列，其平移矢量是基底点阵间距的整数倍，这取决于沉积原子的尺寸、基底点阵常数和化学键性质。只有当覆盖超过一个原子单层或者发生了热激活迁移之后，才出现外延材料本身的结构。

(3) 氧化膜的形成　表面氧化膜的形成是一个复杂的过程，从氧原子吸附开始，通过氧与表面的反应，最后生成三维的氧化物。利用低能电子衍射详细地研究了镍表面的氧化，但至今还有一些新的现象正被陆续发现。当镍的(110)面暴露于氧气气氛时，随着表面吸附的氧原子渐渐增多，已发现有五个不同超结构转变阶段。两个阶段之间则为无序的或混合的结构，最终生成的 NiO 膜的位向是 $(100)_{NiO}//(110)_{Ni}$。

(4) 气体吸附和催化　气体吸附是目前低能电子衍射最重要的应用领域。在物理吸附方面，花样显示了吸附层的“二维相变”——气体—液体—晶体，并对许多理论假设所预示的

结果进行了验证。关于化学吸附现象，已经用低能电子衍射分析了一百多个系统。催化过程则是化学吸附的一种自然推广，虽然在低能电子衍射仪中难以模拟高压等实际环境条件，但已取得了不少重要的结果。例如，几种气体在催化剂表面的组合吸附结构常常比单一气体的吸附复杂得多，这反映了它们之间的相互作用，催化剂对不同气体原子间的结合具有促进的作用。

目前，低能电子衍射技术正处于迅速发展阶段，它对许多固体表面现象研究的贡献在于，至少已经使人们部分地知道了“表面发生了什么变化”，并开始逐步地能够回答“为什么发生这些变化”的问题。而在以往，由于缺乏必要的分析手段，对表面层真正的结构情况是知之甚少的。

第三节 俄歇电子能谱分析

在第十三章讨论高能电子束与固体样品相互作用时已经指出，当原子内壳层电子因电离激发而留下一个空位时，由较外层电子向这一能级跃迁使原子释放能量的过程中，可以发射一个具有特征能量的 X 射线光子，也可以将这部分能量交给另外一个外层电子引起进一步的电离，从而发射一个具有特征能量的俄歇电子。检测俄歇电子的能量和强度可以获得有关表层化学成分的定性或定量信息，这就是俄歇电子能谱仪的基本分析原理。近年来，由于超高真空($1.33\times10^{-8}\sim1.33\times10^{-7}$Pa)和能谱检测技术的发展，俄歇电子能谱仪作为一种极为有效的表面分析工具，为探索和澄清许多涉及表面现象的理论和工艺问题，作出了十分可贵的贡献，日益受到人们普遍的重视。

一、俄歇跃迁及其几率

原子发射一个KL_2L_2俄歇电子，其能量由下式给定

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

可见，俄歇跃迁涉及三个核外电子。普遍的情况应该是，由于 A 壳层电子电离，B 壳层电子向 A 壳层的空位跃迁，导致 C 壳层电子的发射。考虑到后一过程中 A 电子的电离将引起原子库仑电场的改组，使 C 壳层能级略有变化，可以看成原子处于失去一个电子的正离子状态，因而对于原子序数为 Z 的原子，电离以后 C 壳层由 $E_C(Z)$变为 $E_C(Z+\Delta)$，于是俄歇电子的特征能量应为

$$E_{ABC}(Z)=E_A(Z)-E_B(Z)-E_C(Z+\Delta)-E_W \tag{16-8}$$

其中 Δ 是一个修正量，数值在 1/2 到 3/4 之间，近似地可以取作 1。这就是说，式中 E_C可以近似地认为是比 Z 高 1 的那个元素原子中 C 壳层电子的结合能。

可能引起俄歇电子发散的电子跃迁过程是多种多样的。例如，对于 K 层电离的初始激发状态，其后的跃迁过程中既可能发射各种不同能量的 K 系 X 射线光子($K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$、$K_{\beta1}$、$K_{\beta2}\cdots$)，也可能发射各种不同能量的 K 系俄歇电子(KL_1L_1、$KL_1L_{2,3}$、$K_{2,3}L_{2,3}\cdots$)，这是两个互相竞争的不同跃迁方式，它们的相对发射几率，即荧光产额 ω_K 和俄歇电子产额 $\bar{\alpha}_K$ 应满足

$$\omega_K+\bar{\alpha}_K=1 \tag{16-9}$$

同样，以 L 或 M 层电子电离作为初始激发态时，也存在同样的情况。事实上，最常见

的俄歇电子能量总是相应于最有可能发生的跃迁过程，也即那些给出最强 X 射线谱线的电子跃迁过程。各种元素在不同跃迁过程中发射的俄歇电子的能量可由图 16-9 表示。显然，选用强度较高的俄歇电子进行检测有助于提高分析的灵敏度。

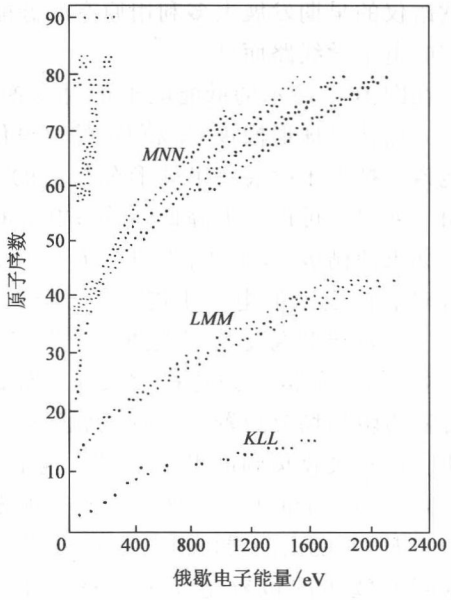


图 16-9　各种元素的俄歇电子能量

俄歇电子产额 $\bar{\alpha}$ 随原子序数的变化如图 16-10 所示。对于 $Z<15$ 的轻元素的 K 系，以及几乎所有元素的 L 和 M 系，俄歇电子的产额都是很高的。由此可见，俄歇电子能谱分析对于轻元素是特别有效的；对于中、高原子序数的元素来说，采用 L 和 M 系俄歇电子也比采用荧光产额很低的长波长 L 或 M 系 X 射线进行分析灵敏度高得多。通常，对于 $Z\leqslant 14$ 的元素，采用 *KLL* 电子来鉴定；对于 $Z>14$ 的元素，*LMM* 电子比较合适；对于 $Z\geqslant 42$ 的元素，以 *MNN* 和 *MNO* 电子为佳。为了激发上述这些类型的俄歇跃迁，产生必要的初始电离所需的入射电子能量都不高，例如 2keV 以下就足够了。

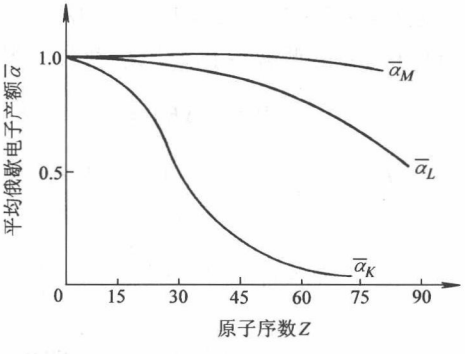


图 16-10　平均俄歇电子产额 $\bar{\alpha}$ 随原子序数的变化

大多数元素在 50～1000eV 能量范围内都有产额较高的俄歇电子，它们的有效激发体积取决于发射的深度和入射电子束的束斑直径 d_p。虽然俄歇电子的实际发射深度取决于入射电子的穿透能力，但真正能够保持其特征能量而逸出表面的俄歇电子却仅限于表层以下 0.1～1nm 的深度范围。这是因为大于这一深度处发射的俄歇电子，在到达表面以前将由于与样品原子的非弹性散射而被吸收，或者部分地损失能量而混同于大量二次电子信号的背景。0.1～1nm 的深度只相当于表面几个原子层，这就是俄歇电子能谱仪作为有效的表面分析工具的依据。显然，在这样的浅表层内，入射电子束的侧向扩展几乎完全不存在，其空间分辨率直接与束斑尺寸 d_p 相当。目前，利用细聚焦入射电子束的“俄歇探针仪”可以分析大约 50nm 的微区表面化学成分。

二、俄歇电子能谱的检测

在人们最感兴趣的俄歇电子能量范围内，由初级入射电子所激发产生的大量二次电子和非弹性背散射电子构成了很高的背景强度。俄歇电子的电流约为 10^{-12}A 数量级，而二次电子等的电流高达 10^{-10}A，所以俄歇电子谱的信噪比(S/N)极低，检测相当困难，需要某些特殊的能量分析器和数据处理方法。

(1) 阻挡场分析器(RFA)　俄歇谱仪与低能电子衍射仪在许多方面存在相似的地方，如电子光学系统、超高真空样品室等，它们需要检测的电子信号都是低能的微弱信息。因此，

俄歇谱仪的早期发展大多利用原有的低能电子衍射仪，仅增加一些接收俄歇电子并进行微分处理的电子学线路而已。

在图 16-7 所示的低能电子衍射装置中，一方面提高电子枪的加速电压(200～3000V)，另一方面让半球形栅极 G_1 和 G_3 的负电位在 0～1000V 之间连续可调，即可用来检测俄歇电子能谱。把电子枪装在半球形分析器的外面，试样略有倾斜，使初级电子束以 15°～25°的小角度入射，可以大大降低背散射电子的信号强度，使分辨率提高。

如果使栅极 G_2 和 G_3 处于 $-U$ 电位，则它们将对表面发射的电子中能量低于 eU 的部分产生一个阻挡电场使之不能通过，而仅有能量高于 eU 的电子得以到达接收极。这样的检测装置称为阻挡场分析器，具有“高通滤波器”的性质。接收极收集到的电流信号，包括所有的能量高于 eU 的电子，显然，要直接从这样得到的 $I(E)$-E 能谱曲线(如图 16-11 中的曲线 1)上检测到微弱的俄歇电子峰，将是十分困难的，至少灵敏度是极差的。

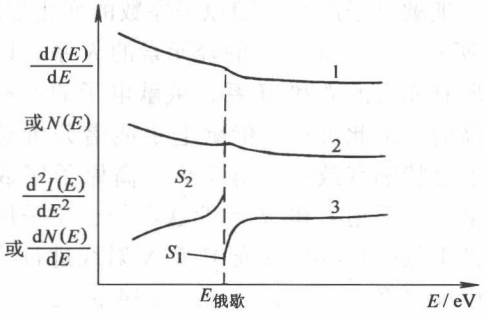


图 16-11 接收极信号强度的三种显示方式

为了提高测量灵敏度，在直流阻挡电压上叠加一个交流微扰电压 $\Delta U = k\sin\omega t$，典型的情况是 $k = 0.5 \sim 5\text{V}$，$\omega = 1 \sim 10\text{kHz}$。这样，接收极收集的电流信号 $I(E+\Delta E)$(其中 $\Delta E = eU$)也有微弱的调幅变化，用泰勒公式展开为

$$I(E+\Delta E) = I(E) + I'(E)\Delta E + \frac{I''(E)}{2!}\Delta E^2 + \frac{I'''(E)}{3!}\Delta^3 + \cdots$$

其中 $I'(E)$、$I''(E)$、$I'''(E)\cdots$是 $I(E)$对 E 的一次、二次、三次…微分。当 k 很小时，上式改写为

$$I = I_0 + \left(I'k + \frac{I'''k^3}{8} + \cdots\right)\sin\omega t - \left(\frac{I''k^2}{4} + \frac{I''''k^4}{48} + \cdots\right)\cos 2\omega t + \cdots$$

$$\approx I_0 + I'k\sin\omega t - \frac{I''k^2}{4}\cos 2\omega t$$

利用相敏检波器可以将频率 ω 或 2ω 的信号挑选出来整流并放大，分别给出 $\frac{\mathrm{d}I(E)}{\mathrm{d}E}$ 或 $\frac{\mathrm{d}^2I(E)}{\mathrm{d}E^2}$ 随阻挡电压 U 或电子能量 $E = eU$ 的变化曲线，如图 16-11 中的 2 或 3 所示。

由于接收极收集的电流信号 $I(E) \propto \int_E^\infty N(E)\mathrm{d}E$，其中 $N(E)$ 是能量为 E 的电子数目，于是有

$$N(E) \propto \frac{\mathrm{d}I(E)}{\mathrm{d}E} \tag{16-10}$$

所以，曲线 2 也可以看做是 $N(E)$随 E 的变化，即电子数目随能量分布的曲线，在二次电子等产生的较高背景上叠加有微弱的俄歇电子峰。曲线 3 则是电子能量分布的一次微分 $\left[\frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E}\right]$，背景低而峰明锐(典型的相对能量分辨率可达 0.3%～0.5%，S/N 比为 4000 左

右），容易辨认，这是俄歇谱仪常用的显示方式。从俄歇峰的能量可以进行元素定性分析，从峰的高度可以得到半定量或定量的分析数据。

（2）圆筒反射镜分析器（CMA）　1966年出现的一种新型电子能量分析器，如图16-12所示，已为近代俄歇谱仪所广泛采用。它是由两个同轴的圆筒形电极所构成的静电反射系统，内筒上开有环状的电子入口（E）和出口（B）光阑，内筒和样品接地，外筒接偏转电压 U。两个圆筒的半径分别为 r_1 和 r_2，典型的 r_1 为3cm左右，而 $r_2=2r_1$。如果光阑选择的电子发射角为42°18′，则由样品上轰击点 S 发射的能量为 E 的电子，将被聚焦于距离 S 点为 $L=6.19r_1$ 的 F 点，并满足如下关系

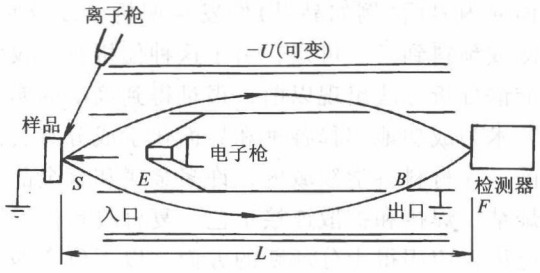


图16-12　俄歇谱仪所用的圆筒反射镜电子能量分析器

$$\frac{E}{Ue}=1.31\ln\frac{r_1}{r_2} \tag{16-11}$$

连续地改变外筒的偏转电压 U，即可得到 $N(E)$ 随电子能量分布的谱曲线（同样可进行微分处理）。通常采用电子倍增管作为电子信号的检测器。显然，这是一种“带通滤波器”性质的能量分析装置，因为只有满足式（16-11）的能量为 $E+\Delta E$ 的电子可以聚焦并被检测，ΔE 受到反射镜系统的球差、光阑的角宽度（$\sim\pm3°$）以及杂散电磁场的限制，能量分辨率理论上可达到0.04%，实际上一般在0.1%左右。总的灵敏度可比阻挡场分析器提高2～3个数量级。

俄歇电子能谱仪的电子枪常装在圆筒反射镜分析器的内筒腔里，形成同轴系统，而在侧面安放溅射离子枪作样品表面清洁或剥层之用（图16-12）。

三、定量分析

目前，利用俄歇电子能谱仪进行表面成分的定量分析，精度还比较低，基本上只是半定量的水平。常规的情况下，相对误差约为30%。如果能对俄歇电子的有效发射深度估计得较为正确，并充分考虑到表面以下基底材料的背散射对俄歇电子产额的影响，精度可能提高到与电子探针相近，相对误差约5%。

显然，微分俄歇能谱曲线（图16-11的曲线3）的峰-峰幅值 S_1S_2 的大小应是有效激发体积内元素浓度的标志。为了把测量得到的峰-峰幅值 I_A（A为某元素符号）换算成为它的摩尔分数 C_A，需要采用特定的纯元素标样——银，并通过下式计算，即

$$C_A=\frac{I_A}{I_{Ag}^0 S_A D_X} \tag{16-12}$$

式中，I_{Ag}^0 是纯银标样的峰-峰幅值；S_A 是元素A的相对俄歇灵敏度因数，它考虑了电离截面和跃迁几率的影响，可由专门的手册查得；D_X 为一标度因数，当 I_A 和 I_{Ag}^0 的测量条件完全相同时，$D_X=1$。

如果测得俄歇谱中所有存在元素（A、B、C、…、N）的峰-峰幅值，则摩尔分数的计算公式为

$$C_A=\frac{I_A/S_A}{\sum_{j=A}^{N}(I_j/S_j)} \tag{16-13}$$

四、俄歇电子能谱仪的应用

从自由能的观点来看，不同温度和加工条件下材料内部某些合金元素或杂质元素在自由表面或内界面(例如晶界)处发生偏析，以及它们对于材料性能的种种影响，早已为人们所猜测或预料到了。可是，由于这种偏析有时仅发生在界面的几个原子层范围以内，在俄歇电子能谱分析方法出现以前，很难得到确凿的实验证据。具有极高表面灵敏性的俄歇电子能谱仪技术为成功地解释各种和界面化学成分有关的材料性能特点提供了极其有效的分析手段。目前，在材料科学领域内，许多金属和合金晶界脆断、蠕变、腐蚀、粉末冶金、金属和陶瓷的烧结、焊接和扩散连接工艺、复合材料以及半导体材料和器件的制造工艺等，都是俄歇电子能谱仪应用得十分活跃的方面。以下仅举两个例子加以说明。

(1) 压力加工和热处理后的表面偏析　含 Ti 仅 0.5%(质量分数)的 18Cr9Ni 不锈钢热轧成 0.05mm 厚的薄片后，俄歇电子能谱仪分析发现，表面 Ti 的浓度大大高于它的平均成分。随后，把薄片加热到 998K 和 1118K，Ti 的偏析又稍有增高；当温度提高到 1373K 时，发现表面层含 Ti 竟高达 40%(摩尔分数)左右。特别是极低能量(28eV)的 Ti 俄歇峰也被清楚地检测到了，间接地证明在最外表层中确实含有相当多的 Ti 原子。进一步加热到 1473K，表面含钛量下降，硫浓度增高，氧消失，而镍、磷和硅出现。

在热处理过程中，金属与气氛之间的界面由于从两侧发生元素的迁移导致成分发生变化。例如，成分为 60Ni-20Co-10Cr-6Ti-4Al 的镍基合金，在真空热处理前后表面成分很不相同。原始表面沾染元素有 S、Cl、O、C、Na 等；热处理后，表面 Al 的浓度明显增高，而其他基体元素(Ni、Co、Cr 等)的俄歇峰都很小，离子轰击剥层 30nm 左右后，近似成分为 Al_2O_3。这表明，如果热处理时真空度较低，表面铝的扩散和氧化将生成相当厚的氧化铝，可能导致它与其他金属部件焊接时发生困难。

(2) 金属和合金的晶界脆断　钢在 550℃左右回火时的脆性、难熔金属的晶界脆断、镍基合金的硫脆、不锈钢的脆化敏感性、结构合金的应力腐蚀和腐蚀疲劳等，都是杂质元素在晶界偏析引起脆化的典型例子。引起晶界脆性的元素可能有 S、P、Sb、Sn、As、O、Te、Si、Pb、Se、Cl、I 等，有时它们的平均含量仅为 $10^{-6}\sim10^{-3}$，在晶界附近的几个原子层内浓度竟富集到 $10\sim10^4$ 倍。

为了研究晶界的化学成分，必须在超高真空样品室内用液氮冷却的条件下，直接敲断试样，以便提供未受玷污的原始晶界表面供分析。低温晶间断裂得到的晶界表面俄歇谱如图 16-13 所示。在脆性状态(曲线 2)下，锑的浓度比平均成分高二个数量级；利用氩离子轰击剥层 0.5nm 以后，锑的含量即下降至原来的 20%左右，说明脆性状态下它的晶

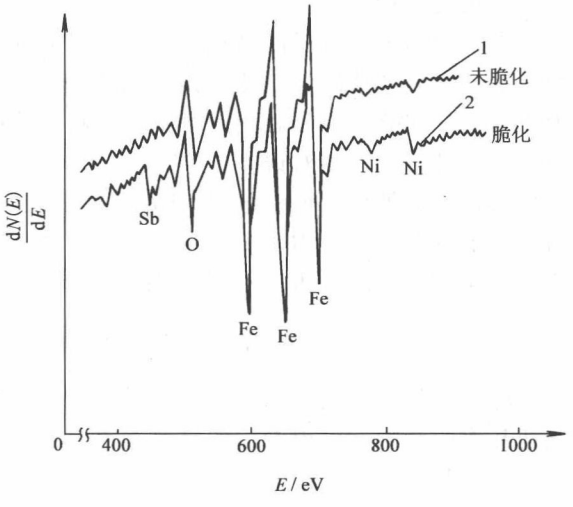


图 16-13　合金钢($w_C=0.39\%$、$w_{Ni}=3.5\%$、$w_{Cr}=1.6\%$、$w_{Sb}=0.06\%$)的俄歇电子能谱曲线(注意正常态和回火脆性状态下 Sb 和 Ni 的双重峰变化)

界富集层仅为几个原子层的厚度。在不脆的状态，则晶界上未检测到 Sb 的俄歇峰，如图 16-13 中曲线 1 所示。

第四节　场离子显微镜与原子探针

所有显微成像或分析技术的共同要求是尽量减少同时被检测的样品质量，避免过多的信息被激发和记录，以期提高它的分辨率。在现阶段，把固体内的原子直接分辨成像，可以被认为是一个现实的目标。例如，在透射电子显微镜和透射扫描电子显微镜中，利用衍射和相位衬度效应，以及对透射电子的特征能量损失谱分析，显示固体薄膜样品中原子或原子面的图像(晶格像和结构像)，以及在适当的基底膜上单个原子的成像等，均已取得许多重大的进展。由米勒(E. W. Müller)在 20 世纪 50 年代开创的场离子显微镜及其有关技术，则是别具一格的原子直接成像方法，它能清晰地显示样品表层的原子排列和缺陷，并在此基础上进一步发展到利用原子探针鉴定其中单个原子的元素类别。

一、场离子显微镜的结构

场离子显微镜的结构示意图如图 16-14 所示。场离子显微镜由一个玻璃真空容器组成，平坦的底部内侧涂有荧光粉，用于显示图像。样品一般采用单晶细丝，通过电解抛光得到曲率半径约为 100nm 的尖端，以液氮、液氢或液氦冷却至深低温，减小原子的热振动，使原子的图像稳定可辨。样品接 +(10 ~ 40)kV 高压作为阳极，而容器内壁(包括观察荧光屏)通过导电镀层接地，一般用氧化锡，以保持透明。

仪器工作时，首先将容器抽到 1.33×10^{-6}Pa 的真空度，然后通入压力约 1.33×10^{-1}Pa 的成像气体，例如惰性气体氦。在样品加上足够高的电压时，气体原子发生极化和电离，荧光屏上即可显示尖端表层原子的清晰图像，如图 16-15 所示，其中每一亮点都是单个原子的像。

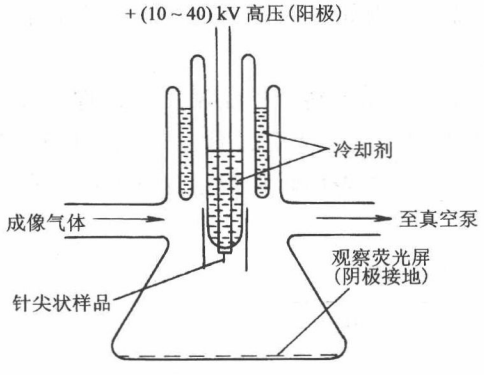


图 16-14　场离子显微镜结构示意图

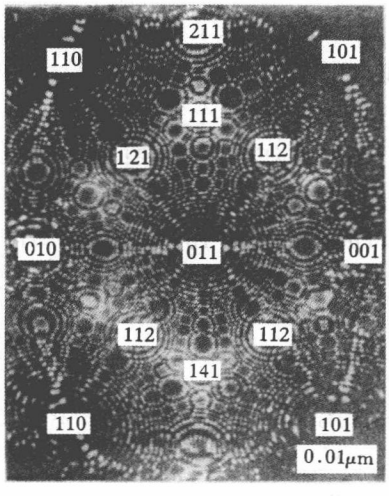


图 16-15　钨单晶尖端的场离子显微镜图像

二、场致电离和原子成像

如果样品细丝被加上数值为 U 的正电位，它与接地的阴极之间将存在一个发散的电场，并以曲率半径 r 极小的尖端表面附近产生的场强为最高

$$E \approx \frac{U}{5r} \tag{16-14}$$

当成像气体进入容器后，受到自身动能的驱使会有一部分达到阳极附近，在极高的电位梯度作用下气体原子发生极化，即使中性原子的正、负电荷中心分离而成为一个电偶极子。极化原子被电场加速并撞击样品表面，由于样品处于深低温，所以气体原子在表面经历若干次弹跳的过程中也将被冷却而逐步丧失其能量，如图 16-16 所示。

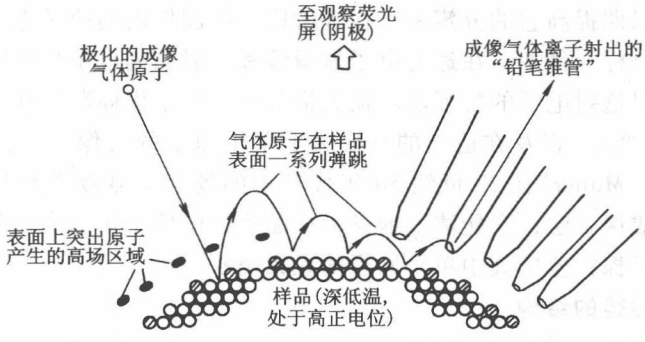


图 16-16 场致电离过程和表面上突出原子像亮点的形成

尽管单晶样品的尖端表面近似地呈半球形，可是由于原子单位的不可分性，使得这一表面实质上是由许多原子平面的台阶所组成的，处于台阶边缘的原子(图 16-16 中画有斜线的原子)总是突出于平均的半球形表面而具有更小的曲率半径，在其附近的场强亦更高。当弹跳中的极化原子陷入突出原子上方某一距离的高场区域时，若气体原子的外层电子能态符合样品中原子的空能级能态，该电子将有较高的几率通过"隧道效应"而穿过表面位垒进入样品，气体原子则发生场致电离变为带正电的离子。此时，成像气体的离子由于受到电场的加速而径向地射出，当它们撞击观察荧光屏时，即可激发光信号。

显然，在突出原子的高场区域内极化原子最易发生电离，由这一区域径向地投射到观察屏的"铅笔锥管"内，其中集中着大量射出的气体离子，因此图像中出现的每一个亮点对应着样品尖端表面的一个突出原子。

使极化气体电离所需要的成像场强 E_i 主要取决于样品材料、样品温度和成像气体外层电子的电离激发能。几种典型的气体成像场强见表 16-2。对于常用的惰性气体氦和氖，$E_i \approx 400\text{MV/cm}$。根据式(16-14)，当 $r = 10 \sim 300\text{nm}$ 时，在尖端表面附近产生这样高的场强所需要的样品电位 U 并不很高，仅为 5 ~ 50kV。

表 16-2 几种气体的成像场强

气 体	E_i/MV · cm^{-1}	气 体	E_i/MV · cm^{-1}
He	450	Ar	230
Ne	370	Kr	190
H_2	230		

三、图像的解释

如上所述，场离子显微镜图像中每一亮点实际上是样品尖端表面一个突出原子的像。由图 16-15 可以看到，整个图像由大量环绕若干中心的圆形亮点环所构成，其形成的机理可由

图 16-17 得到解释。设想某一立方晶体单晶样品细丝的长轴方向为[011]，则以[011]为法线方向的原子平面[即(011)晶面]与半球形表面的交线即为一系列同心圆环，它们同时也就是表面台阶的边缘线。因为，图像中同一圆环上亮点，正是同一台阶边缘位置上突出原子的像，而同心亮点环的中心则为该原子平面法线的径向投影极点，可以用它的晶面指数表示。

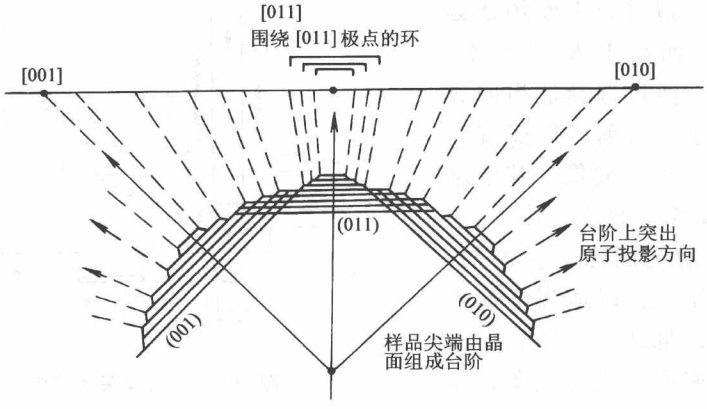


图 16-17　立方单晶体场离子显微镜图像中亮点环的形成及其极点的解释

图 16-17 也画出了另外两个低指数晶向及其相应的晶面台阶。不难看到，平整的观察荧光屏上所显示的同心亮点环中心的位置就是许多不同指数的晶向投影极点。如果回忆一下晶体学中有关“极射赤面投影图”的概念，便立即可以理解，两者极点所构成的图形将是完全一致的。所以，对于已知点阵类型的晶体样品，它的场离子图像的解释将是毫不困难的，尽管由于尖端表面不可能是精确的半球形，所得极点图形会有某种程度的畸变。事实上，场离子图像总是直观地显示了晶体的对称性质。据此可以方便地确定样品的晶体学位向和各极点的指数(参看图 16-15)。

从图 16-17 还可以看到，场离子显微镜图像的放大倍率可简单地表达为

$$M = R/r \tag{16-15}$$

其中，R 是样品至观察屏的距离，典型的数值为 5 ~ 10cm，所以 M 大约是 10^6 倍。

四、场致蒸发和剥层分析

在场离子显微镜中，如果场强超过某一临界值，将发生场致蒸发。E_e 称为临界场致蒸发场强，它主要取决于样品材料的某些物理参数(如结合键强度)和温度。当极化的气体原子在样品表面弹跳时，其负极端总是朝向阳极，因而在表面附近存在带负电的“电子云”对样品原子的拉曳作用，使之电离并通过“隧道效应”或热激活过程穿越表面位垒而逸出，即样品原子以正离子形式被蒸发，并在电场的作用下射向观察屏。某些金属的蒸发场强 E_e 见表 16-3。

表 16-3　某些金属的蒸发场强　(单位：MV/cm)

金　属	难熔金属	过渡族金属	Sn	Al
E_e	400 ~ 500	300 ~ 400	220	160

显然，表面吸附的杂质原子将首先被蒸发，因而利用场致蒸发可以净化样品的原始表面。由于表面的突出原子具有较高的位能，总是比那些不处于台阶边缘的原子更容易产生蒸

发，它们也正是最有利于引起场致电离的原子。所以，当一个处于台阶边缘的原子被蒸发之后，与它挨着的一个或几个原子将突出于表面，并随后逐个地被蒸发，据此，场致蒸发可以用来对样品进行剥层分析，显示原子排列的三维结构。

为了获得稳定的场离子图像，除了必须将样品深冷以外，表面场强必须保持在低于 E_e 而高于 E_i 的水平。对于不同的金属，通过选择适当的成像气体和样品温度，目前已能实现大多数金属的清晰场离子成像，其中难熔金属被研究得最多。显然，像 Sn 和 Al 这样的金属，稳定成像是困难的。采用较低的气体压强，以适当降低表面“电子云”密度，也许可以缓和场致蒸发，但同时又使像点亮度减弱，曝光时间增长，必须引入高增益的像增强装置。

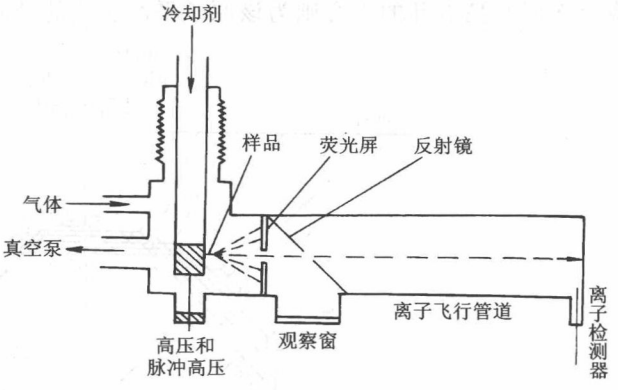


图 16-18 原子探针结构示意图

五、原子探针

场致蒸发现象的另一应用是所谓的“原子探针”，可以用来鉴定样品表面单个原子的元素类别，其工作原理如图 16-18 所示。

首先，在低于 E_e 的成像条件下获得样品表面的场离子图像，通过观察窗监视样品位向的调节，使欲分析的某一原子像点对准荧光屏的小孔，它可以是偏析的溶质原子或细小沉淀物相等。当样品被加上一个高于蒸发场强的脉冲高压时，该原子的离子可被蒸发，穿过小孔到达飞行管道的终端而被高灵敏度的离子检测器所检测。若离子的价数为 n，质量为 m，则其动能为

$$E_K = neU = \frac{1}{2}mv^2$$

其中，U 为脉冲高压。可见，离子的飞行速度取决于离子的质量。如果测得其飞行时间，而样品到检测器的距离为 s（通常长达 1 ~ 2m），则有

$$t \approx \frac{s}{v} = s\Big/\sqrt{\frac{2neU}{m}} \tag{16-16}$$

由此可以计算离子的质量 m，从而达到原子分辨水平的化学成分分析的目的。

六、场离子显微镜的应用

场离子显微镜技术的主要优点在于表面原子的直接成像，通常只有其中约 10% 的台阶边缘原子给出像亮点。在某些理想情况下，台阶平面的原子也能成像，但衬度较差。对于单晶样品，图像的晶体学位向特征是十分明显的，台阶平面或极点的指数化纯粹是简单的几何方法。

由于参与成像的原子数量有限，实际分析体积仅约为 $10^{-21}\mathrm{m}^3$，因而场离子显微镜只能研究在大块样品内分布均匀和密度较高的结构细节，否则观察到某一现象的几率有限。例如，若位错的密度为 $10^8\mathrm{cm}^{-2}$，则在 $10^{-10}\mathrm{cm}^2$ 的成像表面内将难以被发现。对于结合键强度

或熔点较低的材料，由于蒸发场强太低，不易获得稳定的图像；对于多元合金，常常因为浓度起伏等造成图像的某种不规则性，其中组成元素的蒸发场强也不相同，图像不稳定，分析较困难。此外，在成像场强作用下，样品经受着极高的应力(如果 $E_i = 47.5\text{MV/cm}$，应力高达 10kN/mm^2)，可能使样品发生组织结构的变化，如位错形核或重新排列、产生高密度的假象空位或形变孪晶等，甚至引起样品的崩裂。

尽管场离子显微镜技术存在着上述一些困难和限制，由于它能直接给出表面原子的排列图像，因此在材料科学许多理论问题的研究中，仍不失为一种独特的分析手段。

(1) 点缺陷的直接观察　空位或空位集合、间隙或置换的溶质原子等点缺陷，目前还只有场离子显微镜可以使它们直接成像。在图像中，它们表现为缺少一个或若干个聚集在一起的像亮点，或者出现某些衬度不同的像亮点。问题在于很可能出现假象，例如荧光屏的疵点以及场致蒸发，都会产生虚假的空位点；同时，在大约 10^4 个像亮点中发现十来个空位，也不是一件容易的事情，如果空位密度高，又难以计数完全，所以，目前虽不能给出精确的定量信息，但在淬火空位、辐照空位、离子注入等方面，场离子显微镜提供了可用于比较分析的重要资料。

(2) 位错　鉴于前述的困难，场离子显微镜不太可能用来研究形变样品内的位错排列及其交互作用。但是，当有位错在样品尖端表面露头时，其场离子图像所出现的变化却是与位错的模型非常符合的。图 16-19 中三角处即为一个位错的露头。本来，理想晶体的表面台阶所产生的图像应是规则的同心亮点环。若台阶平面的倒易矢量为 $\boldsymbol{g}$，由于柏氏矢量为 $\boldsymbol{b}$ 的全位错的存在，法线方向的位移分量将是晶面间距的 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$ 倍，对于低指数晶面，$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}$ 通常为 0、1、2 等。于是，台阶边缘突出原子所产生的亮点环变为某种连续的螺旋形线，如图 16-19 所示，即为 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=1$ 的情况，其节距(台阶高度差)就等于晶面间距的数值。若 $\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=2$，则是围绕位错露头的双螺旋形线。

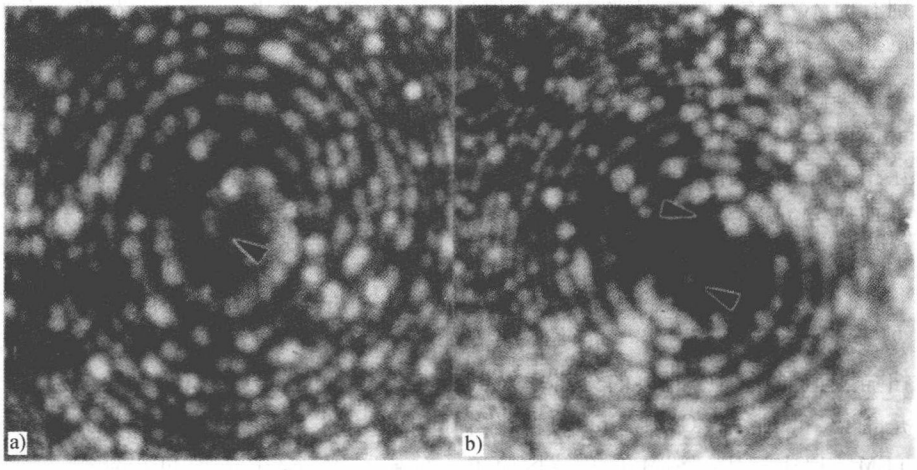


图 16-19　含有位错样品的场离子显微镜图像

a)单螺旋　b)双螺旋

(3) 界面缺陷　界面原子结构的研究是场离子显微镜最早的、也是十分成功的应用之一。例如，现有的晶界构造理论在很大程度上依赖于它的许多观察结果，因为图像可以清晰

地显示界面两侧原子的排列和位向的关系(精度达 ±2°)。

图 16-20 所示为含有一条晶界的场离子图像。显然，它由两个不同位向的单晶体所组成。可以看到，晶界两侧原子的配合是十分紧密的，处于晶界内的原子偏离其理想位置的位移，由于分辨率的限制尚无法精确测量。

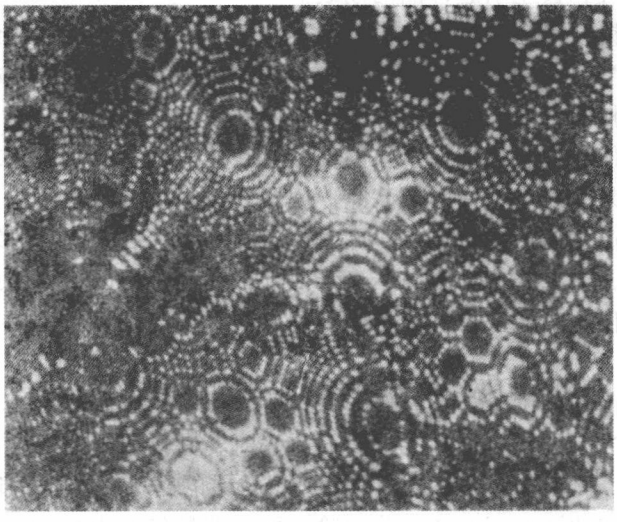


图 16-20 晶界的场离子图像

其他如亚晶界、孪晶界和层错界面等，场离子显微镜都给出了界面缺陷的许多细节结构图像。

(4) 合金或两相系 为了在原子分辨的水平上研究沉淀或有序化转变过程，必须区分不同元素的原子类别。显然，把原子探针方法应用于这一目的将是十分适宜的，因为单靠像点亮度的差别有时不一定可靠。有关无序-有序转变中结构的变化，反相畴界的点阵缺陷以及细小的畴尺寸(约 7nm)的观察，都是非常成功的例子。

铁基和镍基等合金中细小弥散的沉淀相析出的早期阶段，包括它们的形核和粗化，只有利用场离子显微镜才能加以观察。因为在透射电子显微镜中，高密度的细小粒子图像将在深度方向上互相重叠而无法分辨。人们希望这类研究能提高到定量的水平，从而有助于合金设计和相变机理研究方面的进一步发展。

第五节 扫描隧道显微镜与原子力显微镜

一、扫描隧道显微镜(STM)的分辨率及其与其他分析仪器分辨率的比较

STM 是哥德·宾尼格(Gerd Binnig)博士等于 1983 年发明的一种新型表面测试分析仪器。与 SEM、TEM、FIM 相比，STM 具有结构简单，分辨本领高等特点，可在真空、大气或液体环境下，在实空间内进行原位动态观察样品表面的原子组态，并可直接用于观察样品表面发生的物理或化学反应的动态过程及反应中原子的迁移过程等。STM 除具有一定的横向分辨本领外，还具有极优异的纵向分辨本领。STM 的横向分辨率达 0.1nm，在与样品垂直的 z 方向分辨率高达 0.01nm。由此可见，STM 具有极优异的分辨本领，可有效地填补 SEM、TEM、

FIM 的不足，而且，从仪器工作原理上看，STM 对样品的尺寸形状没有任何限制，不破坏样品的表面结构。目前，STM 已成功地用于单质金属、半导体等材料表面原子结构的直接观察。

表 16-4 列出了 STM、SEM、TEM、FIM 及 AES 等几种分析测试仪器的特点及分辨本领。

表 16-4　常用分析测试仪器的主要特点及分辨本领

分析技术	分辨本领	工作环境	工作温度	对样品的破坏程度	检测深度
STM	可直接观察原子 横向分辨率：0.1nm 纵向分辨率：0.01nm	大气、溶液、真空均可	低温 室温 高温	无	1～2 原子层
TEM	横向点分辨率：0.3～0.5nm 横向晶格分辨率：0.1～0.2nm 纵向分辨率：无	高真空	低温 室温 高温	中	等于样品厚度 （<100nm）
SEM	采用二次电子成像 横向分辨率：1～3nm 纵向分辨率：低	高真空	低温 室温 高温	小	1μm
FIM	横向分辨：0.2nm 纵向分辨率：低	超高真空	30～80K	大	原子厚度
AES	横向分辨率：6～10nm 纵向分辨率：0.5nm	超高真空	室温 低温	大	2～3 原子层

二、扫描隧道显微镜（STM）

扫描隧道显微镜的工作原理示意图如图 16-21 所示，图中 A 为具有原子尺度的针尖，B 为被分析样品。STM 工作时，在样品和针尖间加一定电压，当样品与针尖间的距离小于一定值时，由于量子隧道效应，样品和针尖间产生隧道电流。

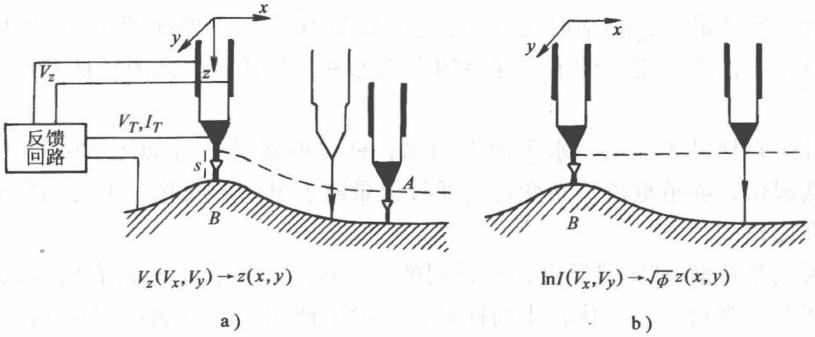


图 16-21　扫描隧道显微镜的工作原理示意图

a）恒电流模式　b）恒高度模式

s 为针尖与样品间距；I_T、V_T 为隧道电流和工作偏压；V_z 为控制针尖在 z 方向高度的反馈电压

在低温低压下，隧道电流 I 可近似地表达为

$$I \propto \exp(-2kd) \tag{16-17}$$

式中，I 为隧道电流；d 为样品与针尖间的距离；k 为常数，在真空隧道条件下，k 与有效局部功函数 Φ 有关，可近似表示为

$$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m\Phi} \tag{16-18}$$

式中，m 为电子质量；Φ 为有效局部功函数；h 为普朗克常数。

典型条件下，Φ 近似为 4eV，$k = 10\text{nm}^{-1}$，由式(16-17)算得，当间隙 d 每增加 0.1nm 时，隧道电流 I 将下降一个数量级。

需要指出，式(16-17)是非常近似的。STM 工作时，针尖与样品间的距离一般约为 0.4nm，此时隧道电流 I 可更准确表达为

$$I = \frac{2\pi e}{h^2}\sum_{\mu\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] \mid M_{\mu\nu} \mid^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \tag{16-19}$$

式中，$M_{\mu\nu}$ 为隧道矩阵元；$f(E_\mu)$ 为费米函数；U 为跨越能垒的电压；E_μ 表示状态 μ 的能量。μ、ν 表示针尖和样品表面的所有状态，$M_{\mu\nu}$ 可表示为

$$M_{\mu\nu} = \frac{h^2}{2m}\int \mathrm{d}S \cdot (\Psi_\mu^* \nabla\Psi_\nu - \Psi_\nu^* \nabla\Psi_\mu^*) \tag{16-20}$$

式中，Ψ 为波函数。

由此可见，隧道电流 I 并非样品表面起伏的简单函数，它表征样品和针尖电子波函数的重叠程度。隧道电流 I 与针尖和样品之间距离 d 以及平均功函数 Φ 之间的关系可表示为

$$I \propto V_b \exp(-A\Phi^{1/2}d) \tag{16-21}$$

式中，V_b 为针尖与样品之间所加的偏压；Φ 为针尖与样品的平均功函数；A 为常数，在真空条件下，A 近似为 1。根据量子力学的有关理论，由式(16-21)也可算得：当距离 d 减小 0.1nm 时，隧道电流 I 将增加一个数量级，即隧道电流 I 对样品表面的微观起伏特别敏感。

根据扫描过程中针尖与样品间相对运动的不同，可将 STM 的工作原理分为恒电流模式(图 16-21a)和恒高度模式(图 16-21b)。若控制样品与针尖间的距离不变，如图 16-21a，则当针尖在样品表面扫描时，由于样品表面高低起伏，势必引起隧道电流变化。此时通过一定的电子反馈系统，驱动针尖随样品高低变化而做升降运动，以确保针尖与样品间的距离保持不变，此时针尖在样品表面扫描时的运动轨迹(如图 16-21a 中虚线所示)直接反映了样品表面态密度的分布。而在一定条件下，样品的表面态密度与样品表面的高低起伏程度有关，此即恒电流模式。

若控制针尖在样品表面某一水平面上扫描，针尖的运动轨迹如图 16-21b 所示，则随着样品表面高低起伏，隧道电流不断变化。通过记录隧道电流的变化，可得到样品表面的形貌图，此即恒高度模式。

恒电流模式是目前 STM 仪器设计时常用的工作模式，适合于观察表面起伏较大的样品；恒高度模式适合于观察表面起伏较小的样品，一般不能用于观察表面起伏大于 1nm 的样品。但是，恒高度模式下，STM 可进行快速扫描，而且能有效地减少噪声和热漂移对隧道电流信号的干扰，从而获得更高分辨率的图像。

扫描隧道显微镜的主要技术问题在于精密控制针尖相对于样品的运动。目前，常用 STM 仪器中针尖的升降、平移运动均采用压电陶瓷控制，利用压电陶瓷特殊的电压、位移敏感性能，通过在压电陶瓷材料上施加一定电压，使压电陶瓷制成的部件产生变形，并驱动针尖运动。只要控制电压连续变化，针尖就可以在垂直方向或水平面上作连续的升降或平移运动，其控制精度要求达到 0.001nm。

图 16-22 给出 CO 在 Pt(111)面吸附后表面重构的 STM 像。可以看出，其横向分辨率已达到目前高档高分辨电子显微镜的水平，纵向分辨率也有显著改善。

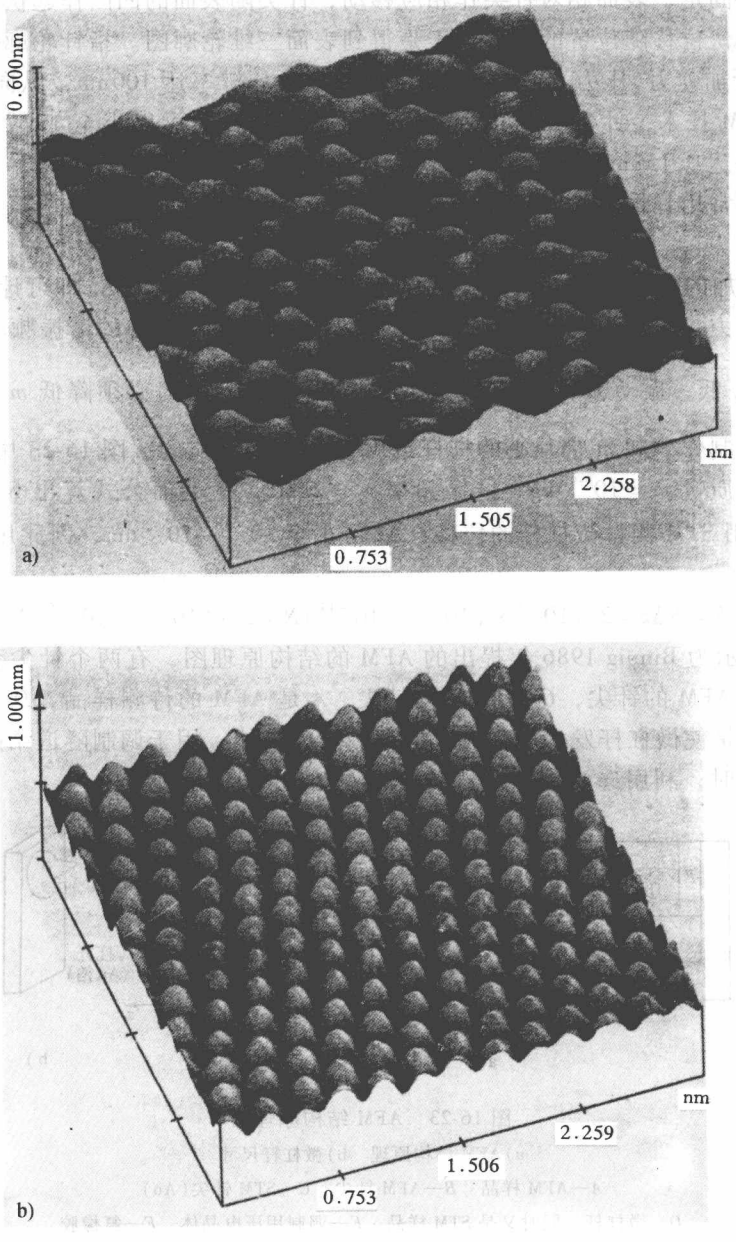


图 16-22　CO 在 Pt(111)面上吸附后重构像

a) Pt(111)(2×2)-CO 重构表面　b) Pt(111)(2×2)-CO 表面上 CO 转变为 CO_2

三、原子力显微镜(AFM)

扫描隧道显微镜不能测量绝缘体表面的形貌。1986 年 G. Binnig 提出原子力显微镜的概念，它不但可以测量绝缘体表面形貌，达到接近原子分辨，还可以测量表面原子间的力，测量表面的弹性、塑性、硬度、黏着力、摩擦力等性能。

AFM 的原理接近指针轮廓仪(Stylus Profilometer)，但采用 STM 技术。指针轮廓仪利用针尖(指针)，通过杠杆或弹性元件把针尖轻轻压在待测表面上，使针尖在待测表面上作光栅扫描，或使针尖固定，表面相对针尖作相应移动，针尖随表面的凹凸作起伏运动，用光学或电学方法测量起伏位移随位置的变化，于是得到表面三维轮廓图。指针轮廓仪所用针尖的半径约为 1μm，所加弹力(压力)在 $10^{-2}\sim10^{-5}$N，横向分辨率达 100nm，纵向分辨率达 1nm。而 AFM 利用 STM 技术，针尖半径接近原子尺寸，所加弹力可以小至 10^{-10}N，在空气中测量，横向分辨率达 0.15nm，纵向分辨率达 0.05nm。

力的测量通常用弹性元件或杠杆。对于弹性元件或杠杆，有

$$F = S\Delta z \tag{16-22}$$

式中，F 为所施加的力；Δz 为位移；S 为弹性系数。知道 S，测出 Δz 即可计算出力。

要测量小的力，S 和 Δz 都必须很小。在减小 S 时，测量系统的谐振频率 f_d 降低，因 $f_d = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{S}{m}}$。如 f_d 低，振动影响将较大。因此，在降低 S 的同时必须降低 m。由于微细加工技术的进步，要制作 S 和 m 都很小的杠杆或弹性元件是可能的。图 16-23 中所用的是由 Au 箔做的微杠杆，质量 $m = 10^{-10}$kg，谐振频率 $f_d = 2$kHz，从上面公式算出 $S = 2\times10^{-2}$N/m。在 AFM 中，利用 STM 测量微杠杆的位移，Δz 可小至 $10^{-3}\sim10^{-5}$nm，因此用 AFM 测量最小力的量级为

$$F = S\Delta z = 2\times10^{-2}\times(10^{-12}\sim10^{-14})\text{N} = 2\times(10^{-14}\sim10^{-16})\text{N}$$

图 16-23 所示为 Binnig 1986 年提出的 AFM 的结构原理图，有两个针尖和两套压电晶体控制机构。B 是 AFM 的针尖，C 是 STM 的针尖，A 是 AFM 的待测样品，D 是微杠杆，又是 STM 的样品。E 是使微杠杆发生周期振动的调制压电晶体，用于调制隧道结间隙。当隧道结间隙用交流调制时，利用选放最小可测位移 Δz 可小至 10^{-5}nm。

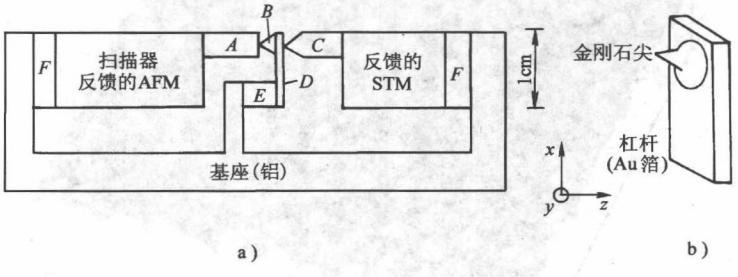


图 16-23 AFM 结构原理图

a) AFM 结构原理 b) 微杠杆尺寸

A—AFM 样品 *B*—AFM 针尖 *C*—STM 针尖(Au)

D—微杠杆，同时又是 STM 样品 *E*—调制用压电晶体 *F*—氟橡胶

测量针尖和样品表面之间的原子力的方法如下：先使样品 A 离针尖 B 很远，这时杠杆位于不受力的静止位置，然后使 STM 针尖 C 靠近杠杆 D，直至观察到隧道结电流 I_{STM}，使 I_{STM} 等于某一固定值 I_0，并开动 STM 的反馈系统使 I_{STM} 自动保持在 I_0 数值，这时由于 B 处在悬空状态，电流信号噪声很大。然后使 AFM 样品 A 向针尖 B 靠近，当 B 感受到 A 的原子力时，B 将稳定下来，STM 电流噪声明显减小。设样品表面势能和表面力的变化如图 16-24 所示，在距离样品表面较远时表面力是负的(负力表示吸引力)，随着距离变近，吸引力先增

加然后减小直至降到零。当进一步减小距离时，表面力变正(排斥力)，并且表面力随距离进一步减小而迅速增加。如果表面力是这种性质，则当样品 A 向针尖 B 靠近时，B 首先感到 A 的吸力，B 将向左倾，STM 电流将减小，STM 的反馈系统将使 STM 尖向左移动 Δz 距离，以保持 STM 电流不变；从 STM 的 P_z 所加电压的变化，即可知道 Δz；知道 Δz 后，根据胡克定律即可知样品表面对杠杆针尖的吸力 F，因为 $F=-S\Delta z$，S 是杠杆的弹性系数。样品继续右移，表面对针尖 B 的吸力增加，到吸力最大值时，杠杆 D 的针尖向左偏移(从 STM 感觉到 Δz)亦达到最大值。样品进一步右移时，表面吸力减小，位移 Δz 减小，直至样品和针尖 B 的距离相当于 z_0 时，表面力 $F=0$，杠杆回到原位(未受力的情况)。样品继续右移，针尖 B 感受到的将是排斥力，即杠杆 D 将后仰。总之，样品和针尖 B 之间的相对距离可由 AFM 的 P_z(控制 z 向位移的压电陶瓷)所加的电压和 STM 的 P_z 所加的电压确定，而表面力的大小和方向则由 STM 的 P_z 所加的电压的变化来确定。这样，就可求出针尖 B 的顶端原子感受到样品表面力随距离变化的曲线。当然，以上的分析是在不考虑 STM 针尖和微杠杆之间原子力的条件下作出的。

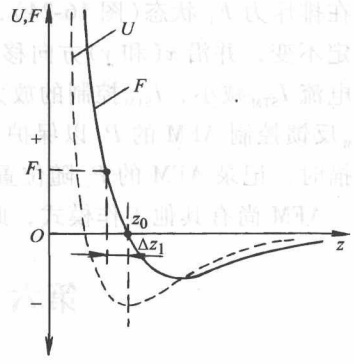


图 16-24　样品表面势能 U 及表面力 F 随表面距离 z 变化的曲线

以上是未考虑针尖或样品在力的作用下的变形。假如针尖 B 是硬度很高的材料(如金刚石)，现要测量 AFM 样品的弹性或塑性变形随力的变化。在针尖与样品距离达到 z_0 以后，再进一步靠近，如果样品 A 是理想的弹性材料，则当 $|\Delta z|$ 增加时，排斥力 F 增加，F 和针尖进入样品的深度(即 $|\Delta z|$)为如图 16-25a 所示的形状。但是当样品退回，$|\Delta z|$ 从大变小时，力 F 应按原曲线变小直至变至零，这是理想弹性材料的弹性变形。对于另一个极端，在针尖进入样品一定深度后，当样品 A 稍微回撤时，力 F 即降至零，这是理想的塑性材料。由此可测量材料的弹性、塑性、硬度等性质，即 AFM 可用作纳米量级的“压痕器”(nanoindentor)。

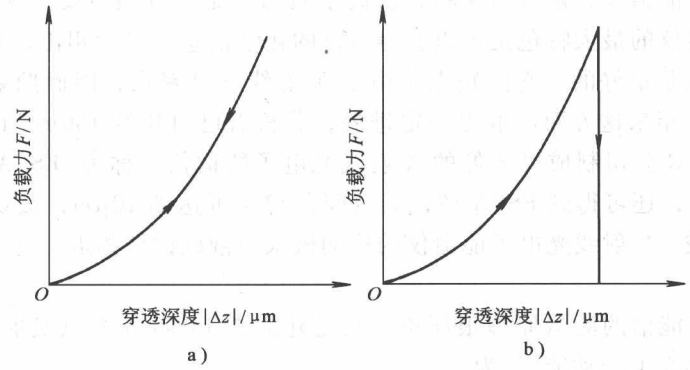


图 16-25　针尖和样品作用力与针尖进入样品深度的关系
a)对理想弹性材料　b)对理想塑性材料

利用 AFM 测量样品(包括绝缘体)的形貌或三维轮廓图的方法介绍如下：使 AFM 针尖工

作在排斥力 F_1 状态(图 16-24)，这时针尖相对零位向右移动 Δz_1 距离。此后保障 STM 的 P_z 固定不变，并沿 x(和 y)方向移动 AFM 样品，如样品表面凹下，则杠杆向左移动，于是 STM 的电流 I_{STM} 减小，I_{STM} 控制的放大器立即使 AFM 的 P_z 推样品向右移动以保持 I_{STM} 不变，即用 I_{STM} 反馈控制 AFM 的 P_z 以保护 I_{STM} 不变。这样，当 AFM 样品相对针尖 B 作(x，y)方向光栅扫描时，记录 AFM 的 P_z 随位置的变化，即得样品表面形貌的轮廓图。

AFM 尚有其他工作模式，此项技术正在发展中。

第六节 X 射线光电子能谱分析

一、X 射线光电子能谱的测量原理

“X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy，XPS)”也就是“化学分析用电子能谱(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，ESCA)”，它是目前最广泛应用的表面分析方法之一，主要用于成分和化学态的分析。

用单色的 X 射线照射样品，具有一定能量的入射光子同样品原子相互作用，光致电离产生了光电子，这些光电子从产生之处输运到表面，然后克服逸出功而发射，这就是 X 射线光电子发射的三步过程。用能量分析器分析光电子的动能，得到的就是 X 射线光电子能谱。

根据测得的光电子动能可以确定表面存在什么元素以及该元素原子所处的化学状态，这就是 X 射线光电子能谱的定性分析。根据具有某种能量的光电子的数量，便可知道某种元素在表面的含量，这就是 X 射线光电子能谱的定量分析。为什么得到的是表面信息呢？这是因为：光电子发射过程的后两步，与俄歇电子从产生处输运到表面然后克服逸出功而发射出去的过程是完全一样的，只有深度极浅范围内产生的光电子，才能够能量无损地输运到表面，用来进行分析的光电子能量范围与俄歇电子能量范围大致相同。所以，和俄歇谱一样，从 X 射线光电子能谱得到的也是表面的信息，信息深度与俄歇谱相同。

如果用离子束溅射剥蚀表面，用 X 射线光电子能谱进行分析，两者交替进行，还可得到元素及其化学状态的深度分布，这就是深度剖面分析。

X 射线光电子能谱仪、俄歇谱仪和二次离子质谱仪是三种最重要的表面成分分析仪器。X 射线光电子能谱仪的最大特色是可以获得丰富的化学信息，三者相比，它对样品的损伤是最轻微的，定量也是最好的。它的缺点是由于 X 射线不易聚焦，因而照射面积大，不适于微区分析。不过近年来这方面已取得一定进展，分析者已可用约 100μm 直径的小面积进行分析。最近英国 VG 公司制成可成像的 X 射线光电子能谱仪，称为“ESCASCOPE”，除了可以得到 ESCA 谱外，还可得到 ESCA 像，其空间分辨率可达到 10μm，被认为是表面分析技术的一项重要突破。X 射线光电子能谱仪的检测极限与俄歇谱仪相近，这一性能不如二次离子质谱仪。

X 射线光电子能谱的测量原理很简单，它是建立在 Einstein 光电发射定律基础之上的，对于孤立原子，其光电子动能 E_k 为

$$E_k = h\nu - E_b \tag{16-23}$$

这里 $h\nu$ 是入射光子的能量，E_b 是电子的结合能。$h\nu$ 是已知的，E_k 可以用能量分析器测出，于是 E_b 就知道了。同一种元素的原子，不同能级上的电子 E_b 不同，所以在相同的

$h\nu$ 下，同一元素会有不同能量的光电子，在能谱图上，就表现为不止一个谱峰。其中最强而又最易识别的，就是主峰，一般当然用主峰来进行分析。不同元素的主峰，E_b 和 E_k 不同，所以用能量分析器分析光电子动能，便能进行表面成分分析。

对于从固体样品发射的光电子，如果光电子出自内层，不涉及价带，由于逸出表面要克服逸出功 φ_s，所以光电子动能为

$$E'_k = h\nu - E_b - \varphi_s \tag{16-24}$$

这里 E_b 是从费米能级算起的。

实际用能量分析器分析光电子动能时，分析器与样品相连，存在着接触电位差（$\varphi_A - \varphi_s$），于是进入分析器光电子动能

$$E'_k = h\nu - E_b - \varphi_s - (\varphi_A - \varphi_s) = h\nu - E_b - \varphi_A \tag{16-25}$$

式中，φ_A 是分析器材料的逸出功。

这些能量关系可以很清楚地从图 16-26 看出。在 X 射线光电子能谱中，电子能级符号以 nl_j 表示，例如 $n=2$，$l=1$（即 p 电子），$j=3/2$ 的能级，就以 $2p_{3/2}$ 表示。$1s_{1/2}$ 一般就写成 $1s$。图 16-26 表示 $2p_{3/2}$ 光电子能量，为清楚起见，其他内层电子能级及能带均未画出。

在式(16-25)中，如 $h\nu$ 和 φ_A 已知，测 E_k 可知 E_b，便可进行表面分析了。X 射线光电子能谱仪最适于研究内层电子的光电子谱。如果要研究固体的能带结构，则利用紫外光电子能谱仪（Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy，UPS）更为合适。

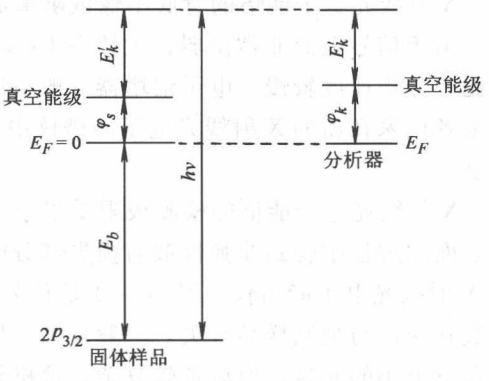


图 16-26　从固体发射的 $2p_{3/2}$ 光电子能量，E_F 是费米能级

根据如上所述的基本工作原理，可以得出 X 射线光电子能谱仪最基本的原理框图如图 16-27 所示。

常用的 X 射线源有两种，一种是利用 Mg 的 K_α 线，另一种是 Al 的 K_α 线。它们的 K_α 双线之间的能量间隔很近，因此 K_α 双线可认为是一条线。MgK_α 线能量为 1254eV，线宽 0.7eV；AlK_α 线能量为 1486eV，线宽 0.9eV。Mg 的 K_α 线稍窄一些，但由于 Mg 的蒸气压较高，用它作阳极时能承受的功率密度比 Al 阳极低。这两种 X 射线源所得射线线宽还不够理想，而且除主射线 K_α 线外，还产生其他能量的伴线，它们也会产生相应的光电子谱峰，干扰光电子谱的正确测量。此外，由于 X 射线源的韧致辐射还会产生连续的背底。用单色器可以使线宽变得更窄，且可除去 X 射线伴线引起的光电子谱峰，以及除去因韧致辐射造成的背底。不过，采用单色器会使 X 射线强度大大削弱。不用单色器，在数据处理时用卷积也能消除 X 射线线宽造成的谱峰重叠现象。测量小的化学位移，可采用以上两种方法中的一种。

X 射线光电子能谱仪所采用的能量分析器，主要是带预减速透镜的半球或接近半球的球偏转分析器 SDA，其次是具有减速栅网的双通筒镜分析器 CMA，因源面积较大而且能量分辨要求高，用前者比较合适。能量分析器的作用是把从样品发射出来的、具有某种能量的光电子选择出来，而把其他能量的电子滤除。对于以上两种能量分析器，选取的能量与加到分

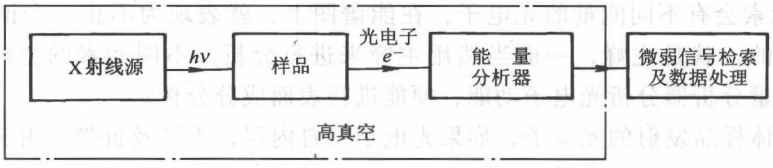


图 16-27 X 射线光电子能谱仪原理框图

析器的某个电压成正比，控制电压就能控制选择的能量。如果加的是扫描电压，便可依次选取不同能量的光电子，从而得到光电子的能量分布，也就是 X 射线光电子能谱。采用预减速时，有两种扫描方式：一种是固定分析器通过(透射)能量方式(CAT 方式)，不管光电子能量是多少，都被减到一个固定的能量再进入分析部分；另一种是固定减速比方式(CRR)，光电子能量按一固定比例减小，然后进入分析部分。

X 射线光电子能谱的背底不像俄歇谱那样强大，因此不用微分法，而是直接测出能谱曲线。由于信号电流非常微弱，大约在 $1 \sim 10^5$cps 范围内，因此用脉冲记数法测量。与俄歇谱相比，分析速度较慢。电子倍增器一般采用通道电子倍增器，大体上能较好地满足要求。近年来各厂家在新的 X 射线光电子能谱仪中采用了位置灵敏检测器(PSD)，明显地提高了信号强度。

X 射线光电子能谱的检测极限受限于背底和噪声。X 射线照射样品产生的光电子在输运到表面的过程中受到非弹性散射损失部分能量后，就不再是信号而成为背底。对于性能良好的 X 射线光电子能谱仪，噪声主要是信号与背底的散粒噪声。所以，X 射线光电子能谱的背底和噪声与被测样品有关。一般说来，检测极限大约为 0.1%。采用位置灵敏检测器能检测含量更小的元素，但设备较复杂，价格较高。

二、定性分析

根据测量所得光电子谱峰位置，可以确定表面存在哪些元素以及这些元素存在于什么化合物中，这就是定性分析。定性分析可借助于手册进行，最常用的手册就是 Perkin-Elmer 公司的 X 射线光电子谱手册。在此手册中有在 MgK_α 和 AlK_α 照射下从 Li 开始各种元素的标准谱图。谱图上有光电子谱峰和俄歇峰的位置，还附有化学位移的数据。对照实测谱图与标准谱图，不难确定表面存在的元素及其化学状态。

定性分析所利用的谱峰，当然应该是元素的主峰(也就是该元素最强、最尖锐的峰)。有时会遇到含量少的某元素主峰与含量多的另一元素的非主峰相重叠的情况，造成识谱的困难。这时可利用“自旋-轨道耦合双线”，也就是不仅看一个主峰，还看与其 n、l 相同但 j 不同的另一峰，这两峰之间的距离及其强度比是与元素有关的，并且对于同一元素，两峰的化学位移又是非常一致的，所以可根据两个峰(双线)的情况来识别谱图。

伴峰的存在与谱峰的分裂会造成识谱的困难，因此，要进行正确的定性分析必须正确鉴别各种伴峰及正确判定谱峰分裂现象。

一般进行定性分析首先进行全扫描(整个 X 射线光电子能量范围扫描)，以鉴定存在的元素，然后再对所选择的谱峰进行窄扫描，以鉴定化学状态。在 XPS 谱图里，Cls、Ols、C(*KLL*)、O(*KLL*)的谱峰通常比较明显，应首先鉴别出来，并鉴别其伴线；然后由强到弱逐步确定测得的光电子谱峰，最后用“自旋-轨道耦合双线”核对所得结论。

在 XPS 中，除光电子谱峰外，还存在 X 射线产生的俄歇峰。对某些元素，俄歇主峰相

当强也比较尖锐。俄歇峰也携带着化学信息，如何合理利用它是一重要问题。

第七节　红外光谱

一、红外光谱概述

1666 年，英国物理学家牛顿做了一次非常著名的实验，他用三棱镜将太阳白光分解为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的七色色带。牛顿导入“光谱”(spectrum)一词来描述这一现象。通常认为牛顿的研究是光谱科学开端的标志。1800 年 4 月 24 日英国伦敦皇家学会(ROYAL SOCIETY)的威廉·赫歇尔发表太阳光在可见光谱的红光之外还有一种不可见的延伸光谱，具有热效应。他所使用的方法很简单，用一支温度计测量经过棱镜分光后的各色光线温度，由紫到红，发现温度逐渐上升，可是当温度计放到红光以外的部分，温度仍持续上升，因而断定有红外线的存在。1887 年，人们在实验室中成功地产生了红外线，使人们认识到：可见光、红外线和无线电波在本质上都是一样的。

1881 年，Abney 和 Festing 第一次将红外线用于分子结构的研究。他们利用 Hilger 光谱仪拍下了 46 个有机液体的 0.7 ~ 1.2μm 区域的红外吸收光谱。由于这种仪器检测器的限制，所能够记录下的光谱波长范围十分有限。1880 年，天文学家 Langley 在研究太阳和其他星球发出的热辐射时发明一种检测装置。用该仪器突破了照相的限制，能够在更宽的波长范围检测分子的红外光谱。瑞典科学家 Angstrem 采用 NaCl 作棱镜和测辐射热仪作检测器第一次记录了分子的基本振动(从基态到第一激发态)频率。1889 年，Angstrem 首次证实，尽管 CO 和 CO_2 都是由碳原子和氧原子组成，但因为是不同的气体分子而具有不同的红外光谱图。这个试验最根本的意义在于它表明了红外吸收产生的根源是分子而不是原子。整个分子光谱学科就是建立在这个基础上的。20 世纪，由于生产实践的需要，推动了各项新技术的发展，红外科学也从实验室走出来，开始应用到生产上，并形成了一门崭新的技术——红外技术。

二、红外光谱分类

红外线是一种电磁波，具有与无线电波及可见光一样的本质。红外线的波长在 0.76 ~ 1000μm 之间，位于无线电波与可见光之间。通常红外线按波长可进行简单分类，比如近红外、中红外、远红外等。物理学告诉我们，任何物体在常规环境下都会由于自身分子原子运动不停地辐射出红外能量，分子和原子的运动越剧烈，辐射的能量越大，反之，辐射的能量越小。温度在热力学温度零度以上的物体，都会因自身的分子运动而辐射出红外线。物体的温度越高，辐射出的红外线越多。物体在辐射红外线的同时，也在吸收红外线，物体吸收了红外线后自身温度就升高。

红外光谱划分为近红外波段 1 ~ 3μm，中红外波段 3 ~ 40μm，远红外波段 40 ~ 1000μm。一般说来，近红外光谱是由分子的倍频、合频产生的，中红外光谱属于分子的基频振动光谱，远红外光谱则属于分子的转动光谱和某些基团的振动光谱。由于绝大多数有机物和无机物的基频吸收带都出现在中红外区，因此中红外区是研究和应用最多的区域，积累的资料也最多，仪器技术最为成熟。通常所说的红外光谱即指中红外光谱。

三、红外光谱仪的研制及其类型

红外光谱仪的研制：1908 年，Coblentz 制备和应用了用氯化钠晶体为棱镜的红外光谱仪；1910 年，Wood 等研制了小阶梯光栅红外光谱仪；1918 年，Sleator 和 Randall 研制出高

分辨仪器。20 世纪 40 年代开始研究双光束红外光谱仪。1950 年由美国 PE 公司开始商业化生产名为 Perkin-Elmer 21 的双光束红外光谱仪。现代红外光谱仪是以傅里叶变换为基础的仪器。该类仪器不用棱镜或者光栅分光，而是用干涉仪得到干涉图，采用傅里叶变换将以时间为变量的干涉图变换为以频率为变量的光谱图。

红外光谱可分为发射光谱和吸收光谱两类。物体的红外发射光谱主要取决于物体的温度和化学组成，由于测试比较困难，红外发射光谱只是一种正在发展的新的实验技术，如激光诱导荧光。将一束不同波长的红外射线照射到物质的分子上，某些特定波长的红外射线被吸收，形成这一分子的红外吸收光谱。每种分子都有由其组成和结构决定的独有的红外吸收光谱，它是一种分子光谱。红外吸收光谱是由分子不停地作振动和转动运动而产生的。分子振动是指分子中各原子在平衡位置附近作相对运动，多原子分子可组成多种振动图形。研究红外光谱的方法主要是吸收光谱法。使用的光谱有两种类型：一种是单通道或多通道测量的棱镜或光栅色散型光谱仪；另一种是利用双光束干涉原理，并进行干涉图的傅里叶变换数学处理的非色散型的傅里叶变换红外光谱仪。因此，红外光谱仪可分为以下几种。

(1) 棱镜和光栅光谱仪　属于色散型，它的单色器为棱镜或光栅，属单通道测量，即每次只测量一个窄波段的光谱元。转动棱镜或光栅，逐点改变其方位后，可测得光源的光谱分布。随着信息技术和电子计算机的发展，出现了以多通道测量为特点的新型红外光谱仪，即在一次测量中，探测器就可同时测出光源中各个光谱元的信息。

(2) 傅里叶变换红外光谱仪　它是非色散型的，其核心部分是一台双光束干涉仪。常用的是迈克尔逊干涉仪。当仪器中的动镜移动时，经过干涉仪的两束相干光间的光程差就改变，探测器所测得的光强也随之变化，从而得到干涉图，干涉光的周期是 $\lambda/2$。干涉光的强度可表示为

$$I(x) = B(\nu)\cos(2\pi\nu x) \tag{16-26}$$

式中，$I(x)$为干涉光信号强度，它与光程差 x 相关；$B(\nu)$为入射光的强度，它是入射光频率的函数。

由于入射光是多色光，频率连续变化，干涉光强度为各种频率单色光的叠加，因此对式(16-26)进行积分，可以得到总的干涉光强度为

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu)\cos(2\pi\nu x)\,\mathrm{d}\nu \tag{16-27}$$

经过傅里叶变换的数学运算后，就可得到入射光的光谱为

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)\cos(2\pi\nu x)\,\mathrm{d}x \tag{16-28}$$

傅里叶变换红外光谱仪工作原理如图 16-28 所示。傅里叶变换红外光谱仪主要由光源、干涉仪、计算机系统等组成，其核心部分是迈克尔逊干涉仪。测定红外吸收光谱，需要能量较小的光源。黑体辐射是最接近理想光源的连续辐射。满足此要求的红外光源是稳定的固体在加热时产生的辐射，常见的有能斯特灯、碳化硅棒及白炽线圈。干涉仪由定镜、动镜、光束分离器和探测器组成，其中光束分离器是核心部分。光束分离器的作用是使进入干涉仪中的光，一半透射到动镜上，一半反射到定镜上，又返回到光束分离器上，形成干涉光后送到样品上。不同红外光谱范围所用的光束分离器不同。当动镜、定镜到达探测器的光程差为 1/2 的偶数倍时，相干光相互叠加，其强度有最大值；当光程差为 1/2 的奇数倍时，相干光

相互抵消，其强度有最小值；当连续改变动镜的位置时，可在探测器得到一个干涉强度对光程差和红外光频率的函数图。所用探测器主要有热探测器和光电探测器，前者有高莱池、热电偶、硫酸三甘肽、氘化硫酸三甘肽等；后者有碲镉汞、硫化铅、锑化铟等。常用的窗片材料有氯化钠、溴化钾、氟化钡、氟化锂、氟化钙，它们适用于近、中红外区。在远红外区可用聚乙烯片或聚酯薄膜。

由红外光源发出的红外光，经准直为平行红外光束进入干涉仪系统，经干涉仪调制后得到一束干涉光。干涉光通过样品，获得含有光谱信息的干涉信号到达探测器(即检测器)上，由检测器将干涉信号变为电信号。此处的干涉信号是一时间函数，即由干涉信号绘出的干涉图，其横坐标是动镜移动时间或动镜移动距离。这种干涉图经过信号转换送入计算机，由计算机进行傅里叶变换的快速计算，即可获得以波数为横坐标的红外光谱图。

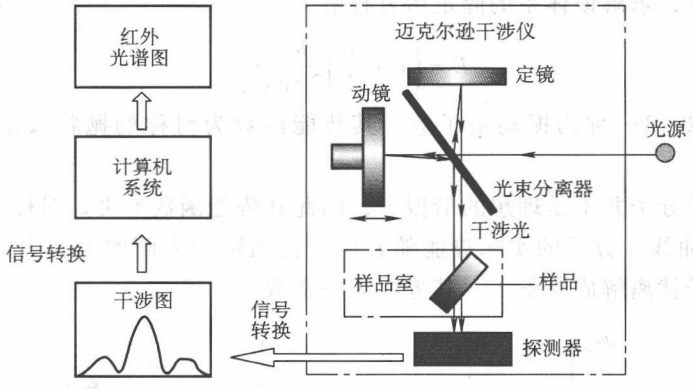


图 16-28　傅里叶变换红外光谱仪工作原理

这种仪器的优点：①多通道测量，使信噪比提高。②光通量高，提高了仪器的灵敏度。③波数值的精确度可达 0.01cm^{-1}。④增加动镜移动距离，可使分辨本领提高。⑤工作波段可从可见区延伸到毫米区，可以实现远红外光谱的测定。

四、红外光谱与分子振动

红外光谱其理论解释是建立在量子力学和群论的基础上的。1900 年，普朗克在研究黑体辐射问题时，给出了著名的普朗克常数 h，表示能量的不连续性。量子力学从此走上历史舞台。1911 年，W. Nernst 指出分子振动和转动的运动形态的不连续性是量子理论的必然结果。1912 年，丹麦物理化学家 Niels Bjerrum 提出 HCl 分子的振动是带负电的 Cl 原子和带正电的 H 原子之间的相对位移。分子的能量由平动、转动和振动组成，并且转动能量量子化的理论被称为旧量子理论或半经典量子理论。后来矩阵、群论等数学和物理方法被应用于分子光谱理论。

理解红外光谱的原理，首先需要明白分子振动问题。可以按照双原子振动和多原子振动来研究。双原子振动可以用谐振子和非谐振子模型来解释。谐振子振动模型可以看成两个用弹簧连接的小球的运动，如图 16-29 所示。根据这样的模型，双原子分子的振动方式就是在这两个原子的键轴方向作简谐振动。将两个原子视为质量为 m_1 和 m_2 的小球。可以把双原子分子称为谐振子，根据胡克定律可以推出

$$\nu' = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{16-29}$$

式中，c 为光速，$c=3\times10^{-8}$m/s；k 为化学键的力常数(N/m)；μ 为折合质量(kg)。

$$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{16-30}$$

由此可见，双原子分子的振动波数取决于化学键的力常数和原子的质量。化学键越强，k 值越大，折合质量越小，振动波数越高。

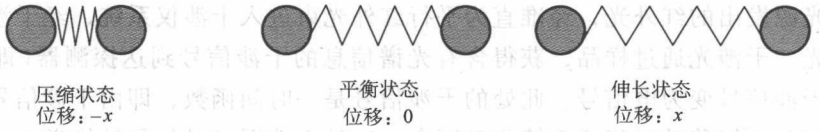


图 16-29 谐振子振动模型

根据量子力学，求解该体系的薛定谔方程解为

$$E=\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{16-31}$$

式中，$\nu=0$，1，2，3…称为振动量子数。其势能函数为对称的抛物线形，如图 16-30a 所示。

实际上双原子分子并不是理想的谐振子，因此其势能函数不再是对称的抛物线形，而是图 16-30b 所示的曲线。分子的实际势能随着原子核间距增大而增大，当原子核间距达到一定程度之后，分子就离解成原子了，其势能为一常数。

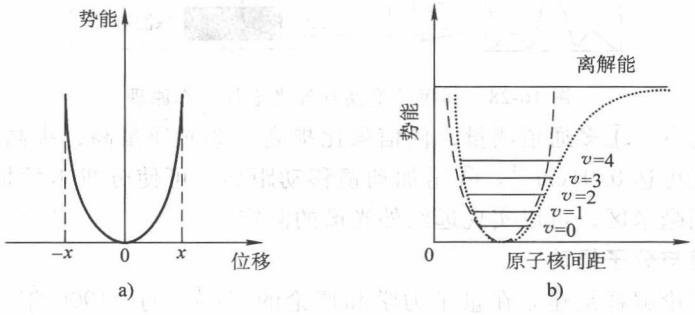


图 16-30 谐振子和非谐振子势能函数

a)谐振子 b)非谐振子

此时按照非谐振子的势能函数求解薛定谔方程，可以得到体系的势能为

$$E=\left(\nu+\frac{1}{2}\right)hc\nu'-\left(\nu+\frac{1}{2}\right)^2xhc\nu'+\cdots \tag{16-32}$$

式(16-32)实际可以看做对谐振子势能函数的进一步校正，通常校正项取到第二项，x 为非谐性常数，其值远小于1。图 16-30b 中水平线为各个振动量子数 ν 所对应的能级，在原子振动振幅较小时，可以近似地用谐振子模型来研究，振幅较大时，则不能用谐振子模型来处理。常温下分子处于最低振动能级，$\nu=0$，此时称为基态。当分子吸收一定波长的红外光后，它可以从基态跃迁到第一激发态 $\nu=1$，此过程中产生的吸收带强度高，称为基频。当然也有从 $\nu=0$ 跃迁到 $\nu=2$、$\nu=3$ 等能级的，产生的吸收带强度依次减弱，称为第一、第二等倍频。

由两个以上原子组成的多原子分子是一个复杂的体系。多原子分子内包含的原子数目和

种类较多，并有各种各样的排布，因此在研究与分子结构相关联的问题时，难以进行精确的理论处理，而往往采用粗略的近似方法。如果分子具有某些对称性，则群论工具是特别有用的。

分子处于确定的电子态并忽略分子的转动，就是纯振动的情况。要描述多原子分子的各种振动方式，首先必须确定各个原子的相对位置。那么需要建立空间坐标(x, y, z)，则每个原子具有 3 个自由度，由 N 个原子组成的分子则具有 $3N$ 个自由度。由于原子不是孤立存在的，而是通过化学键结合形成一个整体分子，因此还必须从分子整体来考虑自由度。分子整体有三个属于分子整体平动(质心沿 x、y、z 三个方向移动)、三个属于分子的转动(对线型分子，只有两个转动自由度)，其余的属于振动自由度，数目是 $3N$-6。每个振动自由度相当于一个基本振动，这些基本的振动构成分子的简正振动。

简正振动的振动状态是分子质心保持不变，整体不转动，每个原子都在其平衡位置附近作简谐振动，其振动频率和相位都相同，即每个原子都在同一瞬间通过其平衡位置，而且同时达到其最大位移值。分子中任何一个复杂振动都可以看成是这些简正振动的线性组合。简正振动的基本形式有伸缩振动和变形振动，如图 16-31 所示。

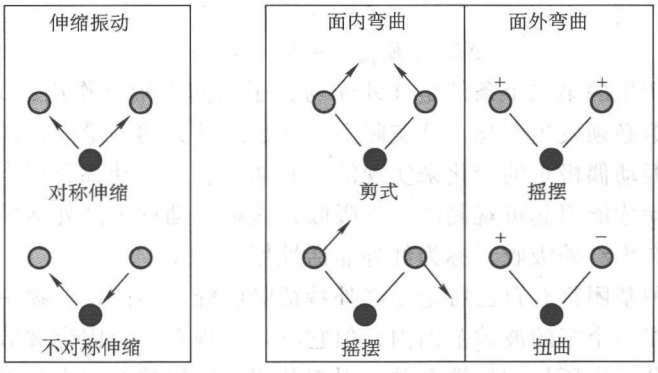


图 16-31　简正振动基本形式

(1) 伸缩振动　原子沿键轴方向伸缩，键长发生变化而键角不变的振动称为伸缩振动，按其对称性它又可以分为对称伸缩振动和不对称伸缩振动。对同一基团，不对称伸缩振动的频率要稍高于对称伸缩振动。

(2) 变形振动(又称弯曲振动或变角振动)　基团键角发生周期变化而键长不变的振动称为变形振动。变形振动又分为面内变形和面外变形振动。面内变形振动是指振动方向位于分子的平面内。面外变形振动是指在垂直于分子平面方向上的振动。面内变形振动又分为剪式和平面摇摆振动。此时两个原子在同一平面内彼此相向弯曲称为剪式振动。若基团键角不发生变化只是作为一个整体在分子的平面内左右摇摆，则是平面摇摆振动。面外变形振动又分为非平面摇摆和扭曲振动。非平面摇摆是指基团作为整体在垂直于分子对称面的前后摇摆，而扭曲振动是指基团离开纸面，方向相反地来回扭动。由于变形振动的力常数比伸缩振动的小，因此，同一基团的变形振动都在其伸缩振动的低频端出现。

每种简正振动都有其特定的振动频率，似乎都应有相应的红外吸收带。实际上，绝大多数化合物在红外光谱图上出现的峰数远小于理论上计算的振动数，这是由如下原因引起的：没有偶极矩变化的振动，不产生红外吸收；相同频率的振动吸收重叠，即简并；仪器不能区

别那些频率十分接近的振动，或吸收带很弱，仪器检测不出；有些吸收带落在仪器检测范围之外。

五、红外光谱产生的条件

当一束具有连续波长的红外光通过物质，物质分子中某个基团的振动频率或转动频率和红外光的频率一样时，分子就吸收能量由原来的基态振(转)动能级跃迁到能量较高的振(转)动能级，分子吸收红外辐射的能量后发生振动和转动能级的跃迁，该处波长的光就被物质吸收。所以，红外光谱法实质上是一种根据分子内部原子间的相对振动和分子转动等信息来确定物质分子结构和鉴别化合物的分析方法。将分子吸收红外光的情况用仪器记录下来，就得到红外光谱图。红外光谱图通常用波长或波数为横坐标，表示吸收峰的位置，用透光率或者吸光度为纵坐标，表示吸收强度。

当外界电磁波照射分子时，若照射的电磁波的能量与分子的两能级差相等，该频率的电磁波就被该分子吸收，从而引起分子对应能级的跃迁，宏观表现为透射光强度变小。电磁波能量与分子两能级差相等为物质产生红外吸收光谱必须满足条件之一，这决定了吸收峰出现的位置。光量子的能量为 $E = h\nu$(ν 为红外辐射频率)，分子相邻的两个振动能级发生能级跃迁时，应满足

$$\Delta E = E_{(\nu+1)} - E_{(\nu)} = h\nu \tag{16-33}$$

红外吸收光谱产生的第二个条件是红外光与分子之间有耦合作用，为了满足这个条件，分子振动时其偶极矩必须发生变化。这实际上保证了红外光的能量能传递给分子，这种能量的传递是通过分子振动偶极矩的变化来实现的。并非所有的振动都会产生红外吸收，只有偶极矩发生变化的振动才能引起可观测的红外吸收，这种振动称为红外活性振动；偶极矩等于零的分子振动不能产生红外吸收，称为红外非活性振动。

组成分子的各种基团都有自己特定的红外特征吸收峰。不同化合物中，同一种官能团的吸收振动总是出现在一个窄的波数范围内，但它不是出现在一个固定波数上，具体出现在哪一波数，与基团在分子中所处的环境有关。引起基团频率位移的因素是多方面的，其中外部因素主要是分子所处的物理状态和化学环境，如温度效应和溶剂效应等。对于导致基团频率位移的内部因素，迄今已知的有分子中取代基的电性效应(如诱导效应、共轭效应、中介效应、偶极场效应等)，机械效应(如质量效应、张力引起的键角效应、振动之间的耦合效应等)。这些问题虽然已有不少研究报道，并有较为系统的论述，但是，若想按照某种效应的结果来定量地预测有关基团频率位移的方向和大小，却往往难以做到，因为这些效应大都不是单一出现的。这样，在进行不同分子间的比较时就很困难。另外，氢键效应和配位效应也会导致基团频率位移，如果发生在分子间，则属于外部因素，若发生在分子内，则属于分子内部因素。红外谱带的强度是一个振动跃迁概率的量度，而跃迁概率与分子振动时偶极矩的变化大小有关，偶极矩变化越大，谱带强度越大。偶极矩的变化与基团本身固有的偶极矩有关，故基团极性越强，振动时偶极矩变化越大，吸收谱带越强；分子的对称性越高，振动时偶极矩变化越小，吸收谱带越弱。

六、基团振动与红外光谱区域

按吸收峰的来源，可以将 400 ~ 4000cm^{-1}的红外光谱图大体上分为基团频率区(1300 ~ 4000cm^{-1})以及指纹区(400 ~ 1300cm^{-1})两个区域。其中特征频率区中的吸收峰基本是由基团的伸缩振动产生，数目不是很多，但具有很强的特征性，因此在基团鉴定工作上很有价

值，主要用于鉴定官能团。如羰基，在酮、酸、酯或酰胺等类化合物中，其伸缩振动总是在1700cm^{-1}左右出现一个强吸收峰。指纹区的情况不同，该区峰多而复杂，没有强的特征性，主要是由一些单键C—O、C—N和C—X(卤素原子)等的伸缩振动及C—H、O—H等含氢基团的弯曲振动以及C—C骨架振动产生。当分子结构稍有不同时，该区的吸收就有细微的差异。这种情况就像每个人都有不同的指纹一样，因而称为指纹区。指纹区对于区别结构类似的化合物很有帮助。

(1) 基团频率区　基团频率区也称为官能团区或特征区。区内的峰是由伸缩振动产生的吸收带，比较稀疏，容易辨认，常用于鉴定官能团。基团频率区大致又可以分为三个小区：①2500～4000cm^{-1}X—H伸缩振动区，X可以是O、N、C或S等原子。O—H基的伸缩振动出现在3200～3650cm^{-1}范围内，它可以作为判断有无醇类、酚类和有机酸类的重要依据。C—H的伸缩振动可分为饱和和不饱和的两种：饱和的C—H伸缩振动出现在3000cm^{-1}以下，不饱和的C—H伸缩振动出现在3000cm^{-1}以上，以此来判别化合物中是否含有不饱和的C—H键。苯环的C—H键伸缩振动出现在3030cm^{-1}附近，它的特征是强度比饱和的C—H价键稍弱，但谱带比较尖锐。不饱和的双键=C—H的吸收出现在3010～3040cm^{-1}范围内，末端=CH_2的吸收出现在3085cm^{-1}附近。叁键≡CH上的C—H伸缩振动出现在更高的区域(3300cm^{-1})附近。② 1900～2500cm^{-1}为叁键和累积双键区，主要包括—C≡C、—C≡N等叁键的伸缩振动，以及—C=C=C、—C=C=O等累积双键的不对称性伸缩振动。—C≡N基的伸缩振动在非共轭的情况下出现在2240～2260cm^{-1}附近。当与不饱和键或芳香核共轭时，该峰位移到2220～2230cm^{-1}附近。若分子中含有C、H、N原子，—C≡N基吸收比较强而尖锐。若分子中含有O原子，且O原子离—C≡N基越近，—C≡N基的吸收越弱，甚至观察不到。③ 1200～1900cm^{-1}为双键伸缩振动区。该区域主要包括三种伸缩振动：C=O伸缩振动出现在1650～1900cm^{-1}，是红外光谱中特征峰且往往是最强的吸收，以此很容易判断酮类、醛类、酸类、酯类以及酸酐等有机化合物。酸酐的羰基吸收带由于振动耦合而呈现双峰。苯的衍生物的泛频谱带，出现在1650～2000cm^{-1}范围，是C—H面外和C=C面内变形振动的泛频吸收，虽然强度很弱，但它们的吸收特征在表征芳香核取代类型上有一定的作用。

(2) 指纹区　900～1800(1300)cm^{-1}区域是C—O、C—N、C—F、C—P、C—S、P—O、Si—O等单键的伸缩振动和C=S、S=O、P=O等双键的伸缩振动吸收。其中C—H对称弯曲振动，对识别甲基十分有用，C—O的伸缩振动在1000～1300cm^{-1}的谱带为甲基的，是该区域最强的峰，也较易识别。

七、影响基团频率的因素

基团频率主要由基团中原子的质量和原子间的化学键力常数决定。然而，分子内部结构和外部环境的改变对它都有影响，因而，同样的基团在不同的分子和不同的外界环境中，基团频率可能会有一个较大的范围。因此了解影响基团频率的因素，对解析红外光谱和推断分子结构都十分有用。影响基团频率位移的因素大致可分为：

(1) 诱导效应　由于取代基具有不同的电负性，通过静电诱导作用，引起分子中电子分布的变化，从而改变了键力常数，使基团的特征频率发生了位移。

(2) 共轭效应　当含有孤对电子的原子(O、S、N等)与具有多重键的原子相连时，也可起类似的共轭作用。由于含有孤对电子的原子的共轭作用，使C=O上的电子云移向氧原

子，C=O 双键的电子云密度平均化，造成 C=O 键的力常数下降，使吸收频率向低波数位移。对同一基团，若诱导效应和共轭效应同时存在，则振动频率最后位移的方向和程度取决于这两种效应的结果。当诱导效应大于共轭效应时，振动频率向高波数移动，反之，振动频率向低波数移动。

（3）氢键效应　氢键的形成使电子云密度平均化，从而使伸缩振动频率降低。

（4）振动耦合　当两个振动频率相同或相近的基团相邻具有一公共原子时，由于一个键的振动通过公共原子使另一个键的长度发生改变，产生一个“微扰”，从而形成了强烈的振动相互作用。其结果是使振动频率发生变化，一个向高频移动，另一个向低频移动，谱带分裂。

八、红外光谱分析应用

红外光谱法主要研究在振动中伴随有偶极矩变化的化合物（没有偶极矩变化的振动在拉曼光谱中出现）。因此，除了单原子和同核分子如 Ne、He、O_2、H_2 等之外，几乎所有的有机化合物在红外光谱区均有吸收。红外吸收带的波数位置、波峰的数目以及吸收谱带的强度反映了分子结构上的特点，红外光谱分析可用于研究分子的结构和化学键，也可以作为表征和鉴别化学物种的方法。红外光谱具有高度特征性，可以采用与标准化合物的红外光谱对比的方法来作分析鉴定。利用化学键的特征波数来鉴别化合物的类型，并可用于定量测定。因此，红外光谱法与其他许多分析方法一样，能进行定性和定量分析。

红外光谱是物质定性的重要方法之一。它的解析能够提供许多关于官能团的信息，可以帮助确定部分乃至全部分子类型及结构。其定性分析有特征性高，分析时间短，需要的试样量少，不破坏试样，测定方便等优点。传统的利用红外光谱法鉴定物质通常采用比较法，即与标准物质对照和查阅标准谱图的方法，但是该方法对于样品的要求较高，并且依赖于谱图库的大小。如果在谱图库中无法检索到一致的谱图，则可以用人工解谱的方法进行分析，这就需要有大量的红外知识及经验积累。大多数化合物的红外谱图是复杂的，即便是有经验的专家，也不能保证从一张孤立的红外谱图上得到全部分子结构信息，如果需要确定分子结构信息，就要借助其他的分析测试手段，如核磁、质谱、紫外光谱等。尽管如此，红外谱图仍是提供官能团信息最方便快捷的方法。

红外光谱定量分析法的依据是朗伯-比尔定律。红外光谱定量分析法与其他定量分析方法相比，存在一些缺点，因此只在特殊的情况下使用。它要求所选择的定量分析峰应有足够的强度，即摩尔吸光系数大的峰，且不与其他峰相重叠。红外光谱的定量分析方法主要有直接计算法、工作曲线法、吸收度比法和内标法等，常用于异构体的分析。

由于分子中邻近基团的相互作用，使同一基团在不同分子中的特征波数有一定变化范围。红外光谱分析特征性强，气体、液体、固体样品都可测定，并具有用量少，分析速度快，不破坏样品的特点。此外，在高聚物的构型、构象、力学性质的研究，以及物理、天文、气象、遥感、生物、医学等领域，也广泛应用红外光谱。

第八节　激光拉曼光谱

一、拉曼光谱概述及原理

拉曼光谱是一种散射光谱。拉曼光谱分析法是基于印度科学家 C. V. 拉曼所发现的拉曼

散射效应，对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面信息，并应用于分子结构研究的一种分析方法。

1928 年，C. V. 拉曼实验发现，当光穿过透明介质时，被分子散射的光发生频率变化，这一现象称为拉曼散射，如图 16-32 所示。拉曼光谱的理论解释是，入射光子能量为 $h\nu_0$，与分子发生非弹性散射，处于基态或者激发态的分子吸收频率为 ν_0 的光子，达到虚态后又发射 $\nu_0-\nu_1$ 的光子，同时分子从低能态跃迁到高能态（斯托克斯线）；处于基态或者激发态的分子吸收频率为 ν_0 的光子，达到虚态后又发射 $\nu_0+\nu_1$ 的光子，同时分子从高能态跃迁到低能态（反斯托克斯线）。处于基态或者激发态的分子吸收频率为 ν_0 的光子，同时也发射频率为 ν_0 的光子，同时分子从原来的能级达到虚态后又返回原来的能级，称为瑞利散射。频率对称分布在 ν_0 两侧的谱线或谱带 $\nu_0\pm\nu_1$ 即为拉曼光谱，其中频率较小的成分 $\nu_0-\nu_1$ 又称为斯托克斯线，频率较大的成分 $\nu_0+\nu_1$ 又称为反斯托克斯线。靠近瑞利散射线两侧的谱线称为小拉曼光谱；远离瑞利线的两侧出现的谱线称为大拉曼光谱。瑞利散射线的强度只有入射光强度的 10^{-3}，拉曼光谱强度大约只有瑞利线的 10^{-3}。小拉曼光谱与分子的转动能级有关，大拉曼光谱与分子振动-转动能级有关。

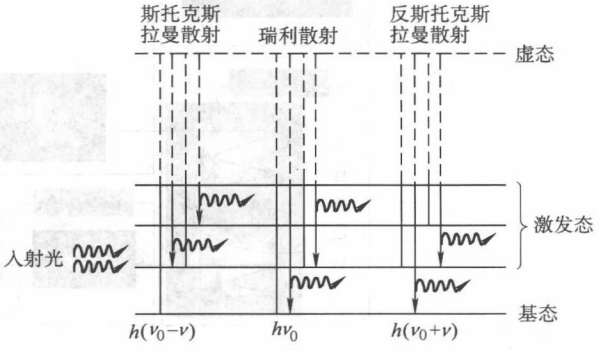


图 16-32　瑞利散射、斯托克斯拉曼散射及反斯托克斯拉曼散射的产生

分子能级的跃迁仅涉及转动能级，发射的是小拉曼光谱；涉及振动-转动能级，发射的是大拉曼光谱。与分子红外光谱不同，极性分子和非极性分子都能产生拉曼光谱。激光器的问世，提供了优质高强度单色光，有力地推动了拉曼散射的研究及其应用。拉曼光谱的应用范围遍及化学、物理学、生物学和医学等各个领域，对于纯定性分析、高度定量分析和测定分子结构都有很大价值。

斯托克斯与反斯托克斯散射光的频率与激发光源频率之差 $\Delta\nu$ 统称为拉曼位移。斯托克斯散射的强度通常要比反斯托克斯散射强度强得多，在拉曼光谱分析中，通常测定斯托克斯散射光线。拉曼位移取决于分子振动能级的变化，不同的化学键或基态有不同的振动方式，决定了其能级间的能量变化，因此，与之对应的拉曼位移是特征的。这是拉曼光谱进行分子结构定性分析的理论依据。

二、激光拉曼光谱仪工作原理

激光拉曼光谱仪的结构主要包括光源、外光路、色散系统、接收系统、信息处理与显示等几部分，如图 16-33 所示。

（1）光源　它的功能是提供单色性好、功率大并且最好能多波长工作的入射光。目前拉曼光谱实验的光源已全部用激光器代替历史上使用的汞灯。对常规的拉曼光谱实验，常见的气体激光器基本上可以满足实验的需要。在某些拉曼光谱实验中要求入射光的强度稳定，这就要求激光器的输出功率稳定。

（2）外光路　外光路部分包括聚光、集光、样品架、滤光和偏振等部件。

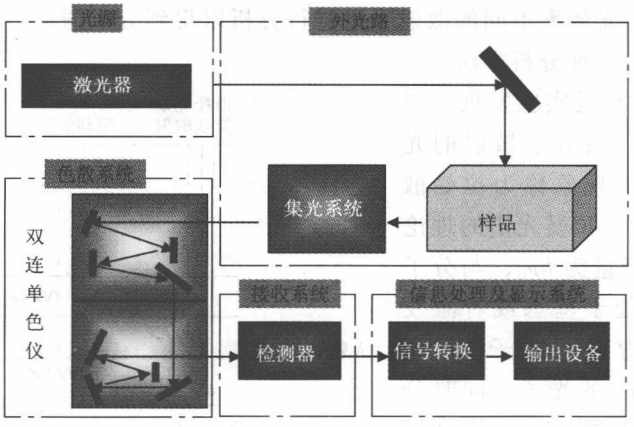


图 16-33 激光拉曼光谱仪工作原理

1）聚光：用一块或两块焦距合适的会聚透镜，使样品处于会聚激光束的腰部，以提高样品光的辐照功率，可使样品在单位面积上辐照功率比不用透镜会聚前增强。

2）集光：常用透镜组或反射凹面镜作散射光的收集镜。通常是由相对孔径数值在 1 左右的透镜组成。为了更多地收集散射光，对某些实验样品可在集光镜对面和照明光传播方向上加反射镜。

3）样品架：样品架的设计要保证使照明最有效和杂散光最少，尤其要避免入射激光进入光谱仪的入射狭缝。为此，对于透明样品，最佳的样品布置方案是使样品被照明部分呈光谱仪入射狭缝形状的长圆柱体，并使收集光方向垂直于入射光的传播方向。

4）滤光：安置滤光部件的主要目的是为了抑制杂散光以提高拉曼散射的信噪比。在样品前面，典型的滤光部件是前置单色器或干涉滤光片，它们可以滤去光源中非激光频率的大部分光能。小孔光阑对滤去激光器产生的等离子线有很好的作用。在样品后面，用合适的干涉滤光片或吸收盒可以滤去不需要的瑞利线的一大部分能量，提高拉曼散射的相对强度。

5）偏振：做偏振谱测量时，必须在外光路中插入偏振元件。加入偏振旋转器可以改变入射光的偏振方向；在光谱仪入射狭缝前加入检偏器，可以改变进入光谱仪的散射光的偏振；在检偏器后设置偏振扰乱器，可以消除光谱仪的退偏干扰。

（3）色散系统　色散系统使拉曼散射光按波长在空间分开，通常使用单色仪。由于拉曼散射强度很弱，因而要求拉曼光谱仪有很好的杂散光水平。各种光学部件的缺陷，尤其是光栅的缺陷，是仪器杂散光的主要来源。当仪器的杂散光本领小于 10^{-4}时，只能作气体、透明液体和透明晶体的拉曼光谱。

（4）接收系统　拉曼散射信号的接收类型分单通道和多通道接收两种。光电倍增管接收就是单通道接收。

（5）信息处理与显示　为了提取拉曼散射信息，常用的电子学处理方法是直流放大、选频和光子计数，然后用记录仪或计算机接口软件画出图谱。

三、拉曼光谱的特点

拉曼散射光谱具有以下明显的特征：

1）拉曼散射谱线的波数虽然随入射光的波数而不同，但对同一样品，同一拉曼谱线的位移与入射光的波长无关，只和样品的振动、转动能级有关。

2）在以波数为变量的拉曼光谱图上，斯托克斯线和反斯托克斯线对称地分布在瑞利散射线两侧，这是由于在上述两种情况下，分别相应于得到或失去了一个振动量子的能量。

3）一般情况下，斯托克斯线比反斯托克斯线的强度大。这是由于 Boltzmann 分布，处于振动基态上的粒子数远大于处于振动激发态上的粒子数。

此外还有以下特点：①由于水的拉曼散射很微弱，拉曼光谱是研究水溶液中的生物样品和化学化合物的理想工具。②拉曼光谱一次可以同时覆盖 50～4000cm^{-1}的区间，可对有机物及无机物进行分析。相反，若让红外光谱覆盖相同的区间则必须改变光栅、光束分离器、滤波器和检测器。③拉曼光谱谱峰清晰尖锐，更适合定量研究、数据库搜索以及运用差异分析进行定性研究。在化学结构分析中，独立的拉曼光谱区间的强度和功能集团的数量相关。④因为激光束的直径在它的聚焦部位通常只有 0.2～2mm，常规拉曼光谱只需要少量的样品就可以得到。这是拉曼光谱相对常规红外光谱一个很大的优势。而且，拉曼显微镜物镜可将激光束进一步聚焦至 20μm 甚至更小，可分析更小面积的样品。⑤共振拉曼效应可以用来有选择性地增强大生物分子特征发色基团的振动，这些发色基团的拉曼光强能被选择性地增强 10^3～10^4 倍。拉曼光谱技术提供快速、简单、可重复、且更重要的是无损伤的定性、定量分析，它无需样品准备，样品可直接通过光纤探头或者通过玻璃、石英和光纤测量。

四、红外光谱与拉曼光谱比较

（1）相同点　对于一个给定的化学键，其红外吸收频率与拉曼位移相等，均代表第一振动能级的能量。因此，对某一给定的化合物，某些峰的红外吸收波数与拉曼位移完全相同，红外吸收波数与拉曼位移均在红外光区，两者都反映分子的结构信息。

（2）不同点　红外光谱的入射光及检测光均是红外光，而拉曼光谱的入射光大多数是可见光，散射光也是可见光。红外光谱测定的是光的吸收，横坐标用波数或波长表示，而拉曼光谱测定的是光的散射，横坐标是拉曼位移。两者的产生机理不同。红外吸收是由于振动引起分子偶极矩或电荷分布变化产生的，拉曼散射是由于键上电子云分布产生瞬间变形引起暂时极化，是极化率的改变，产生诱导偶极，当返回基态时发生的散射，散射的同时电子云也恢复原态。红外光谱用能斯特灯、碳化硅棒或白炽线圈作光源，而拉曼光谱仪用激光作光源。用拉曼光谱分析时，样品不需前处理。而用红外光谱分析样品时，样品要经过前处理，液体样品常用液膜法，固体样品可用调糊法，高分子化合物常用薄膜法，气体样品的测定可使用窗板间隔为 2.5～10cm 的大容量气体池。红外光谱主要反映分子的官能团，而拉曼光谱主要反映分子的骨架，主要用于分析生物大分子。拉曼光谱和红外光谱可以互相补充，对于具有对称中心的分子来说，具有一互斥规则：与对称中心有对称关系的振动，红外不可见，拉曼可见；与对称中心无对称关系的振动，红外可见，拉曼不可见。

五、拉曼光谱分析应用

（1）定性与定量分析　拉曼位移是分子结构的特征参数，它不随激发光频率的改变而改变。这是拉曼光谱可以作为分子结构定性分析的理论依据。激光拉曼光谱法的应用有以下几种：在有机化学上的应用，在高聚物上的应用，在生物方面的应用，在表面和薄膜方面的应用。

（2）有机化学　拉曼光谱在有机化学方面主要是用作结构鉴定的手段，拉曼位移的大小、强度及拉曼峰形状是鉴定化学键、官能团的重要依据。利用偏振特性，拉曼光谱还可以作为顺反式结构判断的依据。

（3）高聚物　拉曼光谱可以提供关于碳链或环的结构信息。在确定异构体（单体异构、位置异构、几何异构等）的研究中，拉曼光谱可以发挥其独特作用。电活性聚合物如聚毗咯、聚噻吩等的研究常利用拉曼光谱为工具，在高聚物的工业生产方面，如对受挤压线性聚乙烯的形态、高强度纤维中紧束分子的观测，以及聚乙烯磨损碎片结晶度的测量等研究中都采用拉曼光谱。

（4）生物　拉曼光谱是研究生物大分子的有力手段，由于水的拉曼光谱很弱，谱图又很简单，故拉曼光谱可以在接近自然状态、活性状态下来研究生物大分子的结构及其变化。拉曼光谱在蛋白质二级结构的研究、DNA 和致癌物分子间的作用、动脉硬化操作中的钙化沉积和红细胞膜等研究中的应用均有文献报道。

第九节　紫外-可见吸收光谱

一、紫外-可见吸收光谱概述

约翰·威廉·里特在 1801 年发现紫外线光，紫外光是波长比可见光短，但比 X 射线长的电磁辐射。紫外光在电磁波谱中波长范围为 10～400nm。这范围内开始于可见光的短波极限，而与长波 X 射线的波长相重叠。紫外光被划分为 A 射线、B 射线和 C 射线（简称 UVA、UVB 和 UVC），波长范围分别为 315～400nm、280～315nm、190～280nm。

可见光是电磁波谱中人眼可以感知的部分，可见光谱没有精确的范围。一般人的眼睛可以感知的电磁波的波长在 400～700nm 之间，但还有一些人能够感知到波长在 380～780nm 之间的电磁波。正常视力的人眼对波长约为 555nm 的电磁波最为敏感，这种电磁波处于光学频谱的绿光区域。人眼可以看见的光的范围受大气层影响。大气层对于大部分的电磁波辐射来讲都是不透明的，只有可见光波段和其他少数（如无线电通信）波段等例外。

紫外-可见吸收光谱法是利用某些物质的分子吸收 10～800nm 光谱区的辐射来进行分析测定的方法，这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁，广泛用于有机和无机物质的定性和定量测定。该方法具有灵敏度高，准确度好，选择性优，操作简便，分析速度好等特点。

分子的紫外-可见吸收光谱法是基于分子内电子跃迁产生的吸收光谱进行分析的一种常用的光谱分析法。分子在紫外-可见光区的吸收与其电子结构紧密相关。紫外光谱的研究对象大多是具有共轭双键结构的分子。紫外-可见光研究对象大多在 200～380nm 的近紫外光区和/或 380～780nm 的可见光区有吸收。紫外-可见吸收测定的灵敏度取决于产生光吸收分子的摩尔吸收系数。该法仪器设备简单，应用十分广泛。如医院的常规化验中，95% 的定量分析都用紫外-可见分光光度法。在化学研究中，如平衡常数的测定、求算主-客体结合常数等都离不开紫外-可见吸收光谱。

二、紫外-可见吸收光谱产生机理

紫外吸收光谱、可见吸收光谱都属于电子光谱，它们都是由于价电子的跃迁而产生的。用一束具有连续波长的紫外-可见光照射材料，其中某些波长的光被材料的分子吸收。若材料的吸光度对波长作图就可以得到该材料的紫外-可见吸收光谱。在紫外-可见吸收光谱中，常常用最大吸收位置处波长 λ_{max} 和该波长的摩尔吸收系数 ε_{max} 来表征材料的吸收特征。

1. 分子轨道

在理解电子跃迁之前，首先需要明白分子轨道理论。分子轨道理论(MO 理论)是处理双原子分子及多原子分子结构的一种有效的近似方法。它与价键理论不同，后者着重于用原子轨道的重组杂化成键来理解结构，而前者则注重于分子轨道的认知，即认为分子中的电子围绕整个分子运动。1932 年，美国化学家 RS Mulliken 和德国化学家 F Hund 提出了一种新的共价键理论——分子轨道理论(molecular orbital theory)，即 MO 法。该理论注意了分子的整体性，因此较好地说明了多原子分子的结构。目前，该理论在现代共价键理论中占有很重要的地位。

原子在形成分子时，所有电子都有贡献，分子中的电子不再从属于某个原子，而是在整个分子空间范围内运动。在分子中电子的空间运动状态可用相应的分子轨道波函数 ψ(称为分子轨道)来描述。分子轨道和原子轨道的主要区别在于：①在原子中，电子的运动只受一个原子核的作用，原子轨道是单核系统；而在分子中，电子则在所有原子核势场作用下运动，分子轨道是多核系统。②原子轨道的名称用 s、p、d…符号表示，而分子轨道的名称则相应地用 σ、π、δ…符号表示。

分子轨道可以由分子中原子轨道波函数的线性组合(linear combination of atomic orbitals，LCAO)而得到。几个原子轨道可组合成几个分子轨道，其中有一半分子轨道分别由正负符号相同的两个原子轨道叠加而成，两核间电子的概率密度增大，其能量较原来的原子轨道能量低，有利于成键，称为成键分子轨道，如 σ、π 轨道(轴对称轨道)；另一半分子轨道分别由正负符号不同的两个原子轨道叠加而成，两核间电子的概率密度很小，其能量较原来的原子轨道能量高，不利于成键，称为反键分子轨道，如 σ^*、π^* 轨道(镜面对称轨道，反键轨道的符号上常加“*”以与成键轨道区别)。若组合得到的分子轨道的能量跟组合前的原子轨道能量没有明显差别，也就是说化合物分子中存在未参与成键的电子对，是孤对电子也叫非键电子，简称为 n 电子，所得的分子轨道叫做非键分子轨道，即 n 轨道。

2. 原子轨道线性组合的原则

(1) 对称性匹配原则　只有对称性匹配的原子轨道才能组合成分子轨道，这称为对称性匹配原则。原子轨道有 s、p、d 等各种类型，从它们的角度分布函数的几何图形可以看出，它们对于某些点、线、面等有着不同的空间对称性。对称性是否匹配，可根据两个原子轨道的角度分布图中波瓣的正、负号对于键轴(设为 x 轴)或对于含键轴的某一平面的对称性决定。

(2) 能量近似原则　在对称性匹配的原子轨道中，只有能量相近的原子轨道才能组合成有效的分子轨道，而且能量越相近越好，这称为能量近似原则。

(3) 轨道最大重叠原则　对称性匹配的两个原子轨道进行线性组合时，其重叠程度越大，则组合成的分子轨道的能量越低，所形成的化学键越牢固，这称为轨道最大重叠原则。

在上述三条原则中，对称性匹配原则是首要的，它决定原子轨道有无组合成分子轨道的可能性。能量近似原则和轨道最大重叠原则是在符合对称性匹配原则的前提下，决定分子轨道组合效率的问题。

(4) 电子在分子轨道中的排布也遵守原子轨道电子排布的同样原则　即 Pauli 不相容原理、能量最低原理和 Hund 规则。具体排布时，应先知道分子轨道的能级顺序。目前这个顺序主要借助于分子光谱实验来确定。

(5) 在分子轨道理论中，用键级(bond order)表示键的牢固程度　键级的定义是：键级

=(成键轨道上的电子数 - 反键轨道上的电子数)/2。键级也可以是分数。一般说来，键级越高，键越稳定；键级为零，则表明原子不可能结合成分子，键级越低(反键数越多)，键长越大。

(6) 键能　在绝对零度下，将处于基态的双分子 AB 拆开成也处于基态的 A 原子和 B 原子时，所需要的能量叫 AB 分子的键离解能，常用符号 D(A-B)来表示。

(7) 键角　键和键的夹角。如果已知分子的键长和键角，则分子的几何构型就确定了。

3. 电子跃迁类型

分子轨道的能量大小关系如图 16-34 所示，$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$。通常情况下，分子中能产生跃迁的电子都是处于较低的能量状态，如 σ 轨道、π 轨道和 n 轨道。当电子受到紫外-可见光的作用后吸收辐射能量，发生电子跃迁，可以从成键轨道跃迁到反键轨道，或者从非键轨道跃迁到反键轨道。具体包括以下六种跃迁：$n \rightarrow \pi^*$、$\pi \rightarrow \pi^*$、$n \rightarrow \sigma^*$、$\pi \rightarrow \sigma^*$、$\sigma \rightarrow \pi^*$、$\sigma \rightarrow \sigma^*$。其中 $n \rightarrow \pi^*$、$\pi \rightarrow \pi^*$ 两种跃迁的能量相对较小，相应波长多出现在紫外-可见光区域。而其他四种跃迁能量相对较大，所产生的吸收谱多位于真空紫外区(0 ~ 200nm)。也就是说不同的电子跃迁类型对应不同的跃迁能量，即吸收谱位置不一样。显然，电子跃迁类型和分子的结构及其基团密切相关。可以根据分子结构来预测可能产生的电子跃迁类型。反过来说，特殊的结构就会有特殊的电子跃迁，对应着不同的能量(波长)，反映在紫外-可见吸收光谱图上就有一定位置、一定强度的吸收峰，根据吸收峰的位置和强度就可以推知待测样品的结构信息。

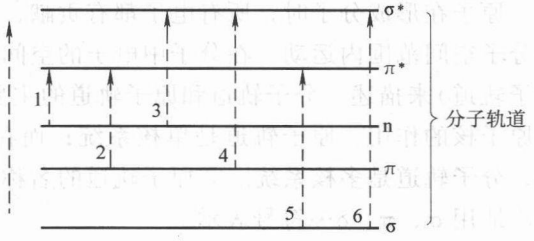


图 16-34　分子轨道与电子跃迁示意图

三、朗伯-比尔定律

当一束平行单色光(只有一种波长的光)照射有色溶液时，光的一部分被吸收，一部分透过溶液(图 16-35)。设入射光的强度为 I_0，溶液的浓度为 c，液层的厚度为 b，透射光强度为 I，则

$$\lg \frac{I_0}{I} = Kcb \qquad (16\text{-}34)$$

式中，$\lg(I_0/I)$ 表示光线透过溶液时被吸收的程度，一般称为吸光度(A)或消光度(E)。因此，式(16-34)又可写为

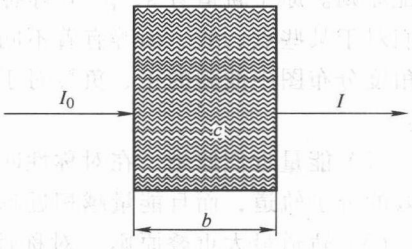


图 16-35　光吸收示意图

$$A = Kcb \qquad (16\text{-}35)$$

式(16-35)为朗伯-比尔定律的数学表示式。它表示一束单色光通过溶液时，溶液的吸光度与溶液的浓度和液层厚度的乘积成正比。式中，K 为吸光系数，当溶液浓度 c 和液层厚度 b 的数值均为 1 时，$A = K$，即吸光系数在数值上等于 c 和 b 均为 1 时溶液的吸光度。对于同一物质和一定波长的入射光而言，它是一个常数。

比色法中常把 I/I_0 称为透光度，用 T 表示，透光度和吸光度的关系如下

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = -\lg T \tag{16-36}$$

当 c 以 $mol \cdot L^{-1}$ 为单位时，吸光系数称为摩尔吸光系数，用 ε 表示，其单位是 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。当 c 以质量体积浓度（$g \cdot mL^{-1}$）表示时，吸光系数称为百分吸光系数，单位是 $mL \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$。吸光系数越大，表示溶液对入射光越容易吸收，当 c 有微小变化时就可使 A 有较大的改变，故测定的灵敏度较高。一般 ε 值在 103 以上即可进行比色分析。

四、紫外-可见吸收光谱法特点及其影响因素

紫外-可见吸收光谱所对应的电磁波长较短，能量大，它反映了分子中价电子能级跃迁情况。主要应用于共轭体系（共轭烯烃和不饱和羰基化合物）及芳香族化合物的分析。由于电子能级改变的同时，往往伴随有振动能级的跃迁，所以电子光谱图比较简单，但峰形较宽。一般来说，利用紫外-可见光吸收光谱进行定性分析信号较少。紫外-可见吸收光谱常用于共轭体系的定量分析，灵敏度高，检出限低。

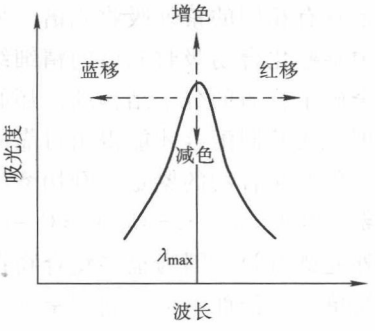


图 16-36　蓝移、红移、增色、减色效应示意图

影响紫外-可见光吸收光谱的因素有共轭效应、超共轭效应、溶剂效应、溶剂 pH 值。各种因素对吸收谱带的影响表现为谱带位移、谱带强度的变化、谱带精细结构的出现或消失等。谱带位移包括蓝移（或紫移）和红移。蓝移（或紫移）指吸收峰向短波长移动，红移指吸收峰向长波长移动。吸收峰强度变化包括增色效应和减色效应。前者指吸收强度增加，后者指吸收强度减小。各种因素对吸收谱带的影响结果如图 16-36 所示。

五、紫外-可见吸收光谱仪工作原理

紫外-可见吸收光谱仪由光源、单色器、吸收池、检测器以及数据处理及记录（计算机）等部分组成，如图 16-37 所示。为得到全波长范围（200 ~ 800nm）的光，使用分立的双光源，其中氘灯的波长为 185 ~ 395nm，钨灯的为 350 ~ 800nm。绝大多数仪器都通过一个动镜实现光源之间的平滑切换，可以平滑地在全光谱范围扫描。光源发出的光通过光孔调制成光束，然后进入单色器；单色器由色散棱镜或衍射光栅组成，光束从单色器的色散元件发出后成为多组分不同波长的单色光，通过光栅的转动分别将不同波长的单色光经狭缝送入样品池，然后进入检测器（检测器通常为光电管或光电倍增管），最后由电子放大电路放大，从微安表或数字电压表读取吸光度，或驱动记录设备，得到光谱图。

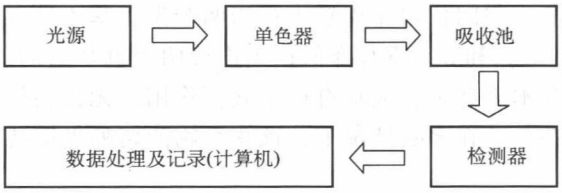


图 16-37　紫外-可见分光光度计的工作原理图

六、紫外-可见吸收光谱法应用

物质的紫外吸收光谱基本上是其分子中生色团及助色团的特征，而不是整个分子的特征。分子中本身不吸收辐射，而能使分子中生色基团的吸收峰向长波长移动，并增强其强度的基团有羟基、胺基和卤素等。当吸电子基（如—NO_2）或给电子基（含未成键 p 电子的杂原子基团，如—OH、—NH_2 等）连接到分子中的共轭体系时，都能导致共轭体系电子云的流动

性增大，分子中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能级差减小，最大吸收波长移向长波，颜色加深。这些基团被称为助色团。助色团可分为吸电子助色团和给电子助色团。生色团是指分子中含有的能对光辐射产生吸收，具有跃迁的不饱和基团。某些有机化合物分子中存在含有不饱和键的基团，能够在紫外及可见光区域内(200～800nm)产生吸收，且吸收系数较大，这种吸收具有波长选择性，吸收某种波长(颜色)的光，而不吸收另外波长(颜色)的光，从而使物质显现颜色，所以称为生色团，又称发色团。

如果物质组成的变化不影响生色团和助色团，就不会显著地影响其吸收光谱，如甲苯和乙苯具有相同的紫外吸收光谱。另外，外界因素如溶剂的改变也会影响吸收光谱，在极性溶剂中某些化合物吸收光谱的精细结构会消失，成为一个宽带。所以，只根据紫外光谱是不能完全确定物质的分子结构的，还必须与红外吸收光谱、核磁共振波谱、质谱以及其他化学、物理方法共同配合才能得出可靠的结论。

(1) 化合物的鉴定　利用紫外光谱可以推导有机化合物的分子骨架中是否含有共轭结构体系，如 C=C—C=C、C=C—C=O、苯环等。利用紫外光谱鉴定有机化合物远不如利用红外光谱有效，因为很多化合物在紫外没有吸收或者只有微弱的吸收，并且紫外光谱一般比较简单，特征性不强。利用紫外光谱可以用来检验一些具有大的共轭体系或发色官能团的化合物，可以作为其他鉴定方法的补充。

(2) 纯度检查　如果有机化合物在紫外-可见光区没有明显的吸收峰，而杂质在紫外区有较强的吸收，则可利用紫外光谱检验化合物的纯度。

(3) 异构体的确定　对于异构体的确定，可以通过经验规则计算出 λ_{max} 值，与实测值比较，即可证实化合物是哪种异构体。

(4) 位阻作用的测定　由于位阻作用会影响共轭体系的共平面性质，当组成共轭体系的生色基团近似处于同一平面，两个生色基团具有较大的共振作用时，λ_{max} 不改变，ε_{max} 略为降低，空间位阻作用较小；当两个生色基团具有部分共振作用，两共振体系部分偏离共平面时，λ_{max} 和 ε_{max} 略有降低；当连接两生色基团的单键或双键被扭曲得很厉害，以致两生色基团基本未共轭，或具有极小共振作用或无共振作用，剧烈影响其紫外光谱特征时，情况较为复杂化。在多数情况下，该化合物的紫外光谱特征近似等于它所含孤立生色基团光谱的“加合”。

(5) 氢键强度的测定　溶剂分子与溶质分子缔合生成氢键时，对溶质分子的紫外光谱有较大的影响。对于羰基化合物，根据在极性溶剂和非极性溶剂中 R 带的差别，可以近似测定氢键的强度。

(6) 定量分析　朗伯-比尔定律是紫外-可见吸收光谱法进行定量分析的理论基础。

第十节　原子发射光谱

一、原子发射光谱概述

原子发射光谱法(Atomic Emission Spectrometry，AES)是指利用物质在热激发或电激发下，每种元素的原子或离子发射特征光谱来判断物质的组成，而进行元素的定性与定量分析的方法。原子发射光谱法可对约 70 种元素(金属元素及磷、硅、砷、碳、硼等非金属元素)进行分析。在一般情况下，用于 1%(质量分数)以下含量的组分测定，检出限可达 10^{-6}，精

密度为 ±10% 左右，线性范围约 2 个数量级。这种方法可有效地用于测量高、中、低含量的元素。

原子发射光谱法是指根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析的方法。在正常状态下，元素处于基态，元素在受到热（火焰）或电（电火花）激发时，由基态跃迁到激发态，返回到基态时，发射出特征光谱（线状光谱）。原子发射光谱法包括了三个主要的过程：

1）由光源提供能量使样品蒸发，形成气态原子，并进一步使气态原子激发而产生光辐射。

2）将光源发出的复合光经单色器分解成按波长顺序排列的谱线，形成光谱。

3）用检测器检测光谱中谱线的波长和强度。

由于待测元素原子的能级结构不同，因此发射谱线的特征不同，据此可对样品进行定性分析；而根据待测元素原子的浓度不同，因此发射强度不同，可实现元素的定量测定。

二、原子发射光谱基本原理

原子发射光谱分析是根据原子所发射的光谱来测定物质的化学组分的。不同物质由不同元素的原子所组成，而原子都包含着一个结构紧密的原子核，核外围绕着不断运动的电子。每个电子处于一定的能级上，具有一定的能量。在正常的情况下，原子处于稳定状态，它的能量是最低的，这种状态称为基态。但当原子受到能量（如热能、电能等）的作用时，原子由于与高速运动的气态粒子和电子相互碰撞而获得了能量，使原子中外层的电子从基态跃迁到更高的能级上，处在这种状态的原子称为激发态。电子从基态跃迁至激发态所需的能量称为激发电位。激发态是不稳定的，平均寿命为 $10^{-10}\sim10^{-8}$s，容易发射出相应特征频率的光子返回到基态或低（亚）激发态而呈现一系列特征光谱线。随后激发原子就要跃迁回到低能态或基态，同时释放出多余的能量，如果以辐射的形式释放能量，该能量就是释放光子的能量。因为原子核外电子能量是量子化的，因此伴随电子跃迁而释放的光子能量就等于电子发生跃迁的两能级的能量差。

$$\Delta E=\frac{hc}{\lambda} \tag{16-37}$$

式中，h 为普朗克常数；c 为光速；λ 为发射谱线的特征波长。

这些特征光谱线经过光学色散系统分别被会聚在感光板上或被光电器件所接收，根据特征谱线的波长及强度对元素进行定性或定量分析，这便是原子发射光谱法。

由于原子在激发时可能被激发到不同的高能级，又可能以不同形式跃迁到不同的低能级，所以可以发射出不同波长的谱线。电子在两个能级间每秒跃迁发生可能性的大小称为跃迁概率。

$$I=N_iAh\nu \tag{16-38}$$

式中，I 为谱线强度；N_i 为单位体积内处于第 i 个能级的原子数；A 为电子在某两个能级之间的跃迁概率；h 为普朗克常数；ν 为发射谱线的频率。

原子从最低激发态返回到基态所发射的谱线常称为第一共振线，它是众多光谱线中最强的，一般也是元素分析中最灵敏的谱线。通常将它作为元素定性、定量分析的主要分析线。

三、原子发射光谱仪组成

原子发射光谱仪主要由激发光源、分光系统和检测器三部分组成，如图 16-38 所示。首

先激发光源对样品作用，使得样品元素的原子发生辐射，辐射的特征光经过分光系统之后被检测器接收，随后送入信号处理器及计算机系统。这里分光系统包括各类光路系统、狭缝、色散元件等。

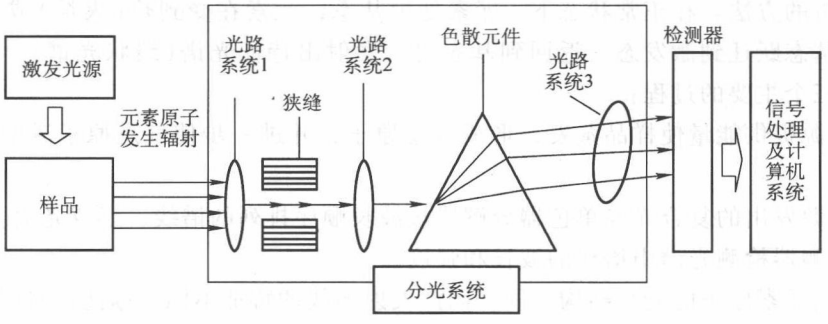


图 16-38 原子发射光谱仪的工作原理图

（1）激发光源 光源具有使试样蒸发、解离、原子化、激发、跃迁产生光辐射的作用。光源对光谱分析的检出限、精密度和准确度都有很大的影响。目前常用的光源有火焰、直流电弧、交流电弧、电火花、激光及电感耦合高频等离子体(ICP)。火焰是最早的原子发射光谱光源。顾名思义就是通过燃气燃烧产生热量使得样品发生激发。优点是设备简单，操作方便，稳定性好，但是火焰温度一般只有 2000～3000K，不能满足激发电位高的原子。电弧激发光源包括直流和交流电弧光源。原理是当较大的电流通过电极之间时产生强烈的电弧放电，能量高，当样品处于电弧放电区域时，能使样品激发，从而发射线光谱。直流电弧光源温度能够达到 4000～7000K，优点是分析灵敏度高，适合定性分析。但是弧光稳定性差，不适合定量分析。交流电弧具有脉冲性，电流密度比直流电弧大得多，温度高，优点是稳定性好，但灵敏度稍差。电火花是指利用变压器把电压升高后，向电容器充电，当电容器的电压达到一定值之后将空气击穿发生放电。优点是稳定性好，温度高，缺点是灵敏度差。激光光源的单色性好，灵敏度高，焦点温度高。

ICP 光源是指采用等离子体作为加热光源。等离子体又叫做电浆，是由部分电子被剥夺后的原子及原子被电离后产生的正负电子组成的离子化气体状物质，被视为是除去固、液、气外，物质存在的第四态。ICP 光源具有温度高，基体效应小，检出限度低，线性范围宽等优点，是比较理想的光源。样品由载气(氩气)引入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的中心通道，在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发，使所含元素发射各自的特征谱线。根据各元素特征谱线的存在与否，鉴别样品中是否含有某种元素(定性分析)；由特征谱线的强度测定样品中相应元素的含量(定量分析)。电感耦合等离子体光源的“点燃”，需具备持续稳定的纯氩气流、炬管、感应圈、高频发生器、冷却系统等条件。样品气溶胶被引入等离子体光源后，在 6000～10000K 的高温下，发生去溶剂、蒸发、离解、激发、电离、发射谱线。

（2）分光系统 由一些棱镜和光栅组合而成。不同波长的复合光通过棱镜后，光因为波长不同而被分开。光栅是用玻璃或者金属板做成，上面刻有大量宽度和距离都相等的平行线。利用单缝衍射和多缝干涉进行分光。

（3）检测器 在原子发射光谱法中，常用的检测方法有目视法，摄谱法和光电法。目视

法，顾名思义就是用眼看谱线的强度，此方法仅适合可见光波段，目前应用较少。摄谱法是指用感光板来记录光谱，通过对谱线的黑度来进行光谱定量分析的方法。光电法，以电感耦合等离子体原子发射光谱的检测系统为例，它的检测器为光电转换器，它是利用光电效应将不同波长光的辐射能转化成电信号。常见的光电转换器有光电倍增管和固态成像系统两类。固态成像系统是一类以半导体硅片为基材的光敏元件制成的多元阵列集成电路式的焦平面检测器，如电荷耦合器件(CCD)、电荷注入器件(CID)等，具有多谱线同时检测能力，检测速度快，动态线性范围宽，灵敏度高等特点。检测系统应保持性能稳定，具有良好的灵敏度、分辨率和光谱响应范围。

四、原子发射光谱的应用及特点

(1) 定性分析　每一种元素的原子都有它的特征光谱，根据原子光谱中的元素特征谱线就可以确定试样中是否存在被检元素。通常将元素特征光谱中强度较大的谱线称为元素的灵敏线。只要在试样光谱中检出了某元素的灵敏线，就可以确认试样中存在该元素。反之，若在试样中未检出某元素的灵敏线，就说明试样中不存在被检元素，或者该元素的含量在检测灵敏度以下。光谱定性分析常采用摄谱法，通过比较试样光谱与纯物质光谱或铁光谱来确定元素的存在。

(2) 半定量分析　摄谱法是目前光谱半定量分析最重要的手段，它可以迅速地给出试样中待测元素的大致含量，常用的方法有谱线黑度比较法和显现法等。

(3) 定量分析　由于发射光谱分析受实验条件波动的影响，使谱线强度测量误差较大，为了补偿这种因波动而引起的误差，通常采用内标法进行定量分析。内标法是利用分析线和比较线强度比对元素含量的关系来进行光谱定量分析的方法。所选用的比较线称为内标线，提供内标线的元素称为内标元素。

原子发射光谱的特点：

(1) 操作简单，分析快速　通常无需对试样进行处理(如：化学转化等操作)，而可直接测量。对矿物、岩石等试样，可同时进行几十种金属元素的定性、半定量分析测定。利用光电光谱可在炼钢炉前 1～2min 内同时测定钢中 20 多种元素。用等离子体发射光谱甚至可在 1min 内同时测定水中 48 个元素，且灵敏度可达 ng/g 数量级。

(2) 灵敏度高　相对灵敏度可达 0.1～10μg/g，绝对灵敏度可达 10^{-9}g 甚至更小。但对非金属元素、卤素、氧族等元素测定灵敏度稍差。

(3) 选择性好　不需经化学分离，只要选择合适条件，可同时测定几十种元素。对于化学性质相近的元素，如 Nb 与 Ta，Zr 与 Hf，特别是稀土元素，一般化学方法只能测定其总量，难以分别测定，而光谱分析却较易进行各元素的单独测定。

(4) 试样用量较少　一般只需几毫克至数十毫克。有时可在基本不损坏试样的情况下作全分析。用激光光源可进行直径在 10～300μm 的微区分析。

(5) 微量分析准确度高　通常情况下相对误差仅为 5%～20%，但在含量小于 0.1% 时，准确度优于化学分析法。含量越低，其优越性越突出，因此非常适用于微量及痕量元素的分析，而广泛应用于核能、国防工业、半导体材料、高纯材料的分析中。

(6) 只能确定物质的元素组成与含量，不能给出物质分子及其结构的信息。

第十一节 原子吸收光谱

一、原子吸收光谱概述

1859 年，G. Kirchhoff 与 R. Bunson 在研究碱金属和碱土金属的火焰光谱时，发现钠蒸气发出的光通过温度较低的钠蒸气时，会引起钠光的吸收，并且根据钠发射线与暗线在光谱中位置相同这一事实，断定太阳连续光谱中的暗线，正是太阳外围大气圈中的钠原子对太阳光谱中的钠辐射吸收的结果。原子吸收光谱作为一种实用的分析方法是从 1955 年开始的。澳大利亚的 A. Walsh 的研究工作“原子吸收光谱在化学分析中的应用”奠定了原子吸收光谱法的基础。到了 60 年代中期，原子吸收光谱开始进入迅速发展的时期。

近年来，使用连续光源和中阶梯光栅，结合使用光导摄像管、二极管阵列多元素分析检测器，设计出了微机控制的原子吸收分光光度计，为解决多元素同时测定开辟了新的前景。原子吸收光谱法根据蒸气相中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度来测定试样中被测元素的含量。它在地质、冶金、机械、化工、农业、食品、轻工、生物医药、环境保护、材料科学等各个领域有广泛的应用。

二、原子吸收光谱基本原理

当有辐射通过自由原子蒸气，且入射辐射的频率等于原子中的电子由基态跃迁到较高能态(一般情况下都是第一激发态)所需要的能量频率时，原子就要从辐射场中吸收能量，产生共振吸收，电子由基态跃迁到激发态，同时伴随着原子吸收光谱的产生，如图 16-39 所示。

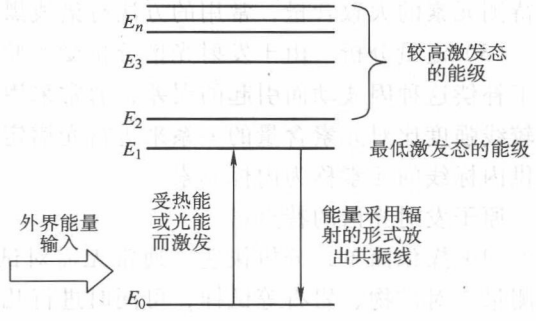


图 16-39 原子能级跃迁示意图

如图 16-40 所示，一束强度为 I_0 的入射光通过原子蒸气后，其透射光的强度为 I_x，设原子蒸气的长度为 b，则入射光和透射光的关系为

$$I_x = I_0 e^{-K_\nu b} \tag{16-39}$$

式中，K_ν 为原子吸收系数。

由于原子能级是量子化的，因此，在所有的情况下，原子对辐射的吸收都是有选择性的。由于各元素的原子结构和外层电子的排布不同，元素从基态跃迁至第一激发态时吸收的能量不同，因而各元素的共振吸收线具有不同的特征。能量吸收应满足

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \tag{16-40}$$

原子吸收光谱位于光谱的紫外区和可见区。原子吸收光谱线并不是严格几何意义上的线，而是占据着有限的相当窄的频率或波长范围，即有一定的宽度。原子吸收光谱的轮廓以原子吸收谱线的中心波长和半宽度来表征。中心波长由原子能级决定。

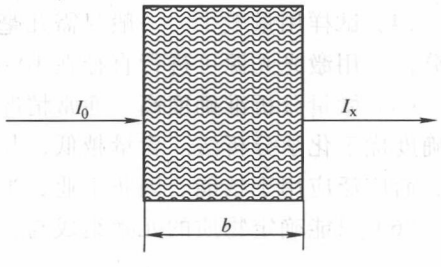


图 16-40 原子吸收示意图

半宽度是指在中心波长的地方，极大吸收系数一半处，吸收光谱线轮廓上两点之间的频率差或波长差。半宽度受到很多实验因素的影响。原子吸收光谱的轮廓如图 16-41 所示。

原子吸收光谱产生于基态原子对特征谱线的吸收。在一定条件下，基态原子数 N_0 正比于吸收曲线下面所包括的整个面积。其定量关系式为

$$\int K_v \mathrm{d}v = sN_0 \tag{16-41}$$

$$s = \frac{\pi e^2}{mc} f \tag{16-42}$$

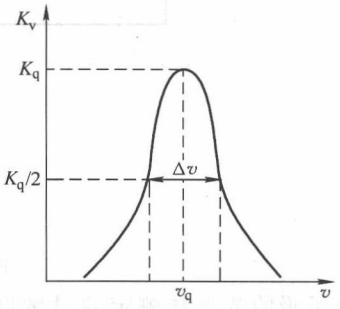


图 16-41　谱线轮廓与半高宽

式中，e 为电子电荷；m 为电子质量；c 为光速；N_0 为单位体积原子蒸气中吸收辐射的基态原子数，亦即基态原子密度；f 为振子强度，代表每个原子中能够吸收或发射特定频率光的平均电子数，在一定条件下对一定元素，f 可视为一定值；s 为一常数。上式表明积分吸收与单位体积原子蒸气中能够吸收辐射的基态原子数成正比，这是原子吸收光谱分析的理论依据。

只要测得积分吸收值，即可算出待测元素的原子密度。但由于积分吸收测量的困难，通常以测量峰值吸收代替测量积分吸收。

峰值吸收法是直接测量吸收轮廓中心频率所对应的峰值原子吸收系数 K_q 来确认原子浓度

$$K_q = \frac{2w}{\Delta v}\int K_v \mathrm{d}v = \frac{2ws}{\Delta v} N_0 \tag{16-43}$$

式中，w 为谱线展宽过程中有关的常数；Δv 为吸收线半宽度。

根据吸光度的定义

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I_x}\right) = \lg e^{-K_v b} = 0.434 K_v b \tag{16-44}$$

在峰值处有 $K_q = K_v$，则

$$A = 0.434 K_q b = 0.434 \frac{2ws}{\Delta v} N_0 b \tag{16-45}$$

由式(16-45)可知，一旦体系确定，吸光度和 N_0 成正比。而 N_0 为单位体积原子蒸气中吸收辐射的基态原子数，那么由此可以进行定量分析。

三、原子吸收光谱仪组成

原子吸收光谱仪是由光源(如空心阴极灯)、原子化器、分光器(如单色器)、检测系统和信号处理及计算机系统组成，如图 16-42 所示。

(1) 光源　光源的功能是发射被测元素的特征共振辐射。对光源的基本要求是：发射的共振辐射的半宽度要明显小于吸收线的半宽度；辐射强度大，背景低，低于特征共振辐射强度的 1%；稳定性好，30min 之内漂移不超过 1%；噪声小于 0.1%；使用寿命长于 5A · h。空心阴极灯是能满足上述各项要求的理想的锐线光源，应用最广。

(2) 原子化器　可分为预混合型火焰原子化器、石墨炉原子化器、石英炉原子化器、阴极溅射原子化器。以火焰原子化器为例，火焰原子化器是原子吸收光谱仪的主要组成部分，是利用火焰使试液中的元素变为原子蒸气的装置。它由喷雾器、雾化室和燃烧器组成。它对

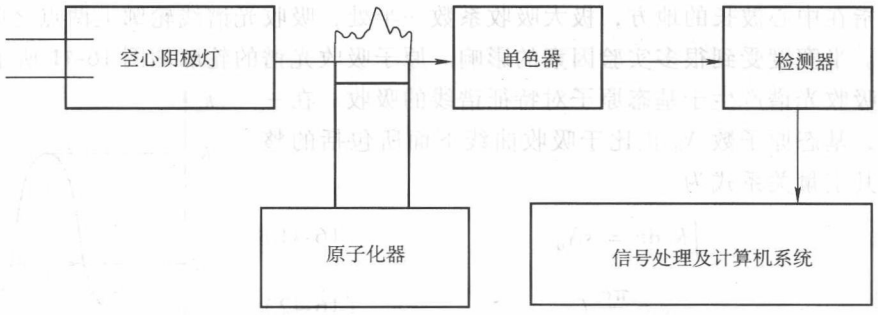


图 16-42 原子吸收光谱仪的工作原理图

原子吸收光谱法测定的灵敏度和精度有重大的影响。图 16-43 所示为预混合型火焰原子化器。

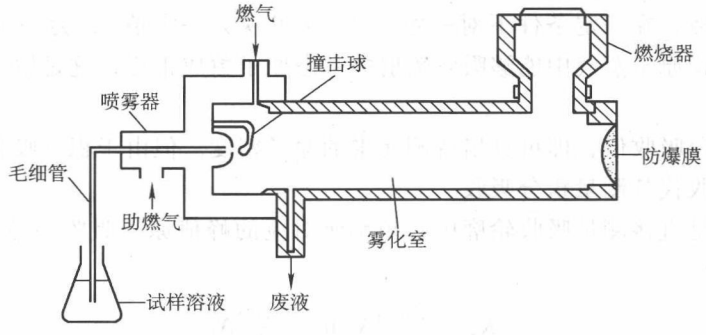


图 16-43 预混合型火焰原子化器示意图

喷雾器能使试液变为细小的雾滴，并使其与气体混合成为气溶胶。要求其有适当的提升量(一般为 4 ~ 7mL/min)，高雾化率(10% ~ 30%)和耐腐蚀，喷出的雾滴小、均匀、稳定。雾化室又称预混合室，它要求有一个充分混合的环境，能使较大的液滴得到沉降，里面的压力变化要平滑、稳定，不产生气体旋转噪声，排水畅通，记忆效应小，耐腐蚀。燃烧器是根据混合气体的燃烧速度设计成的，因此不同的混合气体有不同的燃烧头。它应是稳定的、再现性好的火焰，有防止回火的保护装置，抗腐蚀，受热不变形，在水平和垂直方向能准确、重复地调节位置。一般以钛或钛钢制品为好。该种原子化器的特点是操作简便、重现性好。

石墨炉原子化器是指一类将试样放置在石墨管壁、石墨平台、碳棒盛样小孔或石墨坩埚内用电加热至高温实现原子化的系统。其中管式石墨炉是最常用的原子化器。原子化程序分为干燥、灰化、原子化、高温净化。该种原子化器的特点是原子化效率高，在可调的高温下试样利用率达 100%；灵敏度高，其检测限达 $10^{-14} \sim 10^{-6}$；试样用量少，适合难熔元素的测定。

石英炉原子化系统是指将气态分析物引入石英炉内，在较低温度下实现原子化的一种方法，又称低温原子化法。它主要是与蒸气发生法配合使用(氢化物发生，汞蒸气发生和挥发性化合物发生)。

阴极溅射原子化器是指利用辉光放电产生的正离子轰击阴极表面，从固体表面直接将被测定元素转化为原子蒸气。

（3）分光器（单色器）　由凹面反射镜、狭缝或色散元件组成，色散元件为棱镜或衍射光栅，其作用是将所需要的共振吸收线分离出来。分光器的关键部件是色散元件，现在商品仪器都是使用光栅。原子吸收光谱仪对分光器的分辨率要求不高，曾以能分辨开镍三线（Ni 230.003、Ni 231.603、Ni 231.096nm）为标准，后采用 Mn 279.5nm 和 Mn279.8nm 代替 Ni 三线来检定分辨率。光栅放置在原子化器之后，以阻止来自原子化器内的所有不需要的辐射进入检测器。

（4）检测系统　由检测器（光电倍增管）、放大器、对数转换器和计算机组成。信号通过光电倍增管检测到之后进行放大、信号转换，最后经过计算机系统处理输出。

四、原子吸收光谱的特点

（1）选择性强　这是因为原子吸收带宽很窄的缘故。因此，测定比较快速简便，并有条件实现自动化操作。在发射光谱分析中，当共存元素的辐射线或分子辐射线不能和待测元素的辐射线相分离时，会引起表观强度的变化。而对原子吸收光谱分析来说谱线干扰的几率小，由于谱线仅发生在主线系，而且谱线很窄，线重叠几率较发射光谱要小得多，所以光谱干扰较小。即便是和邻近线分离得不完全，由于空心阴极灯不发射那种波长的辐射线，所以辐射线干扰少，容易克服。在大多数情况下，共存元素不对原子吸收光谱分析产生干扰。

（2）灵敏度高　原子吸收光谱分析法是目前最灵敏的方法之一。火焰原子吸收法的灵敏度是 10^{-9} ~ 10^{-6}级，石墨炉原子吸收法绝对灵敏度可达到 10^{-14} ~ 10^{-10}g。常规分析中大多数元素均能达到 10^{-6}数量级。

（3）分析范围广　在原子吸收光谱分析中，只要使化合物离解成原子就行了，不必激发，所以测定的是大部分原子。目前应用原子吸收光谱法可测定的元素达 73 种。就含量而言，既可测定低含量元素和主量元素，又可测定微量、痕量甚至超痕量元素；就元素的性质而言，既可测定金属元素、类金属元素，又可间接测定某些非金属元素，也可间接测定有机物；就样品的状态而言，既可测定液态样品，也可测定气态样品，甚至可以直接测定某些固态样品，这是其他分析技术所不能及的。

（4）抗干扰能力强　第三组分的存在，等离子体温度的变动，对原子发射谱线强度影响比较严重。而原子吸收谱线的强度受温度影响相对来说要小得多。和发射光谱法不同，不是测定相对于背景的信号强度，所以背景影响小。在原子吸收光谱分析中，待测元素只需从它的化合物中离解出来，而不必激发，故化学干扰也比发射光谱法少得多。

（5）精密度高　火焰原子吸收法的精密度较好。在日常的一般低含量测定中，精密度为 1% ~3%。如果仪器性能好，采用高精度测量方法，精密度小于 1%。无火焰原子吸收法较火焰法的精密度低，目前一般可控制在 15% 之内。若采用自动进样技术，则可改善测定的精密度。

第十二节　核磁共振

一、核磁共振概述

1930 年，物理学家伊西多·拉比发现在磁场中的原子核会沿磁场方向呈正向或反向有序平行排列，而施加无线电波之后，原子核的自旋方向发生翻转。1946 年，美国哈佛大学的珀塞尔和斯坦福大学的布洛赫发现，将具有奇数个核子（包括质子和中子）的原子核置于

磁场中，再施加以特定频率的射频场，就会发生原子核吸收射频场能量的现象。

人们在发现核磁共振现象之后很快就产生了实际用途。早期核磁共振主要用于对核结构和性质的研究，如测量核磁矩、电四极距及核自旋等，化学家利用分子结构对氢原子周围磁场产生的影响，发展出了核磁共振谱，用于解析分子结构，随着时间的推移，核磁共振谱技术不断发展，从最初的一维氢谱发展到碳谱、二维核磁共振谱等高级谱图，核磁共振技术解析分子结构的能力也越来越强。

进入20世纪90年代以后，人们甚至发展出了依靠核磁共振信息确定蛋白质分子三级结构的技术，使得溶液相蛋白质分子结构的精确测定成为可能。后来核磁共振广泛应用于分子组成和结构分析，生物组织与活体组织分析、病理分析、医疗诊断、产品无损检测等方面。20世纪70年代，脉冲傅里叶变换核磁共振仪出现，它使^{13}C谱的应用也日益增多。

二、核磁共振原理

物质都是由分子构成，或直接由原子构成，而原子由带正电的原子核和带负电的核外电子构成，原子核是由带正电荷的质子和不带电荷的中子构成，原子中质子数=电子数，因此正负抵消，原子就不显电，原子是个空心球体，原子中大部分的质量都集中在原子核上，电子几乎不占质量，通常忽略不计。

核磁共振现象来源于原子核的自旋角动量在外加磁场作用下的运动。根据量子力学原理，原子核与电子一样，也具有自旋角动量，其自旋角动量的具体数值由原子核的自旋量子数I决定。原子核由质子和中子组成，质子和中子都有确定的自旋角动量，它们在核内还有轨道运动，相应地有轨道角动量。所有这些角动量的总和就是原子核的自旋角动量，反映了原子核的内禀特性。通常以约化普朗克常数h为衡量单位，核自旋角动量的最大投影值I称为核自旋，它也就是核的自旋量子数。

实验结果显示，不同类型的原子核自旋量子数I不同。质量数和质子数均为偶数的原子核，自旋量子数为0；质量数为奇数的原子核，自旋量子数为半整数($n/2$，$n=1$，3，5，…)；质量数为偶数，质子数为奇数的原子核，自旋量子数为整数($n/2$，$n=2$，4，6，…)。迄今为止，只有自旋量子数等于1/2的原子核，其核磁共振信号才能够被人们利用，经常为人们所利用的原子核有：^{1}H、^{11}B、^{13}C、^{17}O、^{19}F、^{31}P。

原子核在自旋时产生自旋角动量，其自旋角动量P的大小满足下列关系式

$$P=\frac{h}{2\pi}\sqrt{I(I+1)} \tag{16-46}$$

式中，h为普朗克常数。

设一个空间坐标(x，y，z)。在该空间存在静磁场，其磁力线沿着z轴方向，根据量子力学，原子核自旋角动量P在直角坐标系z轴上的分量P_z由下式计算

$$P_z=\frac{h}{2\pi}m \tag{16-47}$$

式中，m为原子核的磁量子数，它的取值为I到$-I$，即：I、$I-1$、$I-2$、$I-3$、… $-I+2$、$-I+1$、I等。

由于原子核携带电荷，当原子核自旋时，会由自旋产生一个磁矩，这一磁矩的方向与原子核的自旋方向相同，大小与原子核的自旋角动量成正比。核磁矩用μ来表示

$$\mu=\gamma P \tag{16-48}$$

或

$$\mu_Z = \gamma P_Z = \gamma \frac{h}{2\pi} m \tag{16-49}$$

式中，γ 为磁旋比，γ 的值越大，磁性越强。

将原子核置于外加磁场 B_0 中，若原子核磁矩与外加磁场方向不同，则原子核磁矩会绕外磁场方向旋转，这一现象类似陀螺在旋转过程中转动轴的摆动，称为进动，如图 16-44 所示。进动具有能量，也具有一定的进动频率 ν，其值可由下式求解

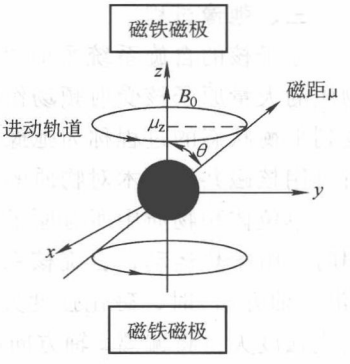


图 16-44　自旋的原子核在外磁场中的进动

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \tag{16-50}$$

式中，γ 为磁旋比；B_0 为外加磁场强度。

原子核进动的频率由外加磁场的强度和原子核本身的性质决定，也就是说，对于某一特定原子，在一定强度的外加磁场中，其原子核自旋进动的频率是固定不变的。

在外加磁场下，磁核具有一定能量，磁核的能量可以通过下式求解

$$E = -\mu B_0 \cos\theta = -\gamma \frac{h}{2\pi} B_0 m \tag{16-51}$$

式中，θ 是核磁矩 μ 与 B_0 间的夹角。

原子核发生进动的能量与磁场、原子核磁矩以及磁矩与磁场的夹角相关，根据量子力学原理，原子核磁矩与外加磁场之间的夹角并不是连续分布的，而是由原子核的磁量子数决定的，原子核磁矩的方向只能在这些磁量子数（不同的 m 值）之间跳跃，而不能平滑的变化，这样就形成了一系列的能级。在外磁场的作用下，原来简并的能级发生分裂形成 $(2I+1)$ 个不同的能级，外加磁场越大，不同能级间的间隔越大。

当原子核在外加磁场中接受其他来源的能量输入后，就会发生能级跃迁，也就是原子核磁矩与外加磁场的夹角会发生变化。这种能级跃迁是获取核磁共振信号的基础。为了让原子核自旋的进动发生能级跃迁，需要为原子核提供跃迁所需要的能量，这一能量通常是通过外加射频场来提供的。根据物理学原理，当外加射频场的频率与原子核自旋进动的频率相同时，射频场的能量才能够有效地被原子核吸收，为能级跃迁提供助力。因此某种特定的原子核，在给定的外加磁场中，只吸收某一特定频率射频场提供的能量，这样就形成了一个核磁共振信号。外磁场的存在是核磁共振产生的必要条件。

根据选择定则，能级之间的跃迁只能发生在 $\Delta m = \pm 1$ 的能级之间，即相邻两能级之间的跃迁，那么此时跃迁能量的变化可由下式求解

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \tag{16-52}$$

如果外加射频场提供一个能量为 $h\nu_0$，并满足下列等式

$$H\nu_0 = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \tag{16-53}$$

则可以引起原子核在两个能级之间跃迁，形成核磁共振现象。根据上式，容易求解 ν_0

的值

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \tag{16-54}$$

这也是发生核磁共振的条件。

三、弛豫过程

原子核的自旋系统平时处于平衡状态，在核磁共振（成像、波谱或其他分析）技术中，物质的大量原子核受射频场作用发生能级跃迁，但在射频场撤除后，以非辐射的方式逐步恢复到平衡状态的过程称为弛豫。弛豫过程的特征常数——弛豫时间是一个重要的参数，几乎所有用核磁共振技术对物质的分析都要涉及这个参数，并由它获取相关的信息。

单位体积物质中所有原子核磁矩的矢量和称为原子核的磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}_0$。无外磁场作用时，由于热运动，自旋核系统中各个核磁矩的空间取向杂乱无章，$\boldsymbol{M}_0 = 0$。有外磁场 B_0（沿 z 轴方向）时，磁化强度矢量沿外磁场方向。若在垂直于磁场 B_0（90°）方向施加射频场，磁化强度矢量将偏离 z 轴方向（偏离时称 $\boldsymbol{M}_0$ 为 M）；一旦射频脉冲场作用停止，自旋核系统自动由不平衡态恢复到平衡态，并释放从射频磁场中吸收的能量。

核磁共振中的弛豫按其机制的不同分为两类：一类是自旋-晶格弛豫。在射频场关断后，自旋核和周围晶格互相传递能量，使粒子的状态呈玻耳兹曼分布，也称为纵向弛豫，又叫 T_1 弛豫。这种弛豫过程反映了体系和环境的能量交换过程，结果是高能级的核数目减少，整个自旋体系的能量降低。弛豫时间 T_1 越小，纵向弛豫的效率越高，更加有利于核磁共振信号的检测。通常情况液体样品 T_1 时间很短，而固体样品 T_1 时间很长。

另一类是在射频场关断后，由于各个共振核的化学环境不同，致使它们的相位逐渐恢复到不同步，整个共振核系统的分布符合玻耳兹曼平衡状态的要求，这个过程为横向弛豫过程也叫 T_2 弛豫。由于是自旋核之间相互交换能量的过程，所以又叫自旋-自旋弛豫过程。当两个自旋核频率相同时，就产生能量交换，高能级的原子核将能量交给另一个核或跃迁到低能级，而接受能量的核跃迁到高能级，整个过程中，能量不损失，但两个核的取向变化了。

四、化学位移

根据前面的核磁共振条件，某一种原子核的共振频率只与该核的磁旋比 γ 和外磁场 B_0 有关。实际上在恒定的射频场中，同种核的共振位置不是一个定值，随着原子核所在的化学环境而变化。比如化合物中处于不同化学环境的 ^1H 能够产生不同的谱线，如乙醇，分子中 CH_3、CH_2 和 OH 三种不同环境中的 ^1H 就会产生三条谱线，因此核磁共振为进行化合物的细微结构研究提供了很好的分析手段。

在前面的讨论中，把原子核当做了孤立的粒子，是裸核，实际上没有考虑核外电子的存在。由于核外电子的存在，它会因为外磁场 B_0 的诱导作用，形成一个新的感应磁场，如图 16-45 所示。该感应磁场方向与 B_0 相反，大小和 B_0 成正比。这样一来，自旋核受到的磁场不仅仅是 B_0，还有感应磁场的作用

$$B_{核} = B_0(1-\sigma) \tag{16-55}$$

式中 σ 为屏蔽常数，描述核外电子云对原子核的屏蔽作用大小。

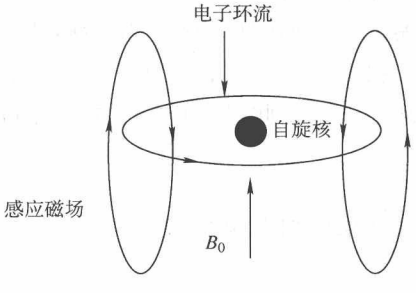


图 16-45 感应磁场的形成

相应的共振频率修正为

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \tag{16-56}$$

屏蔽作用的大小和核外电子云有关，显然不同的化学环境，屏蔽系数不一样，同一种原子核的共振频率随之变化。但频率相差很小，很难测定其准确值。故实际操作时，采用标准物质作为基准，测定样品和样品标准物质之间的共振频率之差。具体描述如下：以基准物质的谱峰位置作为核磁图谱的坐标原点，采用不同功能团的原子核谱峰位置相对于原点的距离 δ 来表示化学位移。

$$\delta = \frac{(B_{标} - B_{样})}{(B_{标})} \times 10^6 = \frac{(\nu_{标} - \nu_{样})}{(\nu_{标})} \times 10^6 \tag{16-57}$$

式中，$B_{标}$、$B_{样}$、$\nu_{标}$、$\nu_{样}$分别为标准物质和样品中磁核的共振吸收时的外磁场强度和磁核的共振频率。

测定化学位移时，通常选择的标准物质是四甲基硅烷(简称 TMS)。测定时一般都将 TMS 作为内标和样品一起溶解于合适的溶剂中。

五、耦合常数

前面讨论化学位移时，考虑了核外电子云对核产生的屏蔽作用，没有考虑同一分子中磁核间的相互作用。这种作用对化学位移没有明显影响，但是对峰的形态有明显影响，造成峰的分裂，即能级的进一步分裂。

核与核之间以价电子为媒介相互耦合引起谱线分裂的现象称为自旋裂分。由于自旋裂分形成的多重峰中相邻两峰之间的距离被称为自旋-自旋耦合常数，用${}^nJ_{A-B}$表示。耦合常数用来表征两核之间耦合作用的大小，单位是赫兹。A 和 B 为彼此相互耦合的核，n 为 A 与 B 之间相隔化学键的数目。例如，${}^3J_{H-H}$表示相隔三个化学键的两个质子之间的耦合常数。

关于自旋-自旋耦合有如下解释：自旋-自旋之间的相互作用是通过化学键中的成键电子传递的。如图 16-46 所示，设自旋核 A 的取向向上，则和自旋核 A 相邻的价电子自旋取向应该向下，两者倾向于反平行。根据鲍利原则，另一个成键电子自旋应该取向向上。同样的原因，自旋核 B 的取向应该向下。如果自旋核 A 的状态发生变化，就会通过成键电子传递到自旋核 B，同样自旋核 B 的信息发生变化也会通过成键电子传递到自旋核 A。相互作用的结果导致了彼此能级的分裂。

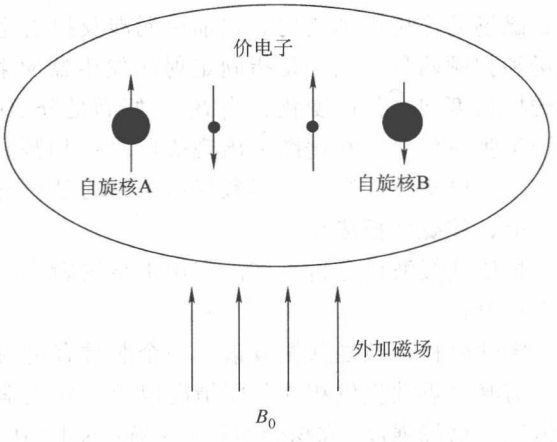


图 16-46　自旋-自旋耦合示意图

质子在外磁场中有两种取向，一种是顺磁场，此时能量低；一种是逆磁场，此时能量高。耦合常数与外磁场的大小无关。影响耦合常数的因素主要包括原子核的磁性及分子结构。核磁旋比描述了原子核的磁性大小，因此耦合常数和磁旋比相关。分子结构方面涉及键长和键角等，此外还涉及取代基的电负性、轨道杂化等。

六、核磁共振谱仪

根据射频的照射方式不同，核磁共振谱仪分为两大类，即连续谱核磁共振谱仪及脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪。前者将单一频率的射频场连续加在核系统上，得到的是频率域上的吸收信号和色散信号。后者将短而强的等距脉冲所调制的射频信号加到核系统上，使不同共振频率的许多核同时得到激发，得到的是时间域上的自由感应衰减信号(FID)的相干图，再经过计算机进行快速傅里叶变换后才得到频率域上的信号。这里主要介绍连续谱核磁共振谱仪。图 16-47 所示为连续谱核磁共振谱仪的基本结构示意图。主要由磁体、射频发生器、探头检测器、扫描单元、信号处理器及计算机系统等部件组成。

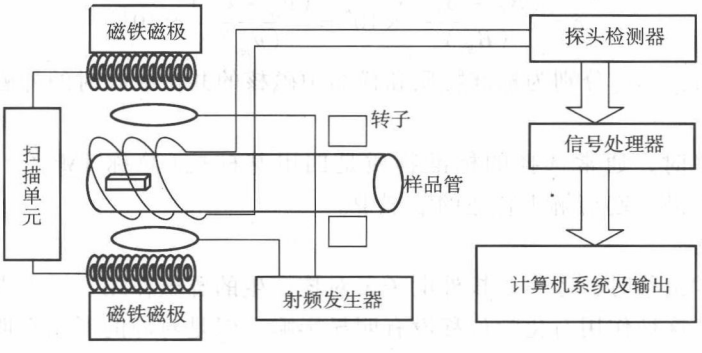


图 16-47 连续波核磁共振谱仪的工作原理图

磁体是各种类型的核磁共振谱仪的最基本组成。按照磁场来源不同可以分为：永磁体、电磁体和超导磁体。永磁体和电磁体能达到的磁场强度相对较低，而超导磁体能达到很强的磁场强度。射频发生器，产生一个和外磁场强度相匹配的射频频率，使得自旋核从低能级跃迁到高能级。探头检测器主要包括样品管、接收线圈等。样品管需要快速转动，使样品分子受到磁场的作用更加均匀。扫描单元涉及扫描速度、扫描范围、扫描类型等。扫描类型包括扫场和扫频两种。扫场是指固定射频发生器照射的电磁波频率，不断变化磁场强度 B_0，从低磁场强度向高强度变化，当 B_0 正好满足分子中某种化学环境的核的共振频率共振条件时，就产生吸收信号，在谱图上出现吸收峰。扫频是指采用固定的磁场强度 B_0，改变射频发生器产生的电磁波的频率。多数仪器采用的是扫场的方式。

七、核磁共振应用

核磁共振波谱分析可广泛应用于结构确认，热力学、动力学和反应机理的研究，以及用于定量分析。

定性分析：核磁共振波谱是一个非常有用的结构解析工具，化学位移提供原子核环境信息，谱峰多重性提供相邻基团情况以及立体化学信息，耦合常数值大小可用于确定基团的取代情况，谱峰强度(或积分面积)可确定基团中质子的个数等。一些特定技术，如双共振实验、化学交换、使用位移试剂、各种二维谱等，可用于简化复杂图谱、确定特征基团以及确定耦合关系等。对于结构简单的样品可直接通过氢谱的化学位移值、耦合情况(耦合裂分的峰数及耦合常数)及每组信号的质子数来确定，或通过与文献值(图谱)比较确定样品的结构，以及是否存在杂质等。与文献值(图谱)比较时，需要注意一些重要的实验条件，如溶剂种类、样品浓度、化学位移参照物、测定温度等的影响。对于结构复杂或结构未知的样品，通常需要结合其他分析手段，如质谱等方能确定其结构。

定量分析：与其他核相比，^1H 核磁共振波谱更适用于定量分析。定量分析的基本依据是某类氢核共振吸收峰的峰面积与其对应的氢核数目成正比，基本公式为

$$A = nCA_0 \tag{16-58}$$

式中，A 为被测化合物中某类氢核的峰面积；n 为 1mol 被测化合物中某类氢核的数目；C 为被测化合物的摩尔数；A_0 为一个氢核的峰面积。

第十三节　电子能量损失谱

一、概述

光谱实验和碰撞实验是进行原子分子结构和动力学研究的基本实验方法。对于碰撞实验，电子碰撞方法是最有价值的。20 世纪 70 年代以来，凯·塞格巴恩(K. Siegbahn)开辟了用光电离电子能谱研究分子能级结构的方法，各种电子能谱仪和电子碰撞方法迅速发展起来，包括电子能量损失谱(EELS)方法、电子碰撞光谱测量和总截面测量，以及测量散射电子与碰撞产生的各种次级粒子的符合实验等。目前这些方法已经成为研究原子分子能级结构、能态分辨波函数、化学键和化学反应活性、动力学的有力工具。

EELS 是通过探测透射电子在穿透样品过程中所损失能量的特征谱图来研究材料的元素组成、化学成键和电子结构的显微分析技术，它是研究材料电子结构的一种十分有效的实验方法。通过分析入射电子与样品发生非弹性散射后的电子能量分布，可以了解材料内部化学键的特性、样品中原子对应的电子结构、材料的介电响应等。目前，EELS 的能量分辨率能够达到约 0.1eV，因而可以在纳米尺度下分析材料精细的电子结构，从而极大地拓展了 EELS 的应用范围。

二、电子能量损失谱原理

EELS 的基本原理是：穿过样品薄膜的电子，即透射电子，将与样品薄膜中的原子发生弹性和非弹性两类交互作用，其中后者使非弹性散射电子损失能量。对于不同的元素，电子能量的损失有不同的特征值，这些特征能量损失值与分析区域的成分有关。使用透射电子显微镜中的成像电子经过一个静电或电磁能量分析器，按电子能量不同分散开来，就可获得 EELS。

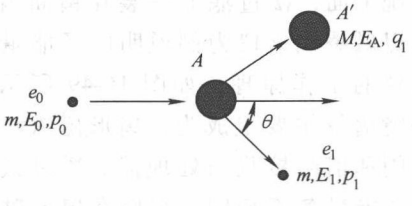


图 16-48　电子与原子(分子)散射示意图

由于非弹性碰撞使入射电子损失其部分动能，而此能量等于原子(分子)与电子碰撞前的基态能量和碰撞后的激发态能量之差。图 16-48 所示为电子与原子(分子)散射示意图，基本过程如式(16-59)所示

$$e_0(E_0, \overrightarrow{p_0}) + A \rightarrow e_1(E_1, \overrightarrow{p_1}) + A'(E_A) \tag{16-59}$$

图 16-48 中 e_0、e_1、A、A'分别为入射电子、散射电子、靶原子(分子)、受能原子(分子)，电子和原子(分子)的质量分别为 m 和 M，入射电子的动能和动量分别为 E_0 和 p_0，散射电子的动能和动量分别为 E_1 和 p_1，受能原子(分子)的动能和动量分别为 E_A 和 q_1，散射角度为 θ，根据能量和动量守恒定律，可以得到散射电子的能量为

$$E_1 = \frac{1}{(m+M)^2}\left[(M^2-m^2)E_0 - (m+M)ME_u + 2m^2\cos^2\theta E_0 + 2m\cos\theta E_0\sqrt{m^2\cos^2\theta + (M^2-m^2) - (m+M)M\frac{E_u}{E_0}}\right] \quad (16\text{-}60)$$

式中，E_u 表示原子(分子)的激发能。由于 $m << M$，在通常的快电子碰撞试验中满足 $1 << E_0/E_u << M/m$，因此在小角度有 $E_u = E_0 - E_1$，也就是说发生非弹性散射时，入射电子的能量损失 E 近似为激发能

$$E = E_0 - E_0 \approx E_u \quad (16\text{-}61)$$

因此通过测量电子被原子(分子)散射的能量损失谱就可以得到原子(分子)的各种激发能量，从而可以确定原子(分子)的价壳层和内壳层的激发态结构。这些激发态结构包括里德伯态、自电离态、双电子激发态等。这就是电子能量损失谱法，这种测量装置称为电子能量损失谱仪。

三、电子能量损失谱仪基本结构及工作原理

电子能量损失谱仪由电子能量分析仪和电子探测系统组成。电子经过电子能量分析仪后会在能量分散平面按电子能量分布。早期的电子能量损失谱仪采用串行电子探测系统，其探测组元一次只能处理一个能量通道，要得到全部能量特征谱必须对各个能量通道逐个进行探测，所以工作效率较低。并行电子能量损失谱仪解决了这一问题，它采用多重四极透镜将电子能量分布放大，并投影到荧光屏上，使得由光敏二极管或电荷耦合探测器组成的一维或二维探测组元能对多个能量通道进行并行记录。

电子能量损失谱仪有两种类型：一种是磁棱镜谱仪，另一种是 Ω 过滤器。磁棱镜谱仪安装在透射电子显微镜照相系统下面，Ω 过滤器安装在镜筒内。下面以磁棱镜谱仪为例说明电子能量损失谱仪的工作原理，如图 16-49 所示。磁棱镜谱仪主要组成为：扇形磁铁、狭缝光阑和信号接收与处理器。透过试样的电子能量各不相同，它们在扇形磁棱镜中的绝缘封闭套管中沿弧形轨迹运动，由于磁场的作用，能量较小的电子的运动轨迹的曲率半径较小，而能量较大的电子的运动轨迹的曲率半径较大。显然能量相同的电子在聚焦平面处的达到的位置一样。那么具有能量损失的电子和没有能量损失的电子在聚焦平面上就会存在一定位移差，从而可以对不同位移差处的电子进行检测和计算。

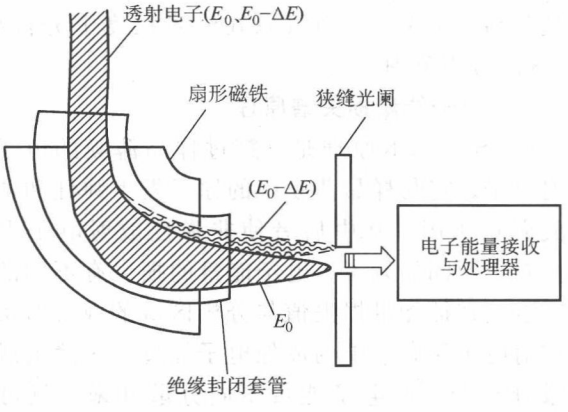


图 16-49 磁棱镜谱仪工作原理示意图

四、电子能量损失谱特征及其应用

图 16-50 所示为 BN 化合物的电子能量损失谱示意图。EELS 大体上分为三个区域：零损失谱区、低能损失谱区(5～50eV)和高能损失谱区(>50eV)。零损失谱区包括未经过散射和经过完全弹性散射的透射电子，以及部分能量小于 1eV 的准弹性散射的透射电子的贡献。通常情况下，零损失峰在电子能量损失谱中是无用的特征。

低能损失谱区是由入射电子与固体中原子的价电子非弹性散射作用产生的等离子峰和若干个带间跃迁小峰组成。等离子激发的入射电子能量损失为

$$\Delta E_p = h\omega_p \qquad (16\text{-}62)$$

式中，h 为普朗克常数；ω_p 为等离子振荡频率。

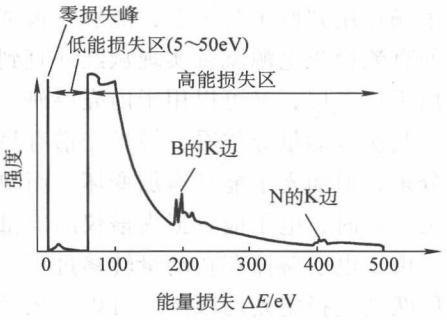


图 16-50　BN 化合物的电子能量损失谱示意图

等离子振荡频率是参与振荡的自由电子数目的函数。此外等离子振荡引起的第一个强度与零损失峰强度的比值和样品厚度与等离子振荡平均自由程的比值有关。而等离子振荡平均自由程又和入射电子能量及样品成分有关。这样一来，等离子激发能量损失 ΔE_p 就和样品厚度、微区化学元素成分及浓度相关，因此对低能损失区进行分析，可以获得有关样品厚度、微区化学成分、电子密度及电子结构等信息。

高能损失谱区由迅速下降的光滑背景和一般呈三角形状的电离吸收边组成。电离吸收边是元素的 K、L、M 等内壳层电子被激发产生的，是样品中所含元素的一种特征，用于元素的定性和定量分析。在电子能量损失谱中，电离损失峰，通常为三角形或者锯齿形，它的始端能量也就是电离边等于内壳层电子电离所需的最低能量，因而可以成为元素鉴别的唯一特征能量。

电子能量损失谱中电离损失峰阈值附近，电子能量损失谱的形状是样品中原子空位束缚态电子密度的函数。原子被电离后产生的激发态电子可以进入束缚态，成为谱形的能量损失近边结构。从电离损失峰向更高能量损失的数百电子伏范围内，还存在微弱的振荡，称为广延精细结构。对这些谱区内电离吸收边精细结构和广延精细结构进行细致的分析研究，可以获得样品区域内元素的价键状态、配位状态、电子结构、电荷分布等。

五、能量过滤成像系统

在 TEM 中高能电子穿过样品时发生弹性散射和非弹性散射。通常弹性散射电子用于成像或衍射花样，而非弹性散射电子或被忽略或供电子能量损失谱仪进行分析。1986 年 Lanio 等人发展安置在投影镜系统内的能量过滤器之后，20 世纪 90 年代初，美国 Gatan 公司又在原来的平行电子能量损失谱仪的基础上，发展了能量过滤成像系统。它可以安装在各类电子显微镜的末端。利用电子能量过滤成像系统，从 EELS 不但可以得到样品的化学成分、电子结构、化学成键等信息，还可以对 EELS 的各部位选择成像，不仅明显提高电子显微像与衍射图的衬度和分辨率，而且可提供样品中的元素分布图。元素分布图是表征材料的纳米或亚纳米尺度的组织结构特征，如细小的掺杂物、析出物和界面的探测及元素分布信息、定量的相鉴别及化学成键图等的快速且有效的分析方法。

六、电子能量损失谱的特点

电子能量损失谱法与光吸收法比较在测定激发态能级方面各有所长。首先激光光谱仪能工作在红外到紫外很窄的能区，很难用到较高能量的价壳层和内壳层激发态。用同步辐射可以工作到很短的波长，但需要若干个工作在不同波段范围的复杂单色器，而快电子通过原子时，相当于有一个时间很短的电磁场脉冲作用到原子上。由傅里叶分析可知，时域中的一个快脉冲对应的是频域中的平坦分布，因而快电子与原子分子作用相当于一个有各种能量的虚

光子场作用到原子分子上，能够在很宽的能量范围内得到能量损失谱，而这仅用一台简单便宜的直流稳压电源就可实现从红外直到射线很宽的能量范围内扫描。因此电子碰撞方法既可以用于价壳层，又可以用于内壳层研究。

其次从能量分辨看，激光光谱有最好的能量分辨。在真空紫外区域，同步辐射有好的能量分辨，但随光子能量增加变坏，而快电子能量损失谱仪的能量分辨近于常数，与激发能量无关，此时，电子能量损失谱仪的能量分辨是最好的。

由于电子碰撞存在动量转移过程，因此电子能量损失谱仪的另一个优点是它不受电偶极辐射跃迁选择定则的限制，可以在大动量转移条件下(如在大散射角度)研究非电偶极作用所涉及的禁戒跃迁特性，这些通常不能被光学方法探测。除此之外，电子能量损失谱仪在测量微分散射截面、绝对光学振子强度方面也具有优越性。

第十四节　扫描透射电子显微镜

一、概述

材料微观结构和缺陷与性能之间的关系一直是材料科学领域重要的研究内容，电子显微学在其中起着重要的推动作用，随着新材料向结构尺度纳米化的发展，需要在纳米甚至原子尺度上研究微观结构特性，这就迫切要求发展与之相适应的分辨率更高的分析仪器，探测记录设备及分析方法。扫描透射电子显微术(STEM)是 TEM 与 SEM 的巧妙结合。它采用聚焦的高能电子束扫描能透过电子的薄膜样品，利用电子与样品相互作用产生的各种信息来成像，电子衍射或进行显微分析。STEM 的分辨率已达到原子尺度，在 STEM 上安装一个环形探测器，就可以得到暗场 STEM 像，这种方法称为高角度环形暗场(High Angle Annular Dark Field)，简称为 HAADF。

多年来，在物质结构的研究中，人们期望首先能直接得到物体中原子的位置，不必再为此进行烦琐的理论工作，然后研究其物性。20 世纪 90 年代末，原子分辨的 STEM 的出现使这种愿望变成了现实。目前，STEM 是材料科学研究领域中最重要的分析仪器之一，是微结构观察和微区成分分析不可缺少的有力工具。

二、扫描透射电子显微镜的工作原理

图 16-51 所示为 STEM 的成像示意图。在 STEM 成像中，采用细聚焦的高能电子束，通过线圈控制对样品进行逐点扫描，同时在样品下方用一个环形探测器收集卢瑟夫(Rotherford)散射电子。环形探测器有一个中心孔，它不接收中心透射电子而只接收高角度散射的卢瑟夫散射电子，图像是由到达高角度环形探测器的所有电子产生的，其图像的亮度与原子序数的平方(Z^2)成正比，因此，这种显微像也称为原子序数衬度像(或 Z-衬度像)。

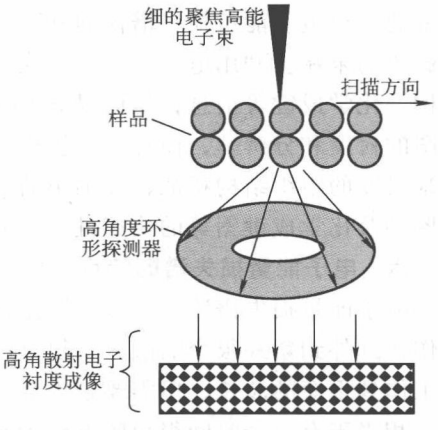


图 16-51　STEM 成像示意图

三、扫描透射电子显微镜的工作特点

(1) 分辨率高　首先，由于 Z-衬度像几乎完全是非相干条件下的成像，而对于相同的物镜球差和

电子波长，非相干像分辨率高于相干像分辨率，因此 Z-衬度像的分辨率要高于相干条件下的成像。同时，Z-衬度不会随试样厚度或物镜聚焦有较大的变化，不会出现衬度反转，即原子或原子列在像中总是一个亮点。其次，TEM 的分辨率与入射电子的波长 λ 和透镜系统的球差 C_s 有关，因此，大多数情况下点分辨率能达到 0.2 ~ 0.3nm，而 STEM 像的点分辨率与获得信息的样品面积有关，一般接近电子束的尺寸，目前场发射电子枪的电子束直径能达到小于 0.13nm。最后，HAADF 探测器由于接收范围大，可收集约 90% 的散射电子，比起普通的 TEM 和 SEM 中的一般暗场像更灵敏。

（2）对化学组成敏感　由于 Z-衬度像的强度与其原子序数的平方（Z^2）成正比，因此 Z-衬度像具有较高的组成（成分）敏感性，在 Z-衬度像上可以直接观察夹杂物的析出，化学有序和无序以及原子柱排列方式。

（3）图像解释简明　Z-衬度像是在非相干条件下成像，具有正衬度传递函数。而在相干条件下，随空间频率的增加其衬度传递函数在零点附近快速振荡，当衬度传递函数为负值时以翻转衬度成像，当衬度传递函数通过零点时将不显示衬度。也就是说，非相干的 Z-衬度像不同于相干条件下成像的相位衬度像，它不存在相位的翻转问题，因此图像的衬度能够直接地反映客观物体。对于相干像，需要计算机模拟才能确定原子列的位置，最后得到样品晶体的信息。

四、扫描透射电子显微镜的应用

由于 Z-衬度像分辨率高，对化学组成敏感以及图像直观易解释等优点，近年来已被应用于材料结构研究。张子旸等报道了用 STEM 对 GaInAsSb/GaSb 异质结的截面不同部分进行分析和研究的初步结果。STEM 图像表明，在四元合金 GaInAsSb 与衬底 GaSb 的晶格常数不相同时，将会由于晶格的不匹配而产生失配位错和层错，这些缺陷是对应力的一种释放形式，包括 60°位错、90°位错和堆垛层错。朱信华等采用脉冲激光淀积法在硅基氧化铝纳米有序孔膜版介质上（膜版孔径平均尺寸 20nm，内生长 Pt 纳米线作为底电极一部分）制备了 $BaTiO_3$ 纳米铁电膜，剖面 STEM 图像表明，$BaTiO_3$ 纳米铁电薄膜与底电极 Pt 纳米线直接相连接，它们之间的界面呈现一定程度的弯曲。梁鑫等人应用 STEM 研究了 Y 包覆 Ag 核壳纳米球结构。STEM 暗场相可以体现出核和壳层具有明显不同的衬度，说明该结构中的核和壳具有不同的组成。此外，Z-衬度方法还被应用于超点阵界面有序化的直接成像、沉淀相的析出与长大的观察、原子族形成与长大机理的研究、准晶体化合物的结构及其形成机理的研究等许多方面。

习　题

1. 分析比较电子探针、离子探针和俄歇谱仪的分辨率、分析样品表层深度和分析精度。说明它们各自适用于分析哪类样品。

2. 离子探针仪是根据什么原理鉴别被测元素种类的？

3. 低能电子衍射和 TEM 中的电子衍射有何异同？低能电子衍射适用于分析什么样品？

4. 俄歇谱仪在信号检测与处理上采用了什么方法才使得俄歇电子谱峰清楚地显示出来？

5. 分析场离子显微镜与原子探针的原理与特点，举例说明其用途。

6. 扫描隧道显微镜与原子力显微镜主要功能是什么？它们的分辨率有何特点？适用分析哪些样品？

7. X 射线光电子能谱仪的主要功能是什么？它能检测样品的哪些信息？举例说明其用途。

8. 简述红外及拉曼光谱产生原理及其分析应用与特点。

9. 简述紫外-可见吸收光谱产生原理及其分析应用与特点。
10. 简述原子发射光谱和原子吸收光谱产生的原理及其分析应用与特点。
11. 简述核磁共振产生原理及其分析应用与特点。
12. 简述电子能量损失谱的原理及谱特征。
13. 简述扫描透射电子显微术的原理及仪器工作特点。

实 验 指 导

实验一　单相立方系物质 X 射线粉末相计算

一、实验目的

通过实验，加深对粉末衍射花样的形成、线条位置的误差以及粉末相的初步处理等基本问题的理解，掌握单相立方系物质粉末相的计算方法。

二、粉末相摄照概述

粉末相通常在 X 射线晶体分析仪上摄照。该仪器包括 X 射线管、高压发生器及控制线路等几部分。启动分析仪的一般程序为：打开冷却水，接通电源，按低压钮，预热 3min 后按高压钮，根据 X 射线管的种类、功率以及摄照的要求，调节管电压和管电流到预置数值。分析仪的关闭过程与启动相反，一般在切断高压后 10min 关闭冷却水。

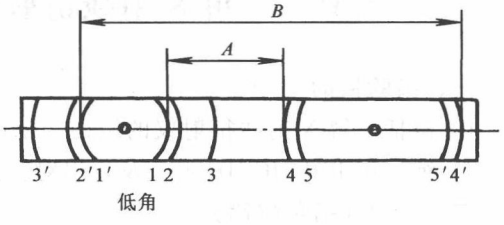
粉末相是多晶 X 射线衍射图像的总称，一般是指德拜-谢乐花样。这种方法在第四章第一节已有较详细的介绍。学生除在实验前作复习回顾外，实验中应着重了解德拜相机的构造、试样的制备、底片的安装及摄照规程的选择。

三、粉末相的计算

为使每个学生有机会独立练习测量计算，实验室可将粉末相印成照片，每人一张。用米尺测量，精度稍差，但已可满足一般物相分析要求。为初步练习物相鉴定，实验室需准备二三十张为一套的卡片(其中含有待鉴定的物质)，学生只是通过简单的对照作鉴别(借助索引进行物相检索的方法将在实验二练习)。学生事先要复习有关章节，实验中要认真细致测量弧对的距离、有效周长(底片伸缩误差修正用)，并进行试样吸收误差的修正。此后按步骤计算 d 系列，估计 I 系列，鉴定物相，对衍射线进行指标化(亦只是对照卡片标定)，并计算物质的点阵参数。

下面的例子可供计算参考。

样品为单相立方晶系的物质粉末，圆柱试样的直径 $2\rho = 0.08\text{mm}$，采用 $\text{Fe}K_\alpha$ 照射，用不对称底片记录，照片的示意图如图实 1-1 所示。以米尺度量，测量及计算的数据列于表实 1-1。



图实 1-1　计算所用粉末相示意图

为便于与标准卡片上的数据相对照，λ、d 及 a 的单位均采用纳米(nm)。实验中衍射线的相对强度 I/I_1 为目测估计。

从表实 1-1 可看出，d 的实验值与卡片值符合较好，但 I/I_1 值相差较大，其原因可能是：①二者所用射线种类不同，制作卡片采用了 $\text{Co}K_\alpha$，实验则采用 $\text{Fe}K_\alpha$。②对衍射线强度的评价方法不同，实验采用德拜法，衍射强度用目测估计，卡片则采用衍射仪测量。

表实 1-1

辐射 FeK_α，$\lambda = 0.1937nm$，Mn 滤片；30kV，12mA，曝光 30min

相机直径 57.3mm，试样直径 $2\rho = 0.08mm$

$C_{有效} = A + B = (36.3 + 141.7)mm = 178mm$，$K = 0.5056$

线号	$2L_{量}$ /mm	$2L_{校}$ /mm	$\theta/(°)$	$\sin\theta$	$d/Å$①	I/I_1	$\left(\frac{\sin\theta}{\sin\theta_1}\right)^2$	HKL	$a/Å$	比较物质 15—806，(Co)4F $a = 0.35447nm$		
										$d/Å$	I/I_1	HKL
1	56.8	56.0	28.31	0.4743	2.0420	100	1	111	3.5369	2.0467	100	111
2	66.1	65.3	33.02	0.5449	1.7774	30	1.3199	200	3.5548	1.7723	40	200
3	101.1	100.3	50.71	0.7740	1.2513	40	2.6630	220	3.5392	1.2532	25	220
4	129.7	128.9	65.17	0.9076	1.0671	60	3.6617	311	3.5392	1.0688	30	311
5	141.4	140.6	71.09	0.9460	1.0238	20	3.9781	222	3.5466	1.0233	12	222

确定物相：β-Co　点阵类型：面心立方

① 此处暂用 Å，1Å = 0.1nm，下同。

四、实验安排

1）教师介绍 X 射线晶体分析仪概貌并示范操作。

2）教师介绍粉末试样的制备、相机的构造、试样及底片的安装。

3）教师组织学生讨论摄照某种物质粉末相时应选用的 X 射线管阳极、滤片、管电压、管电流及曝光时间等参数。

4）学生独立完成粉末相的测量及计算。

五、实验报告要求

1）简述粉末相的摄照过程。

2）将粉末相的有关数据以表格列出。

3）写出实验的体会与疑问。

实验二　用 X 射线衍射仪进行多晶体物质的相分析

一、实验目的

1）概括了解 X 射线衍射仪的结构与使用。

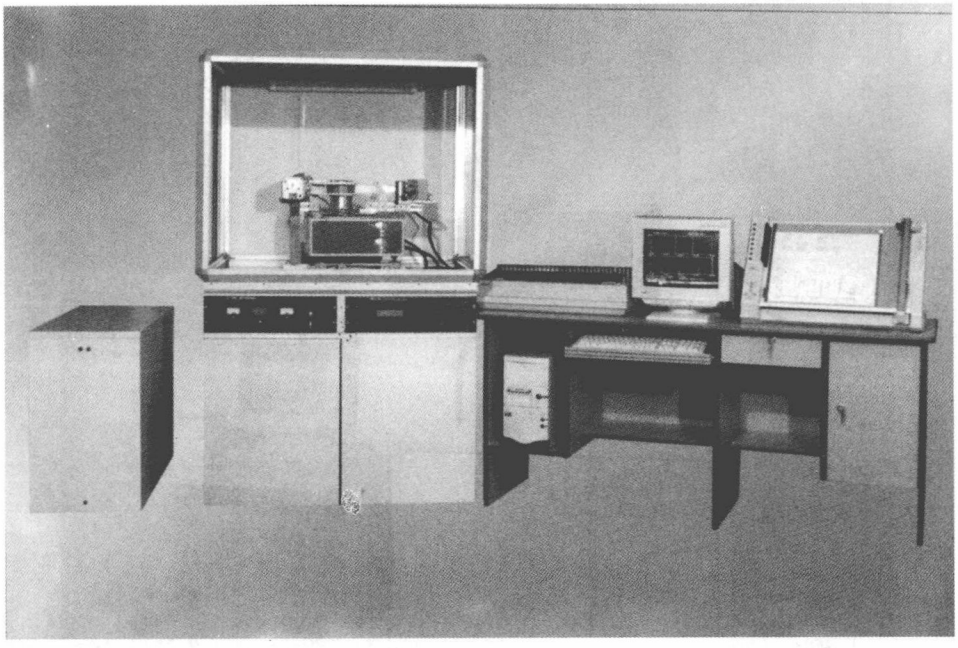
2）练习用 PDF(ICDD)卡片及索引对多晶物质进行相分析。

二、X 射线衍射仪简介

目前我国使用的 X 射线衍射仪以日本产品较多，也有部分国产仪器以及荷兰飞利浦、德国西门子等厂家的产品。

图实 2-1 所示为我国丹东射线仪器股份有限公司生产的 Y—500X 射线衍射仪；图实 2-2 所示为日本理学电机的 D/MAX—2000X 射线衍射仪。

图实 2-3 所示为 X 射线衍射仪工作原理框图。入射 X 射线经狭缝照射到多晶试样上，衍射线经单色晶体反射后进入探测器，所生成的电脉冲经放大再进入脉冲高分析器。信号脉冲可送至数率仪，并在记录仪上画出衍射图。自动化衍射仪均设有计算机系统，可将衍射资料



图实 2-1　Y—500X 衍射仪

储存在机内或软磁盘上，并对衍射资料进行寻峰、扣除背底、计算衍射峰积分强度或宽度等，其结果可在屏幕上显示，或通过打印机、绘图仪将数据及图形打印出来。

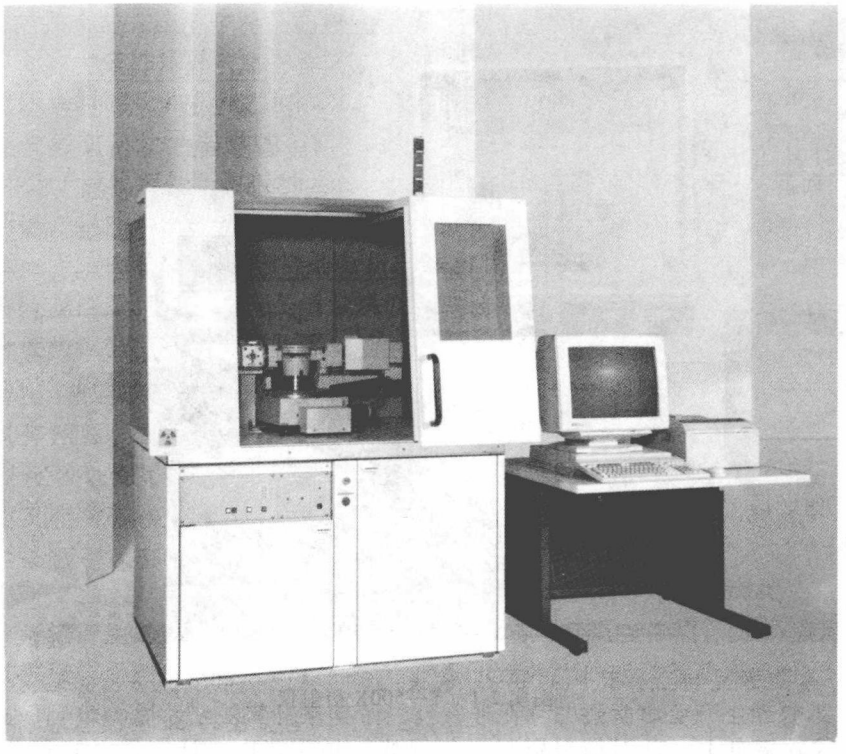
三、用衍射仪进行物相分析

（1）试样　衍射仪一般采用块状平面试样，可以用粉末压制而成或者直接使用整块的多晶体。粉末经研磨使颗粒细度在 1～10μm 数量级，再压至玻璃制的试样框中。金属、陶瓷、高分子材料、岩石等亦可使用块状样品，有时要经过磨平和浸蚀。

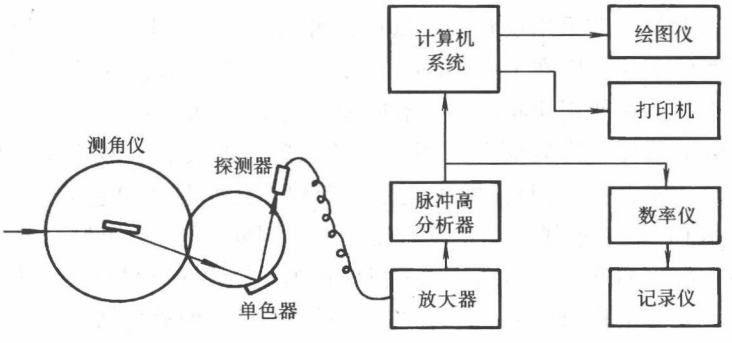
（2）测试参数的选择　为测取衍射图，需考虑确定的实验参数很多，如 X 射线管的种类、滤片、管电压、管电流等（目前的 X 射线衍射仪多已有晶体单色器，对于常规的物相分析工作，一般采用 Cu 靶 X 射线管，也没有滤片的选用问题）。测角仪上的参数如发散狭缝、防散射狭缝、接收狭缝的选择；扫描方式（相分析通常采用连续扫描）、扫描速度、扫描起始和终止角度、计数率量程（即衍射图的纵坐标最大量程）的确定等。参数的选择可参考有关章节和下述举例。

（3）衍射数据的采集　采集衍射数据的一般程序为：制备并放置试样，选换合适的狭缝，关好防护罩，接通冷却水和电源，加上高压并逐渐将管电压、管电流升至所需数值。在计算机上设置程序（数据采集一般在屏幕上有表格显示，通过键盘将所要求的参数输入）并启动，X 射线衍射仪即可按程序自动采集数据。衍射仪的关闭过程与开启相反。在切断高压 10min 后关闭冷却水。

（4）物相检索　自动化衍射仪在采集到数据之后，可利用其“寻峰”程序将衍射峰的位置及其强度找出，并以表格形式打印出对应的 d 和 I 系列。如为了练习，亦可用电位差计描绘衍射图，以人工确定衍射峰的 2θ（以峰顶位置定峰）并计算出 d 值，再按衍射峰的高度估



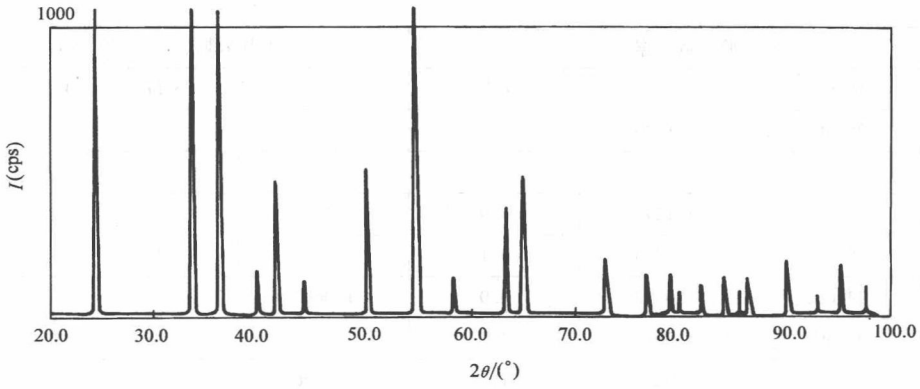
图实 2-2　D/MAX—2000X 射线衍射仪



图实 2-3　X 射线衍射仪工作原理方框图

计 I 值。有了 d 和 I 系列之后，取前反射区三根最强线为依据，查阅 Hanawalt 索引，以最强线的 d 值确定所属的组，以次强线的 d 值(适当考虑误差)进一步确定物相的出现范围，用尝试法找到最可能的卡片，再进行详细对照。如果对试样中的物相已有初步估计，亦可借助字母索引来检索。

(5) 举例　将粉末压入玻璃框内制成多晶试样，用 Y—4Q 全自动 X 射线衍射仪采集数据。采用 Cu 靶 X 射线管，管电压 40kV，管电流 30mA，采用石墨弯晶单色器；发散狭缝、防散射狭缝 1°，接收狭缝 0.2mm。采用连续扫描，扫描速度 3°/min，数率量程 1000cps，测量 2θ 范围 20° ~ 100°。所测衍射图见图实 2-4。



图实 2-4　本实验所采集的 X 射线衍射图

衍射数据经自动寻峰后，计算机打印出对应的 2θ、d、I/I_1 系列，见表实 2-1。此外，计算机尚在图中每个衍射峰顶上标示出峰位。

表实　2-1

实　验　数　据				卡片数据(38—1479，Cr_2O_3)		
No.	2θ/(°)	d/Å	I/I_1	d/Å	*Int*	*hkl*
1	24.484	3.6327	79.1	3.631	73	012
2	33.590	2.6658	100.0	2.665	100	104
3	36.198	2.4795	86.4	2.480	93	110
4	39.744	2.2660	5.4	2.266	7	306
5	41.480	2.1852	29.6	2.1752	35	113
6	44.206	2.0471	4.1	2.0477	6	202
7	50.213	1.8154	32.1	1.8152	38	024
8	54.830	1.6729	73.9	1.6724	87	116
				1.6115	<1	211
9	58.405	1.5788	5.4	1.5799	7	122
10	63.446	1.4649	22.4	1.4649	28	214
11	65.106	1.4315	30.3	1.4316	39	300
12	72.915	1.2963	9.1	1.2959	14	1010
				1.2900	6	119
13	76.825	1.2397	5.1	1.2394	9	220
14	79.059	1.2102	4.2	1.2103	6	306
15	79.940	1.1991	0.0	1.1959	1	223
16	82.044	1.1736	2.0	1.1731	4	312
17	84.223	1.1487	4.5	1.1485	7	0210

（续）

实验数据				卡片数据(38—1479，Cr_2O_3)		
No.	$2\theta/(°)$	$d/Å$	I/I_1	$d/Å$	*Int*	*hkl*
18	85.667	1.1329	0.8	1.1329	2	0012
19	86.505	1.1241	4.9	1.1238	7	134
20	90.189	1.0875	9.1	1.0875	13	226
21	93.080	1.0612	0.0	1.0602	1	042
22	95.305	1.0422	7.7	1.0421	9	2110
23	97.599	1.0237	1.1	1.0306	1	1112

表中第二根线为最强线，以 $d=2.67$ 进入 Hanawalt 组，以次强线(第三线) $d=2.48$ 在第二列中寻找物相出现的范围。下面给出在 $d=2.69\sim2.65$ 范围内的一组，在第二列为 2.48 附近的几行：

2.67_x	2.48_x	4.57_6	1.81_5	2.63_3	1.92_3	1.50_3	2.12_2	…	Mn_2GeO_4	…	20—710
★2.67_x	2.48_x	1.67_9	3.63_7	1.43_4	1.82_4	2.18_4	1.47_3	…	Cr_2O_3	…	38—1479
2.64_x	2.48_x	2.11_x	2.01_x	1.58_x	1.54_x	2.20_7	3.36_5	…	$Sr_3Al_{32}O_{51}$	…	2—964

结合其他强线的 d、I 值，仔细对照，不难确定物相 Cr_2O_3 与待测样最为匹配。按卡片号 38—1479 找到卡片，将其 d、*Int*、*hkl* 系列抄于表实 2-1 的右边，以对照。

从表实 2-1 可以看出，实验数据与卡片数据的 d 系列对应得相当好，这是鉴定物相的依据；I 系列对应差一些，但强弱顺序基本是符合的。衍射强度的影响因素太多，很难完全吻合。

从这两项指标的对照可以得出结论：待鉴定的物相就是 Cr_2O_3，其卡片号为 38—1479。

为节约时间，本次衍射资料的测定范围较窄。在高角一边还有部分较弱的线没有测定。此外，从卡片的数据可看出，在第 8～9 根线之间应还有一根极弱的线，没有出现；在第 12～13 根线间有一根弱线未出现，这或缘于测定灵敏度稍差或者是样品中晶体出现择优取向所致。

四、实验安排

1）教师介绍 X 射线衍射仪的构造，进行操作演示，采集并描绘一张衍射图，有条件时进行物相自动检索演示。

2）学生以 2～3 人为一组，借助索引及卡片对事先准备好的衍射图进行物相检索分析。

五、实验报告要求

1）简述衍射图的采集过程。

2）记录衍射图的测试条件，将实验数据及结果以表格列出。

3）写出实验的体会与疑问。

实验三　宏观残余应力的测定

一、实验目的与任务

1）了解 X 射线应力测定仪的基本结构和主要技术特性。

2）在X射线应力测定仪上用固定 ψ_0 法测量一工件上的宏观残余应力（分别用0°—45°法及 $\sin^2\psi$ 法）。

二、测定原理

多晶体材料内的宏观残余应力是一种弹性应力，它将引起晶面间距有规律的变化。在X射线衍射试验中，晶面间距的变化就反映为衍射角的改变，X射线应力测定就是通过测量衍射角 2θ 相对于晶面方位（ψ：衍射面法线与试件表面法线的夹角）的变化率计算试件表面的残余应力。

用X射线方法测量宏观应力，一般是在平面应力状态的假设下进行的，即垂直于表面的正应力和切应力均为零，所测的是与表面平行方向上的应力。其计算公式为

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)}\cot\theta_0 \frac{\pi}{180°}\frac{\partial(2\theta)}{\partial \sin^2\psi} = KM \qquad (实\ 3\text{-}1)$$

式中各项含义见第六章。上式表明，测量任意方向的应力 σ_ϕ，必须选定适当的高角度衍射晶面，与选用的光源配合，在仪器允许的衍射角范围内有足够强的衍射线，以便在绝对值尽可能小的 K 值下测量应力。常用材料的应力测试数据参见附录J。式（实3-1）的应用条件是 2θ 与 $\sin^2\psi$ 关系呈线性。若所测 2θ 与 $\sin^2\psi$ 关系出现非线性，$\pm\psi$ 分裂或波动则会造成大的测量误差，因而对初次测定的材料都应作线性关系的检查。

三、X射线应力测定设备的特点

残余应力测定现均采用衍射仪法。尺寸较小、便于安置在衍射仪试样台上的试件可直接用衍射仪测定，而形体较大的零件或构件则必须用专门的X射线应力测定仪。下面介绍这两种设备的特点。

1. 衍射仪法测定宏观残余应力

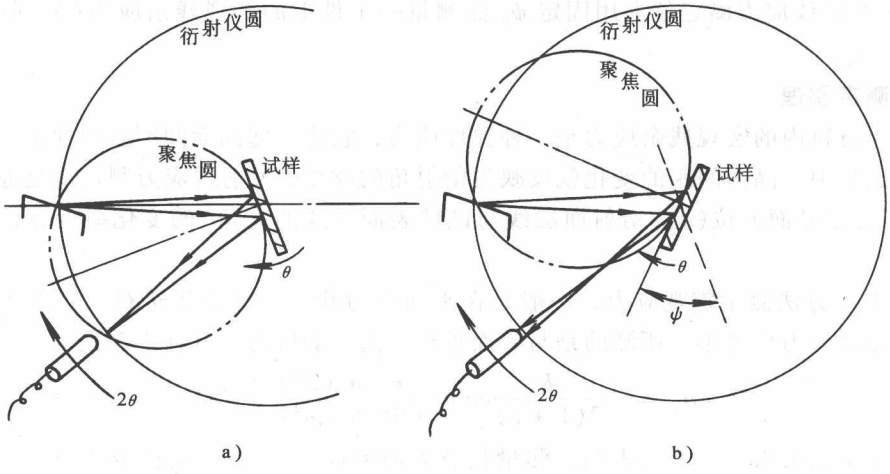
在衍射仪上测定小试样的残余应力，可以采用的方法如下：

1）无需安装任何附件，直接在衍射仪上用同倾法的固定 ψ 法进行测量。当试样和计数管按常规的对称衍射方式放置时，为 $\psi=0°$；从 $\psi=0°$ 的起始位置，令试样轴单独转动一 ψ 角，即可完成固定 ψ 法测量。每设置一个 ψ 角后，都以 $\theta/2\theta$ 的方式对一选定的 $\{hkl\}$ 衍射峰进行扫描并定峰。图实3-1是这种测量方式的衍射几何特点，图a为 $\psi=0°$ 的情况；图b为 $\psi=45°$ 的情况。可以看出，当 $\psi=45°$ 时，聚焦圆发生较大变化，在常规衍射仪的设备条件下，计数管不可能跟踪衍射线的焦点进行测量，仍然只能沿衍射仪圆扫描记录强度，因而称之为“准”聚焦法测量。为了减小散焦的影响，X光管应取线焦点位置，并选用尽可能小的发散狭缝（D.S），减小光源的水平发散度。

2）利用衍射仪的应力测量附件。有的衍射仪配有应力测量附件。附件包括一个可以放置较大试件的试样台和两个平行光管。平行光管中的soller狭缝其金属片与衍射仪圆垂直（常规衍射仪soller狭缝的金属片与衍射仪圆平行），这样就消除了入射和衍射束的发散，而得到平行光束。平行光束法无散焦之虞，除用于固定 ψ 法外，还可用于试样在计数管扫描过程中不动的固定 ψ_0 法。另外，如图实3-2所示，平行光束法允许试样表面位置有较大的误差（y），而不造成衍射角明显的偏离。

应特别注意，1）、2）两种方式中，测量方向平面均平行于衍射仪圆，因而所测应力的方向亦与衍射仪圆平行。

3）利用侧倾附件进行应力测定。侧倾法适应于形状复杂零件或低衍射角情况下的应力



a) b)

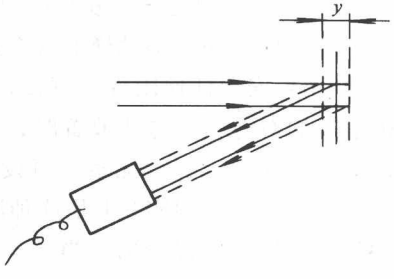
图实 3-1 衍射仪上的固定 ψ_0 法测量

a) $\psi=0°$ b) $\psi=45°$

测定，若在衍射仪轴上安置侧倾附件，则可实现这种测量。图 6-13 所示是安装在水平测角器上的侧倾装置示意图，它的关键部分是一个使试样作 ψ 倾转的试样架，其转轴必须与衍射仪轴垂直相交，这种附件目前尚无正规商品出售，需要者往往自行设计制造或借用衍射仪的织构附件。用侧倾法测量时，光源应取点焦点位置，选用较大的发散狭缝，但光阑在垂直高度上(沿衍射仪轴方向)应用挡板限制，以使光斑入射在 ψ 轴上的矩形内，避免在 $\psi\neq0$ 时出现大的散焦。

2. X 射线应力仪法测定残余应力

专用的应力仪是一台具有轻便测角器的衍射仪(图实 3-3)。这类测角器有多种形式，如用立柱和横梁支撑，伸出在主机体外，垂直平面上的测角器可以升降、转动或取一定的仰角或俯角，被测的大型工件放在测角器下方不动，ψ 的设置及扫描均由测角器完成。为适应超大型构件的测量，装在轻便三脚架或电磁铁支座上的测角仪连用便携式主机和检测系统都可带到现场，安装在构件上进行实地测量。

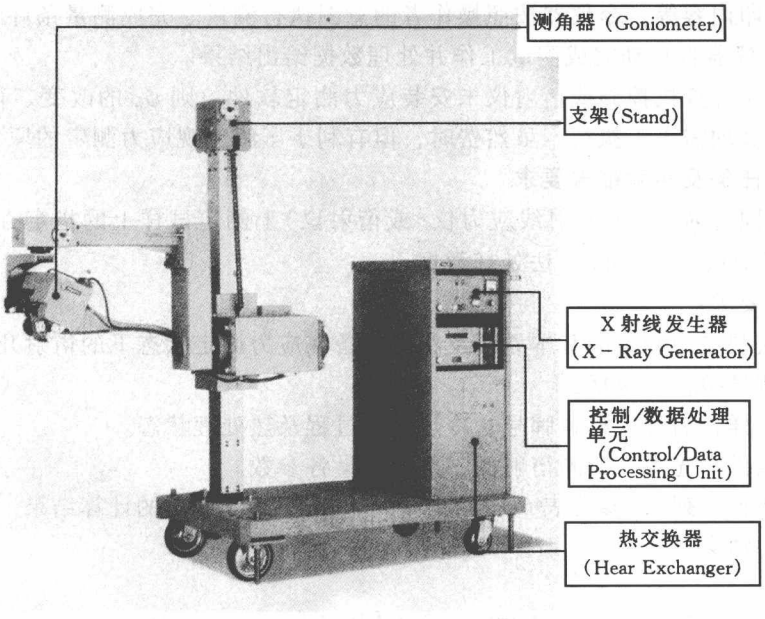


图实 3-2 平行光束法中试样位置的允许偏离

不同于衍射仪的测角器，应力仪测角器不能作试样的全谱扫描，它的 2θ 范围仅在高角度区，一般为 143°～164°。若采用小型 X 光管则最高衍射角可达 168°～170°，为了扩大应力仪的功能，有的应力仪配备了加长臂，使低角区扩展到 120°左右，增加了可测应力的材料，并可用来测定钢铁材料中的残余奥氏体量。

应力仪的光阑系统一般采用平行光管，适应固定 ψ_0 法和实体工件的检测。近年来应力仪为向轻便化发展，以及扩大衍射角的需求，多使用小型 X 光管，为减少强度的损失和提高分辨本领，开始采用准聚焦法。

应力仪的测角器上没有带基准面的试样架，试样的设置和光路的调整需要一套校准工具。校准的原则是：①测试点落在测角仪的回转中心上；②待测应力方向应在测角器的测量方向平面(ψ 变动平面)内；③测角器处于 $\psi_0=0°$ 位置时，入射光束的中心线与测试点表面



图实 3-3　X 射线应力分析仪

法线重合。各种仪器配有不同的校验工具，如标定杆、标定板和直角验块等。有的仪器在 $\psi_0=30°$ 的部位校准，有的则直接在 $\psi_0=0°$ 的位置校准。

应力仪多采用固定 ψ_0 法测量。为提高测量精度和功能，已向可实施固定 ψ 法和侧倾法的方向发展。

四、实验步骤（以固定 ψ_0 法为例）

（1）准备好试样表面　X 射线的穿透深度对多数常用多晶结构材料在 10μm 数量级，因而试样表面处理对测量结果影响很大。测试部位应去除油污和氧化皮，用电解抛光或化学浸蚀方法将表面层去掉（对于测定表面处理层残余应力的情况不得破坏），然后在测点做上标记。

（2）选择适当的测试条件　根据被测材料查阅附录 J 选定 X 光管及相应的测试面 $\{hkl\}$，并可得知无应力的衍射角及应力常数值 K；若所测是表中未列出的材料，则需根据材料的点阵类型、点阵常数、现有 X 光管的种类及测角器的 2θ 范围确定一用于应力测定的衍射面。在某些情况下，K_β 衍射线亦可用于应力测定。

（3）仪器的校验　在测量前，应对仪器的准确度进行校验。校验的方法是在选定的测试条件下对无应力的粉末状试样进行测试。一般以粉末的应力测量值在 ±20MPa 范围为合格。

（4）试样安置和定位　将准备好的试样测试面朝上放在测角器下，按“三、2”中提出的原则校准试样的位置。准备开始测试。

（5）测量　开机：与一般衍射仪相同，即先接通冷却水，然后先低压后高压开启电源，逐渐升至工作状态。

测量条件的调整：当前的应力仪均有计算机控制和数据处理系统，所以测量前可通过人

机对话输入测量条件。测量条件一般包括：ψ_0 值、扫描范围、步距、停留时间、定峰方法、应力常数、打印内容等，令仪器按照操作者的意图执行测量。完成测量条件的设置后，发出“测量”指令，仪器将自动完成测试工作并处理数据给出结果。

若应力仪无计算机控制或衍射仪未安装应力测定软件，则 ψ_0 的改变、衍射峰位的确定和应力值的计算均需人工执行。虽然费时，但有利于了解宏观应力测定的原理和过程。

五、实验任务及实验报告要求

任务：用固定 ψ_0 法在 X 射线应力仪（或衍射仪）上测定试样上的指定方向的残余应力，用 0°—45°法（两点法）及 $\sin^2\psi$ 法处理数据。

实验报告要求：

1）简述宏观应力测定的基本原理及所用设备在应力测定状态下的衍射几何特点。

2）写出测试报告，包括：

试　　样：名称、材料牌号、冷热加工过程及热处理状态。

测试条件：光源、所测衍射面、衍射测量各参数。

测量数据：列表（参考表 6-1）给出 0°—45°法及 $\sin^2\psi$ 法的计算结果。

3）实验的体会。

实验四　金属板织构的测定

一、实验目的与任务

1）熟悉板织构测定中衍射图谱的特点及用衍射仪测定板材极图的方法。

2）熟悉极图的绘制过程及从极图确定试样织构类型的方法。

3）利用衍射仪的极图附件测量，并用手工方法绘制一块板材试样的反射法范围的极图，并初步确定其织构指数。

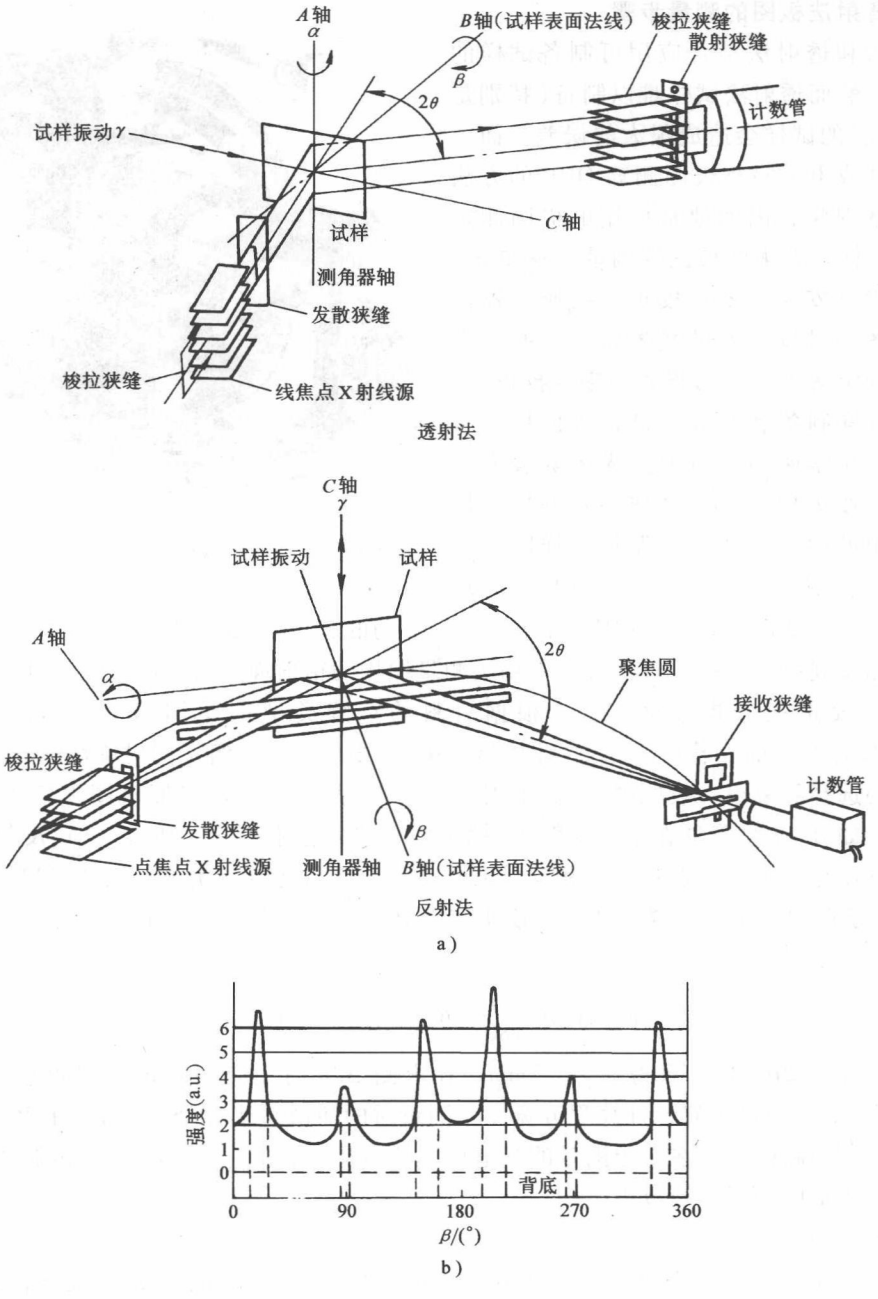
二、测定原理

具有织构的多晶体材料，其中晶粒的取向不是完全无序的，而是择优地偏聚于某些方位。这种特性在用衍射仪测量中的表现为：将计数管置于某晶面族的正常衍射位置（完全符合布拉格方程的情况），若试样以其表面法线或表面内一直线为轴转动时，所得到的衍射强度计数将发生起伏变化（图实 4-1b），这强度的变化就反映了晶粒取向在空间的不均匀分布，利用极射赤面投影方法将这强度变化描绘在极网上，就得到表示晶面极点密度分布的极图。常用的试样转动方式是，试样绕图实 4-1a 中的 A—A 轴转到一定的 α 角位置上不动，在试样绕表面法线 B—B 转动 360°的过程中连续地记录强度，得到如图实 4-1b 所示的曲线。按一定间隔选取 α 角，重复进行 β 扫描，就得到绘制极图需要的强度曲线；试样的转动还可选取螺旋极网的扫描方式，即 α 和 β 转动同时进行，如德国西门子衍射仪就采取这种转动方式，其螺距和扫描速度均可调节。

极图测定的衍射几何关系和投影原理见第七章。

三、极图测量附件的结构特点

图实 4-2 所示是 D/max 衍射仪的极图附件（B—7）。它通过底座 B 安装在衍射仪的测角器轴上，可随测角器轴旋转，得到适当的衍射角 θ（即 C—C 轴转动），试样置于板状支架 A 中心的试样环孔内，A 在电动机 M_1 经一系列齿轮及蜗杆蜗轮的带动下沿齿环 C 作 α 转动，



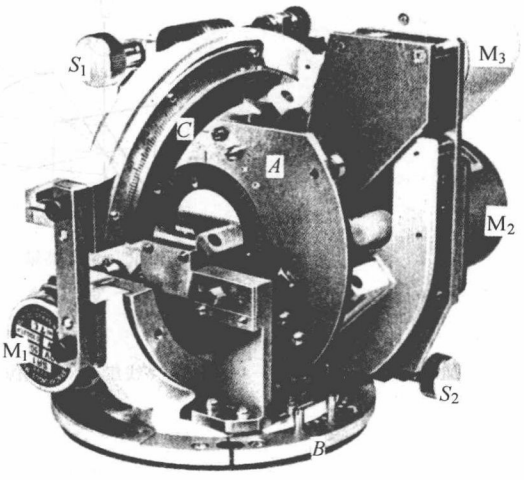
图实 4-1 极图测量附件的转轴 a)和强度曲线 b)

(图中强度以无序试样衍射峰高度为 1)

夹持试样于其中的试样环则在电动机 M_2 的驱动下作 β 转动。为使更多的晶粒参加衍射，在 β 转动的同时，A 还可在其本身平面内在 45°方向上作上下振动，其驱动电动机 M_3。S_1 和 S_2 分别为背射法和透射法时用手动调节 α 倾角的旋钮。将附件在衍射仪轴上从背射法位置逆时针转动 90°就达到透射法位置。试样架的 α 倾动和 β 转动却可由微处理器或计算机控制。

四、背射法极图的测量步骤

背射法和透射法结合应用可制备试样的完整极图。然而透射法试样难以制备(特别是标样)，不良的试样会造成很大的误差。而今用复合试样或由不完整极图测算 ODF 的方法均可省去透射法，因而惯常应用的极图测定方法是背射法。背射法极图的测量步骤如下：



图实 4-2 用于 D/max 型衍射仪的 B—7 极图附件

(1) 附件安装、零点校正　按照仪器说明书将极图附件安装在测角器轴上，并根据试样材料选定 X 光管，做设备的零点校正。

(2) 试样制备和安装　试样表面用砂布磨平，并用化学腐蚀或电解抛光去除表面加工应变层，按织构附件上试样环孔的尺寸切割试样，用玻璃胶布或橡皮泥将试样固定在试样环上。特别注意：①试样表面与试样环的基准面齐平。②试样的轧向(RD)标记对准 β 转动的起点线($\beta=0°$)。

(3) 测量规范的选择　首先应确定用于测量织构的衍射面。为了能方便地利用极图确定织构类型，要选用低指数的晶面，根据材料的点阵类型选择{110}、{111}、{200}、{211}、{220}等晶面。若用不完整极图测算 ODF，则应选择三组不同对称性的晶面。

光管的选择除考虑一般原则外(高衍射强度、低背底)，还应参照极图附件所提出的 2θ 范围要求，如 B—7 型附件在用于反射法测量时，其 2θ 范围为 15°~90°。在用反射法时，焦点应放在点焦点位置，并在入射束和反射束光路上安置高度限制狭缝，以使光斑入射在 A—A 轴上的狭条形内。接收狭缝的宽度应依所测衍射峰的积分宽 $\Delta 2\theta$ 选定。若用 w 表示接收狭缝(R. S)的宽度，则

$$w=\Delta 2\theta R\frac{\pi}{180°}(R\text{ 为测角器半径})$$

当 $R=185\text{mm}$，$\Delta 2\theta=1°$，算得 $w\doteq 3.2\text{mm}$。在求测 $\Delta 2\theta$ 时，应将 α 放在尽可能低的角度，R. S 用 0.15mm，扫描全峰，计算积分宽度。测量时的防散射狭缝(S. S)略宽于 R. S。

若用手工绘制极图，在选定测量的管电压、管电流时，应注意保证所有衍射强度都不超标，且所有测量应用同一规范进行。

(4) 极图测量

1) 在各个确定的 α 角度下进行 β 的 0°~360°扫描，记录其衍射强度的变化，$\Delta\alpha$ 一般取 5°，β 可用连续扫描或步进扫描。连续扫描速度一般取 40°/min，步进扫描的步宽可取 5°。

2) 背底测量。描绘极图，要用扣除背底后的净强度。测定背底强度的方法：θ 固定不动，将计数管(2θ)转到偏离布拉格角 ±(3°~5°)的位置上(具体度数视峰宽决定)，令计数管通过布拉格角扫描，得到一衍射峰，取峰两侧背底的平均值作为用于扣除背底的数据。测定背底的 α 间隔可取为 10°。

3) 强度分级标准的测定。为消除吸收和散焦对强度的影响，采用标准无序取向试样的衍射强度作为强度分级标准，标样应与试样材料相同，但无织构，将其置于极图附件上，用

与试样背底测量相同的条件测定其在各 α 角下的净峰高度，以此作为各 α 角下的一级强度标准。

4）强度分级点的确定，将各 α 角的 β 扫描强度曲线扣除背底后，用测得的一级强度标准进行分级，求出各分级点对应的 β 角（图实 4-1b）。

5）绘制极图。将分级点标绘在极网的各 α 纬线同心圆周上，不同级别的点应用不同的颜色或符号，以便区别，注意点的转向应与试样测试时 β 的转向相反。将同级点连成光滑曲线，便得到极图。

6）用所测得的反射法部分极图确定试样的轧面指数 $\{hkl\}$。

五、实验报告要求

1）简述板织构的概念及极图测量的基本原理。

2）写出测试报告，包括：

试样：名称、材料牌号、冷热加工过程及热处理状态。

测试条件：光源、衍射面、各测量参数。

测量结果：各 α 角状态下的强度曲线、分级情况及绘制的极图，并给出轧面指数 $\{hkl\}$。

3）实验的问题和体会。

实验五　透射电子显微镜结构原理及明暗场成像

一、实验目的

1）结合透射电子显微镜实物，介绍其基本结构及工作原理，以加深对透射电子显微镜结构的整体印象，加深对透射电子显微镜工作原理的了解。

2）选用合适的样品，通过明暗场像操作的实际演示，了解明暗场成像原理。

二、透射电子显微镜的基本结构及工作原理

透射电子显微镜是一种具有高分辨率、高放大倍数的电子光学仪器，被广泛应用于材料科学等研究领域。透射电子显微镜以波长极短的电子束作为光源，电子束经由聚光镜系统的电磁透镜将其聚焦成一束近似平行的光线穿透样品，再经成像系统的电磁透镜成像和放大，然后电子束投射到主镜筒最下方的荧光屏上形成所观察的图像。在材料科学研究领域，透射电子显微镜主要用于材料微区的组织形貌观察、晶体缺陷分析和晶体结构测定。

透射电子显微镜按加速电压分类，通常可分为常规电子显微镜（100kV）、高压电子显微镜（300kV）和超高压电子显微镜（500kV 以上）。提高加速电压，可缩短入射电子的波长。一方面有利于提高电子显微镜的分辨率，同时又可以提高对试样的穿透能力，这不仅可以放宽对试样减薄的要求，而且厚试样与近二维状态的薄试样相比，更接近三维的实际情况。就当前各研究领域使用的透射电子显微镜来看，其三个主要性能指标大致如下：

加速电压：80～3000kV

分辨率：点分辨率为 0.2～0.35nm（2～3.5Å）、线分辨率为 0.1～0.2nm（1～2Å）

最高放大倍数：30～100 万倍

尽管近年来商品电子显微镜的型号繁多，高性能多用途的透射电子显微镜不断出现，但总体说来，透射电子显微镜一般由电子光学系统、真空系统、电源及控制系统三大部分组成。此外，还包括一些附加的仪器和部件、软件等。有关透射电子显微镜的工作原理可参照

第九章，结合本实验室的透射电子显微镜，根据具体情况进行介绍和讲解。以下仅对透射电子显微镜的基本结构作简单介绍。

1. 电子光学系统

电子光学系统通常又称为镜筒，是电子显微镜的最基本组成部分，是用于提供照明、成像、显像和记录的装置。整个镜筒自上而下顺序排列着电子枪、双聚光镜、样品室、物镜、中间镜、投影镜、观察室、荧光屏及照相室等。通常又把电子光学系统分为照明、成像和观察记录部分。

2. 真空系统

为保证电子显微镜正常工作，要求电子光学系统应处于真空状态下。电子显微镜的真空度一般应保持在 10^{-5}Torr(1Torr = 133.322Pa)，这需要机械泵和扩散泵两级串联才能得到保证。目前的透射电子显微镜增加一个离子泵以提高真空度，真空度可高达 1.33×10^{-6}Pa 或更高。如果电子显微镜的真空度达不到要求会出现以下问题：

1）电子与空气分子碰撞改变运动轨迹，影响成像质量。

2）栅极与阳极间空气分子电离，导致极间放电。

3）阴极炽热的灯丝迅速氧化烧损，缩短使用寿命甚至无法正常工作。

4）试样易于氧化污染，产生假象。

3. 供电控制系统

供电系统主要提供两部分电源：一是用于电子枪加速电子的小电流高压电源，二是用于各透镜励磁的大电流低压电源。目前先进的透射电子显微镜多已采用自动控制系统，其中包括真空系统操作的自动控制，从低真空到高真空的自动转换、真空与高压启闭的联锁控制，以及用计算机控制参数选择和镜筒合轴对中等。

三、明暗场成像原理及操作

1. 明暗场成像原理

晶体薄膜样品明暗场像的衬度(即不同区域的亮暗差别)，是由于样品相应的不同部位结构或取向的差别导致衍射强度的差异而形成的，因此称其为衍射衬度，以衍射衬度机制为主形成的图像称为衍衬像。如果只允许透射束通过物镜光阑成像，称其为明场像；如果只允许某支衍射束通过物镜光阑成像，则称为暗场像。有关明暗场成像的光路原理参见第十一章图 11-13。就衍射衬度而言，样品中不同部位结构或取向的差别，实际上表现在满足或偏离布拉格条件程度上的差别。满足布拉格条件的区域，衍射束强度较高，而透射束强度相对较弱，用透射束成明场像该区域呈暗衬度；反之，偏离布拉格条件的区域，衍射束强度较弱，透射束强度相对较高，该区域在明场像中显示亮衬度。而暗场像中的衬度则与选择哪支衍射束成像有关。如果在一个晶粒内，在双光束衍射条件下，明场像与暗场像的衬度恰好相反。

2. 明场像和暗场像

明暗场成像是透射电子显微镜最基本也是最常用的技术方法，其操作比较容易。这里仅对暗场像操作及其要点简单介绍如下：

1）在明场像下寻找感兴趣的视场。

2）插入选区光阑围住所选择的视场。

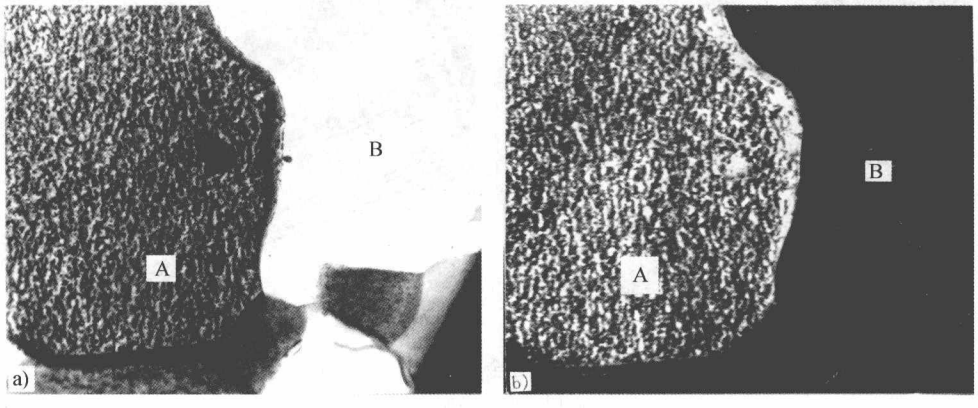
3）按“衍射”按钮转入衍射操作方式，取出物镜光阑，此时荧光屏上将显示选区内晶体产生的衍射花样。为获得较强的衍射束，可适当地倾转样品调整其取向。

4）倾斜入射电子束方向，使用于成像的衍射束与电子显微镜光轴平行，此时该衍射斑点应位于荧光屏中心。

5）插入物镜光阑套住荧光屏中心的衍射斑点，转入成像操作方式，取出选区光阑。此时，荧光屏上显示的图像即为该衍射束形成的暗场像。

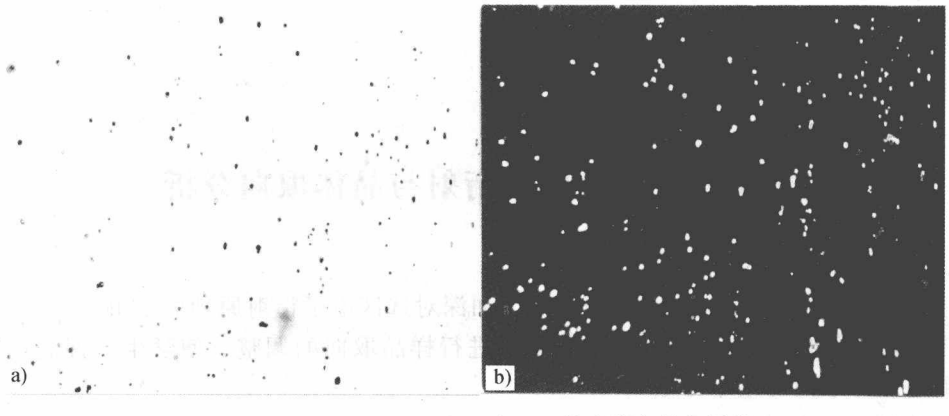
通过倾斜入射束方向，把成像的衍射束调整至光轴方向，这样可以减小球差，获得高质量的图像。用这种方式形成的暗场像称为中心暗场像。在倾斜入射束时，应将透射斑移至原强衍射斑（hkl）位置，而（$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$）弱衍射斑相应地移至荧光屏中心，变成强衍射斑点，这一点应该在操作时引起注意。

图实 5-1 所示是相邻两个钨晶粒的明场和暗场像。由于 A 晶粒的某晶面满足布拉格条件，衍射束强度较高，因此在明场像中显示暗衬度。图实 5-1b 是 A 晶粒的衍射束形成的暗场像，因此 A 晶粒显示亮衬度，而 B 晶粒则为暗像。图实 5-2 所示是显示析出相（$ZrAl_3$）在铝合金基体中分布的明场和暗场像，图实 5-2b 所示是析出相衍射束形成的暗场像。利用暗场像观测析出相的尺寸、空间形态及其在基体中的分布，是衍衬分析工作中一种常用的实验技术。图实 5-3 所示是位错的明暗场像，明场像中位错线显现暗线条，暗场像衬度恰好与此



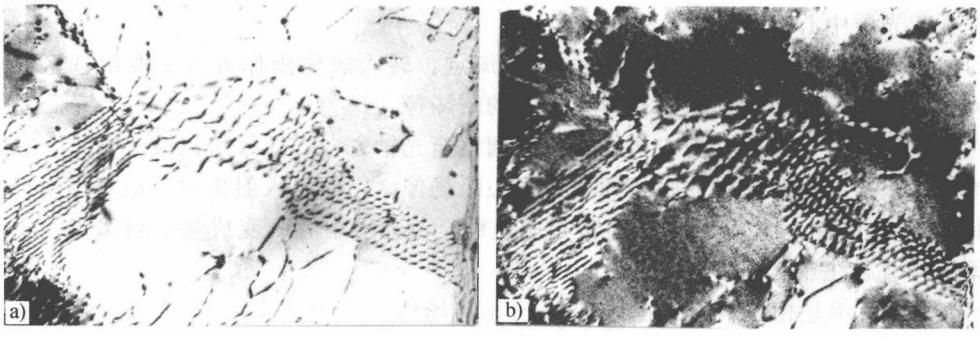
图实 5-1　显示钨合金晶粒形貌的衍衬像

a）明场像　b）暗场像



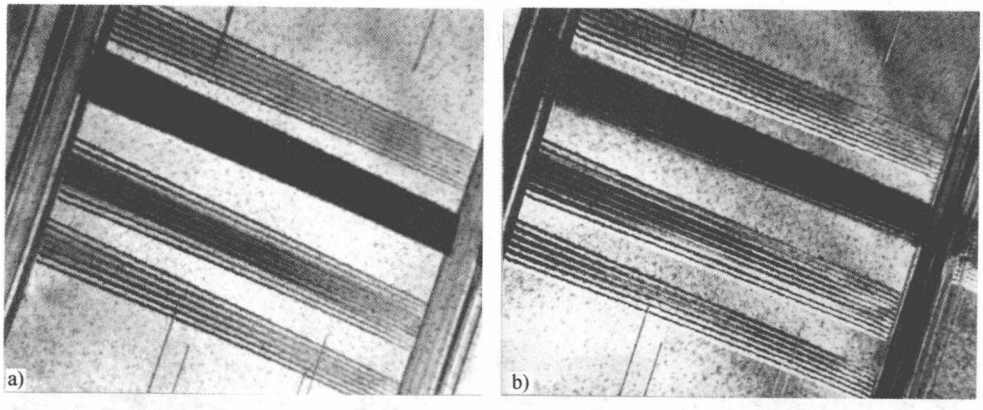
图实 5-2　显示析出相在铝合金基体中分布的衍衬像

a）明场像　b）暗场像



图实 5-3 铝合金中位错分布形态的衍衬像

a)明场像 b)暗场像



图实 5-4 铜合金中层错的衍衬像

a)明场像 b)暗场像

相反。图实 5-4 所示是面心立方结构的铜合金中层错的明暗场像。利用层错明暗场像外侧条纹的衬度，可以判定层错的性质。

四、实验报告要求

1）简述透射电子显微镜的基本结构。

2）绘图并举例说明暗场成像的原理。

实验六 选区电子衍射与晶体取向分析

一、实验目的

1）通过选区电子衍射的实际操作演示，加深对选区电子衍射原理的了解。

2）选择合适的薄晶体样品，利用双倾台进行样品取向的调整，使学生掌握利用电子衍射花样测定晶体取向的基本方法。

二、选区电子衍射的原理和操作

1. 选区电子衍射的原理

简单地说，选区电子衍射借助设置在物镜像平面的选区光阑，可以对产生衍射的样品区域进行选择，并对选区范围的大小加以限制，从而实现形貌观察和电子衍射的微观对应。选区电子衍射的基本原理如图 10-16 所示。选区光阑用于挡住光阑孔以外的电子束，只允许光阑孔以内视场所对应的样品微区的成像电子束通过，使得在荧光屏上观察到的电子衍射花样仅来自于选区范围内晶体的贡献。实际上，选区形貌观察和电子衍射花样不能完全对应，也就是说选区衍射存在一定误差，选区以外样品晶体对衍射花样也有贡献。选区范围不宜太小，否则将带来太大的误差。对于 100kV 的透射电子显微镜，最小的选区衍射范围约 0.5μm；加速电压为 1000kV 时，最小的选区范围可达 0.1μm。

2. 选区电子衍射的操作

1）在成像的操作方式下，使物镜精确聚焦，获得清晰的形貌像。

2）插入并选用尺寸合适的选区光阑围住被选择的视场。

3）减小中间镜电流，使其物平面与物镜背焦面重合，转入衍射操作方式。对于近代的电子显微镜，此步操作可按“衍射”按钮自动完成。

4）移出物镜光阑，在荧光屏上显示电子衍射花样可供观察。

5）需要拍照记录时，可适当减小第二聚光镜电流，获得更趋近平行的电子束，使衍射斑点尺寸变小。

三、选区电子衍射的应用

单晶电子衍射花样可以直观地反映晶体二维倒易平面上阵点的排列，而且选区衍射和形貌观察在微区上具有对应性，因此选区电子衍射一般有以下几个方面的应用：

1）根据电子衍射花样斑点分布的几何特征，可以确定衍射物质的晶体结构；再利用电子衍射基本公式 $Rd = L\lambda$，可以进行物相鉴定。

2）确定晶体相对于入射束的取向。

3）在某些情况下，利用两相的电子衍射花样可以直接确定两相的取向关系。

4）利用选区电子衍射花样提供的晶体学信息，并与选区形貌像对照，可以进行第二相和晶体缺陷的有关晶体学分析，如测定第二相在基体中的生长惯习面、位错的柏氏矢量等。

以下仅介绍其中两个方面的应用。

（1）特征平面的取向分析　特征平面是指片状第二相、惯习面、层错面、滑移面、孪晶面等平面。特征平面的取向分析（即测定特征平面的指数）是透射电子显微镜分析工作中经常遇到的一项工作。利用透射电子显微镜测定特征平面的指数，其根据是选区衍射花样与选区内组织形貌的微区对应性。这里特介绍一种最基本、较简便的方法。该方法的基本要点为：使用双倾台或旋转台倾转样品，使特征平面平行于入射束方向，在此位向下获得的衍射花样中将出现该特征平面的衍射斑点。把这个位向下拍照的形貌像和相应的选区衍射花样对照，经磁转角校正后，即可确定特征平面的指数。其具体操作步骤如下：

1）利用双倾台倾转样品，使特征平面处于与入射束平行的方向。

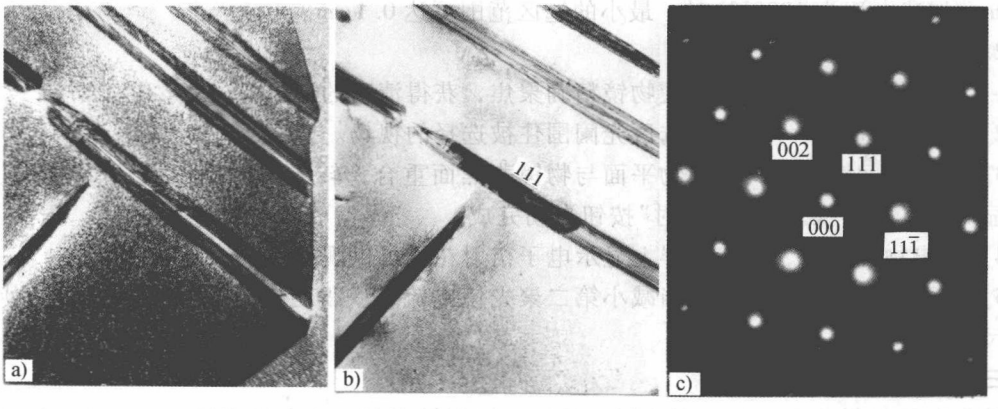
2）拍照包含有特征平面的形貌像，以及该视场的选区电子衍射花样。

3）标定选区电子衍射花样，经磁转角校正后，将特征平面在形貌像中的迹线画在衍射花样中。

4）由透射斑点作迹线的垂线，该垂线所通过的衍射斑点的指数即为特征平面的指数。

镍基合金中的片状 δ-Ni_3Nb 相常沿着基体（面心立方结构）的某些特定平面生长。当片状

δ相表面相对入射束倾斜一定角度时，在形貌像中片状相的投影宽度较大(图实6-1a)；如果倾斜样品使片状相表面逐渐趋近平行于入射束，其在形貌像中的投影宽度将不断减小；当入射束方向与片状相表面平行时，片状相在形貌像中显示最小的宽度(图实6-1b)。图实6-1c所示是入射电子束与片状δ相表面平行时拍照的基体衍射花样。由图实6-1c所示的衍射花样的标定结果，可以确定片状δ相的生长惯习面为基体的(111)面。通常习惯用基体的晶面表示第二相的惯习面。

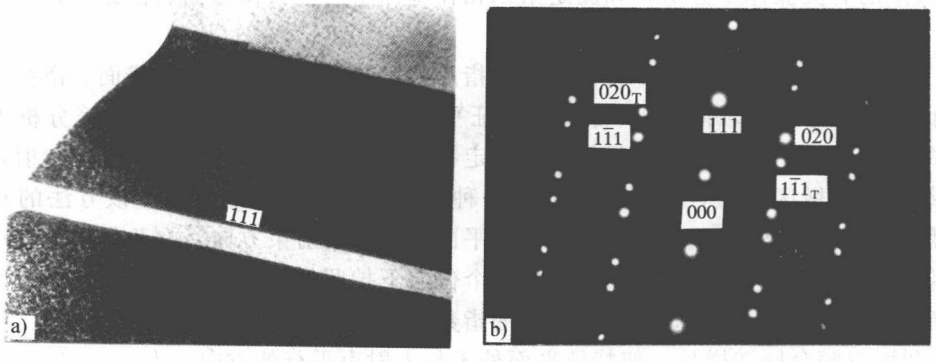


图实6-1 镍基合金中片状δ相的分布形态及选区衍射花样

a)δ相在基体中的分布形态 b)δ相表面平行入射束时的形态

c)基体[1$\bar{1}$0]晶带衍射花样

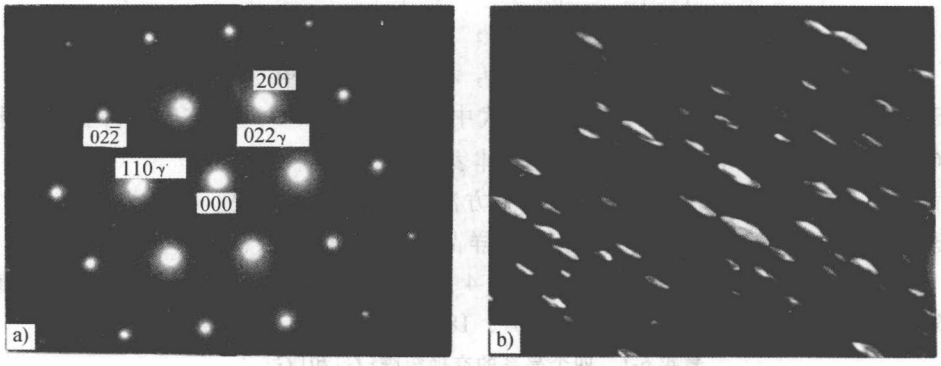
图实6-2所示是镍基合金基体中孪晶的形貌像及相应的选区衍射花样。图实6-2中的形貌像和衍射花样是在孪晶面处于平行入射束的位向下拍照的。将孪晶的形貌像与选区衍射花样对照，很容易确定孪晶面为(111)。



图实6-2 镍基合金中孪晶的形貌像及选区衍射花样

a)孪晶的形貌像 b)[10$\bar{1}$]$_M$、[$\bar{1}$01]$_T$晶带衍射花样

图实6-3a所示是镍基合金基体和γ″相的电子衍射花样，图实6-3b所示是γ″相(002)衍射成的暗场像。由图可见，暗场像可以清晰地显示析出相的形貌及其在基体中的分布，用暗场像显示析出相的形态是一种常用的技术。对照图实6-3所示的暗场形貌像和选区衍射花



图实 6-3 镍基合金中 γ″相在基体中的分布及选区电子衍射花样

a)基体$[011]_M$ 和 γ″相$[\bar{1}10]_{\gamma''}$晶带衍射花样 b)γ″相的暗场像

样，不难得出析出相 γ″相的生长惯习面为基体的(100)面。在有些情况下，利用两相合成的电子衍射花样的标定结果，可以直接确定两相间的取向关系。具体的分析方法是，在衍射花样中找出两相平行的倒易矢量，即两相的这两个衍射斑点的连线通过透射斑点，其所对应的晶面互相平行，由此可获得两相间一对晶面的平行关系；另外，由两相衍射花样的晶带轴方向互相平行，可以得到两相间一对晶向的平行关系。由图实 6-3a 给出的两相合成电子衍射花样的标定结果可确定两相的取向关系：$(200)_M // (002)_{\gamma''}$，$[011]_M // [\bar{1}10]_{\gamma''}$。

(2) 利用选区电子衍射花样测定晶体取向　在透射电子显微镜分析工作中，把入射电子束的反方向 $-\boldsymbol{B}$ 作为晶体相对于入射束的取向，简称晶体取向，常用符号 $\boldsymbol{B}$ 表示。在一般取向情况下，选区衍射花样的晶带轴就是此时的晶体取向。在入射束垂直于样品薄膜表面时，这种特殊情况下的晶体取向又称为膜面法线方向。膜面法线方向是衍射衍衬分析中常用的数据，晶体取向分析中较经常遇到的就是测定膜面法线方向。测定薄晶体膜面法线方向通常采用三菊池极法，其优点是分析精度较高。但是，这种方法在具体应用时往往存在一些困难，一是由于膜面取向的影响，有时不能获得同时存在三个菊池极的衍射图；二是因为分析区域样品的厚度不合适，菊池线不够清晰甚至不出现菊池线。即便可以获得清晰的三菊池极衍射图，分析时还需标定三对菊池线的指数，而且三个菊池极的晶带轴指数一般也比较高，因此分析过程烦琐且计算也比较麻烦。

本实验将根据三菊池极法测定膜面法线方向的原理，给出一个比较简便适用的方法。具体的分析过程为：利用双倾台倾转样品，将样品依次转至膜面法线方向附近的三个低指数晶带 $\boldsymbol{Z}_i = [u_i\ v_i\ w_i]$，记录双倾台两个倾转轴的转角读数$(\alpha_i, \beta_i)$。根据两晶向间夹角公式，膜面法线方向 $\boldsymbol{B} = [uvw]$与三个晶带轴方向 $\boldsymbol{Z}_i$ 间的夹角(Φ_i)余弦为

$$\cos\Phi_i = \frac{1}{Z_i B}[u_i v_i w_i]\boldsymbol{G}\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \qquad (i = 1,2,3) \qquad (实\ 6\text{-}1)$$

式(实 6-1)中，Z_i 和 B 是各自矢量的长度。为计算方便，不妨可假定 $\boldsymbol{B}$ 是这个方向上的单位矢量，所以有 $B = 1$。将式(实 6-1)中的三个矩阵式合并，再经过处理可得到计算膜面法线方向指数的公式为

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \boldsymbol{G}^{-1} \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} Z_1\cos\Phi_1 \\ Z_2\cos\Phi_2 \\ Z_3\cos\Phi_3 \end{pmatrix} \tag{实 6-2}$$

对于双倾台操作，$\cos\Phi_i = \cos\alpha_i\cos\beta_i$；式中的矩阵 $\boldsymbol{G}$ 和 $\boldsymbol{G}^{-1}$ 是正倒点阵指数变换矩阵，在表实 6-1 中列出了四个晶系的 $\boldsymbol{G}$ 和 $\boldsymbol{G}^{-1}$ 具体表达式。

下面举一个实例来进一步说明这一实验方法的具体应用过程。样品为面心立方晶体薄膜，在透射电子显微镜中利用双倾台倾转样品，将其取向依次调整至[101]、[112]和[001]，这三个晶带的选区衍射花样如图实 6-4 所示。样品调整至每一取向时，双倾台转角的读数分别为：(18.5°，-2.0°)、(-3.0°，18.6°)、(-25.0°，-10.5°)。

表实 6-1 四个晶系的交换矩阵[G]和[G]$^{-1}$

晶系	立方	正方	正交	六方
$\boldsymbol{G}$	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} a^2 & -a^2/2 & 0 \\ -a^2/2 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{G}^{-1}$	$\begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/a^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4/(3a^2) & 2/(3a^2) & 0 \\ 2/(3a^2) & 4/(3a^2) & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix}$

于是有

$$\begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

将其与 $\cos\Phi_1 = \cos18.5°\cos(-20°)$

$\cos\Phi_2 = \cos(-3.0°)\cos18.6°$

$\cos\Phi_3 = \cos(-25.0°)\cos(-10.5°)$

及 $Z_1 = \sqrt{2}a$、$Z_2 = \sqrt{6}a$、$Z_3 = a$，一并代入式(实 6-2)，经计算得

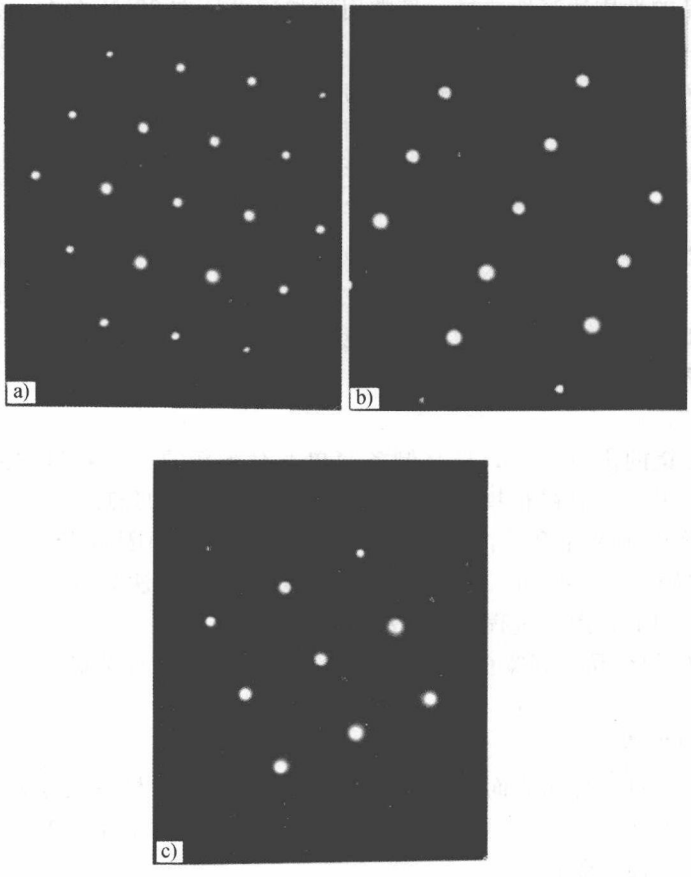
$$\boldsymbol{B} = [u \quad v \quad w] = \frac{1}{a}[0.4492 \quad 0.0869 \quad 0.8911]$$

这是个单位矢量，其矢量长度为 1.0017，误差 <2‰。实际上我们关心的仅是膜面的法线方向，并不是其大小，习惯上用这个方向上指数[*uvw*]均为最小整数的矢量。因此可将求出的单位矢量指数同乘以一个系数，变为最小的整数。通过这样的处理，可得到膜面法线方向的指数为[*uvw*]≈[5 1 10]，更接近准确的结果是[62 12 123]，二者仅相差 0.004°。因此把[5 1 10]作为膜面法线方向精度已经足够。

四、实验报告要求

1）绘图说明选区电子衍射的基本原理。

2）举例说明利用选区衍射进行取向分析的方法及其应用。



图实 6-4　面心立方晶体的选区电子衍射花样
a)[101]　b)[112]　c)[001]

实验七　扫描电子显微镜的结构原理及图像衬度观察

一、实验目的

1）结合扫描电子显微镜实物，介绍其基本结构和工作原理，加深对扫描电子显微镜结构及原理的了解。

2）选用合适的样品，通过对表面形貌衬度和原子序数衬度的观察，了解扫描电子显微镜图像衬度原理及其应用。

二、扫描电子显微镜的基本结构和工作原理

扫描电子显微镜利用细聚焦电子束在样品表面逐点扫描，与样品相互作用产生各种物理信号，这些信号经检测器接收、放大并转换成调制信号，最后在荧光屏上显示反映样品表面各种特征的图像。扫描电子显微镜具有景深大、图像立体感强、放大倍数范围大、连续可调、分辨率高、样品室空间大且样品制备简单等特点，是进行样品表面研究的有效分析工具。

扫描电子显微镜所需的加速电压比透射电子显微镜要低得多，一般为 1 ~ 30kV，实验时

可根据被分析样品的性质适当地选择，最常用的加速电压在20kV左右。扫描电子显微镜的图像放大倍数在一定范围内(几十倍到几十万倍)可以实现连续调整，放大倍数等于荧光屏上显示的图像横向长度与电子束在样品上横向扫描的实际长度之比。扫描电子显微镜的电子光学系统与透射电子显微镜有所不同，其作用仅仅是为了提供扫描电子束，作为使样品产生各种物理信号的激发源。扫描电子显微镜最常使用的是二次电子信号和背散射电子信号，前者用于显示表面形貌衬度，后者用于显示原子序数衬度。

扫描电子显微镜的基本结构可分为电子光学系统、扫描系统、信号检测放大系统、图像显示和记录系统、真空系统和电源及控制系统六大部分。这一部分的实验内容可参照教材第十二章，并结合实验室现有的扫描电子显微镜进行，在此不作详细介绍。

三、扫描电子显微镜图像衬度观察

1. 样品制备

扫描电子显微镜的优点之一是样品制备简单，对于新的金属断口样品不需要做任何处理，可以直接进行观察。但在有些情况下需对样品进行必要的处理。

1）样品表面附着有灰尘和油污，可用有机溶剂(乙醇或丙酮)在超声波清洗器中清洗。

2）样品表面锈蚀或严重氧化，采用化学清洗或电解的方法处理。清洗时可能会失去一些表面形貌特征的细节，操作过程中应该注意。

3）对于不导电的样品，观察前需在表面喷镀一层导电金属或碳，镀膜厚度控制在5～10nm为宜。

2. 表面形貌衬度观察

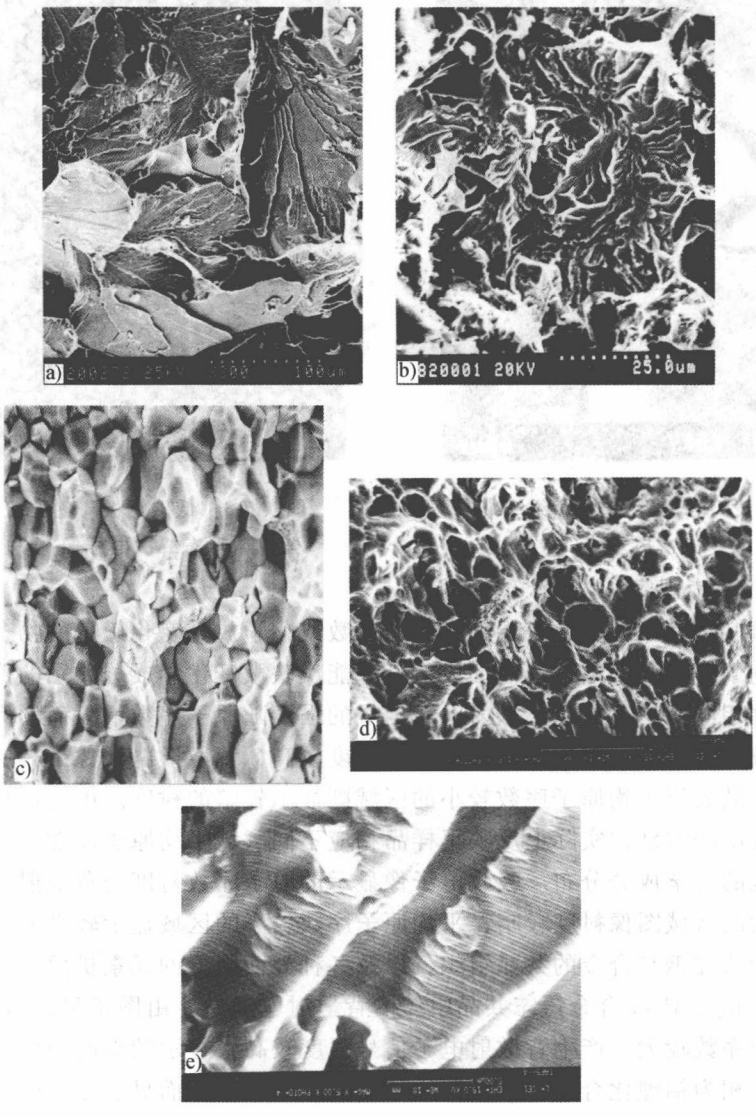
二次电子信号来自于样品表面层5～10nm，信号的强度对样品微区表面相对于入射束的取向非常敏感，随着样品表面相对于入射束的倾角增大，二次电子的产额增多。因此，二次电子像适合于显示表面形貌衬度。

二次电子像的分辨率较高，一般为3～6nm。其分辨率的高低主要取决于束斑直径，而实际上真正达到的分辨率与样品本身的性质、制备方法，以及电子显微镜的操作条件如高压、扫描速度、光强度、工作距离、样品的倾斜角等因素有关，在最理想的状态下，目前可达到的最佳分辨率为1nm。

扫描电子显微镜图像表面形貌衬度几乎可以用于显示任何样品表面的超微信息，其应用已渗透到许多科学研究领域，在失效分析、刑事案件侦破、病理诊断等技术部门也得到广泛应用。在材料科学研究领域，表面形貌衬度在断口分析等方面显示有突出的优越性。下面就以断口分析等方面的研究为例说明表面形貌衬度的应用。

利用试样或构件断口的二次电子像所显示的表面形貌特征，可以获得有关裂纹的起源、裂纹扩展的途径以及断裂方式等信息，根据断口的微观形貌特征可以分析裂纹萌生的原因、裂纹的扩展途径以及断裂机制。图实7-1所示是比较常见的金属断口形貌二次电子像。较典型的解理断口形貌如图实7-1a所示，在解理断口上存在有许多台阶。在解理裂纹扩展过程中，台阶相互汇合形成河流花样，这是解理断裂的重要特征。准解理断口的形貌特征如图实7-1b所示，准解理断口与解理断口有所不同，其断口中有许多弯曲的撕裂棱，河流花样由点状裂纹源向四周放射。沿晶断口特征是晶粒表面形貌组成的冰糖状花样，如图实7-1c所示。图7-1d显示的是韧窝断口的形貌，在断口上分布着许多微坑，在一些微坑的底部可以观察到夹杂物或第二相粒子。由图实7-1e可以看出，疲劳裂纹扩展区断口存在一系列大致

相互平行、略有弯曲的条纹，称为疲劳条纹，这是疲劳断口在扩展区的主要形貌特征。图实7-1所示为具有不同形貌特征的断口，若按裂纹扩展途径分类，其中解理、准解理和韧窝型属于穿晶断裂，显然沿晶断口的裂纹扩展是沿晶粒表面进行的。



图实7-1 几种具有典型形貌特征的断口二次电子像

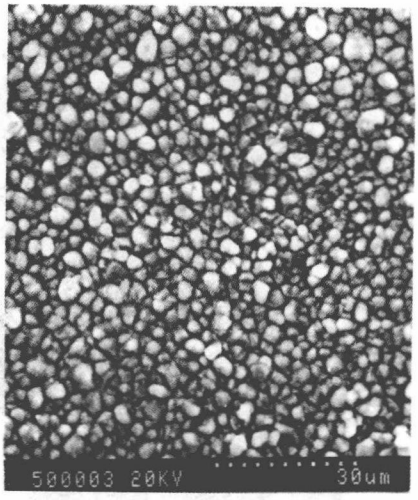
a)解理断口 b)准解理断口 c)沿晶断口 d)韧窝断口 e)疲劳断口

图实7-2所示为灰铸铁显微组织的二次电子像，基体为珠光体加少量铁素体，在基体上分布着较粗大的片状石墨。与光学显微镜相比，利用扫描电子显微镜表面形貌衬度显示材料的微观组织，具有分辨率高和放大倍数大的优点，适合于观察光学显微镜无法分辨的显微组织。为了提高表面形貌衬度，在腐蚀试样时，腐蚀程度要比光学显微镜使用的金相试样适当的深一些。

表面形貌衬度还可用于显示表面外延生长层(如氧化膜、镀膜、磷化膜等)的结晶形态。

这类样品一般不需进行任何处理，可直接观察。图实 7-3 所示是低碳钢板表面磷化膜的二次电子像，它清晰地显示了磷化膜的结晶形态。

图实 7-2 灰铸铁显微组织二次电子像



图实 7-3 低碳钢板磷化膜结晶形态二次电子像

3. 原子序数衬度观察

原子序数衬度是利用对样品表层微区原子序数或化学成分变化敏感的物理信号，如背散射电子、吸收电子等作为调制信号而形成的一种能反映微区化学成分差别的像衬度。实验证明，在实验条件相同的情况下，背散射电子信号的强度随原子序数增大而增大。在样品表层平均原子序数较大的区域，产生的背散射信号强度较高，背散射电子像中相应的区域显示较亮的衬度；而样品表层平均原子序数较小的区域则显示较暗的衬度。由此可见，背散射电子像中不同区域衬度的差别，实际上反映了样品相应不同区域平均原子序数的差异，据此可定性分析样品微区的化学成分分布。吸收电子像显示的原子序数衬度与背散射电子像相反，平均原子序数较大的区域图像衬度较暗，平均原子序数较小的区域显示较亮的图像衬度。原子序数衬度适合于研究钢与合金的共晶组织，以及各种界面附近的元素扩散。

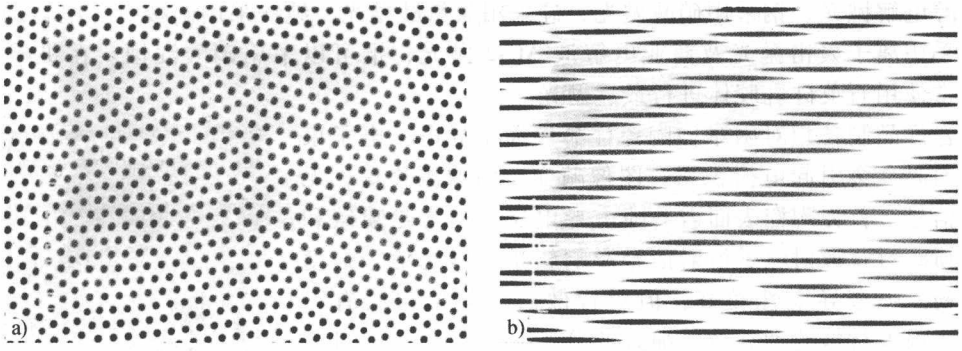
图实 7-4 所示是 Al-Li 合金铸态共晶组织的背散射电子像。由图可见，基体 α-Al 固溶体由于其平均原子序数较大，产生背散射电子信号强度较高，显示较亮的图像衬度。在基体中平行分布的针状相为铝锂化合物，因其平均原子序数小于基体而显示较暗的衬度。

在此顺便指出，由于背散射电子是被样品原子反射回来的入射电子，其能量较高，离开样品表面后沿直线轨迹运动，因此信号探测器只能检测到直接射向探头的背散射电子，有效收集立体角小，信号强度较低。尤其是样品中背向探测器的那些区域产生的背散射电子，因无法到达探测器而不能被接收。所以利用闪烁体计数器接收背散射电子信号时，只适合于表面平整的样品，实验前样品表面必须抛光而不需腐蚀。

四、实验报告要求

1）简述扫描电子显微镜的基本结构及特点。

2）举例说明扫描电子显微镜表面形貌衬度和原子序数衬度的应用。



图实 7-4 Al-Li 合金铸态共晶组织背散射电子像
a)横截面 b)纵截面

实验八 电子背散射衍射技术的工作原理与菊池花样观察及标定

一、实验目的

1）结合 EBSD 设备，介绍其基本结构和工作原理，加深对 EBSD 设备的结构及原理的了解。

2）选择合适的样品，通过对菊池花样的采集及标定，了解 EBSD 的菊池带的形成机理。

二、EBSD 的工作原理及特点

在扫描电子显微镜(SEM)中，入射于样品上的电子束与样品作用产生几种不同效应，其中之一就是在每一个晶体或晶粒内规则排列的晶格面上产生衍射。从所有原子面上产生的衍射组成“衍射花样”，可看成是一张晶体中原子面间的角度关系图。衍射花样包含晶系对称性的信息，而且晶面和晶带轴间的夹角与晶系种类和晶体的晶格参数相对应，这些数据可用于 EBSD 相鉴定。对于已知相，则花样的取向与晶体的取向直接对应。

系统设备的基本要求是一台扫描电子显微镜和一套 EBSD 系统。EBSD 采集的硬件部分通常包括一台灵敏的 CCD 摄像仪和一套用来花样平均化和扣除背底的图像处理系统。在扫描电子显微镜中得到一张电子背散射衍射花样的基本操作是简单的。相对于入射电子束，样品被高角度倾斜，以便背散射信号被充分强化到能被荧光屏接收(在显微镜样品室内)，荧光屏与一个 CCD 相机相连，EBSD 能直接或经放大储存图像后在荧光屏上观察到。只需很少的输入操作，软件程序可对花样进行标定以获得晶体学信息。目前最快的 EBSD 系统每秒钟可进行 700～900 个点的测量。现代 EBSD 系统和能谱 EDS 探头可同时安装在 SEM 上，这样，在快速得到样品取向信息的同时，可以进行成分分析。

三、菊池花样采集及标定

1. 样品制备

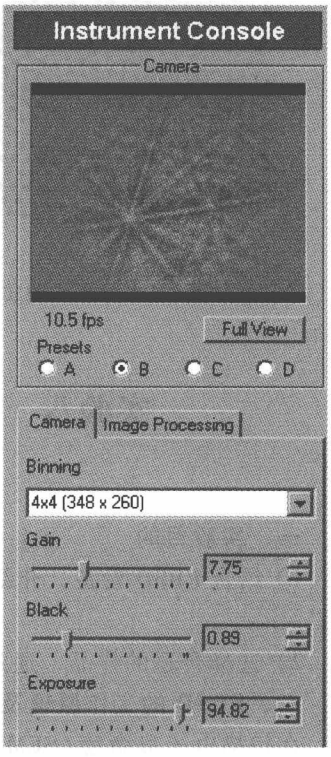
对样品的要求：样品能产生计算机可以识别且能正确标定的菊池衍射花样，要求样品表面平整，无较大的应变，样品表面必须清洁，导电性能必须好。通常对于金属样品而言，样

品首先通过机械抛光，然后进行电解抛光或者化学抛光。对于工业纯铝及钛合金通常使用高氯酸甲醇电解抛光，钢采用硝酸抛光，硅采用氢氟酸抛光，纯镁采用硝酸甲醇抛光，此外镁还可以采用离子轰击抛光及商业电解液 AC-2 抛光，铜可以采用硝酸浸蚀。在机械抛光过程，通常使用石英硅乳胶体进行最后抛光。

陶瓷样品制备相对困难，陶瓷样品表面不导电，电子束照射表面时，会引起电荷积累、图像畸变、图像漂移等，无法采集信号。首先陶瓷表面需要喷上导电层。通常是喷碳和喷金，喷碳对背散射电子衍射信号影响较小，但是信号强度相对较弱。喷金导电性较好，但对背散射衍射信号具有影响，需要根据材料的种类做更细致的分类。喷膜的厚度对菊池花样具有明显影响，通常喷导电层太薄，表面导电性较差，如果喷膜太厚，样品的菊池带反而无法观察到，因此需要根据试样进行适当的摸索。

2. 设备起动与样品放置

起动 SEM 扫面电子显微镜、EBSD 控制计算机、EBSD 图像处理器。装入样品，使样品坐标系与电子显微镜坐标系重合；样品台位于样品室中心；样品台呈现 70°的倾转，和 EBSD 探头正面相对。工作距离调到 15cm 左右；由外部自动控制器伸入 EBSD 探头。进入 SEM 观察界面，选择一个表面比较合适的区域，打开 OIM Data Collection，首先开启相机控制窗口，如图实 8-1 所示，进入 EBSD 花样采集系统，获取 SEM 图像，初步观察此区域的菊池花样。最后确定观察区域。



图实 8-1 相机控制窗口

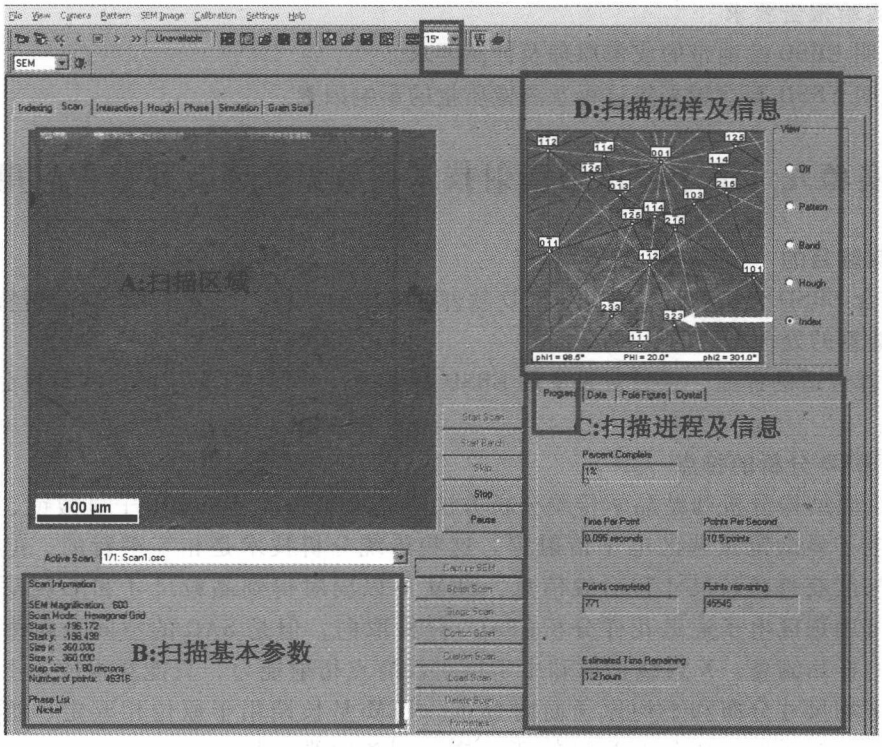
3. 参数选择

工作距离确定，通常工作距离选择 15cm 左右。选择扫描速度挡位，通常选择 B 项。接着选择 EBSD 的图像分辨率，也就是 Binning 级别，通常选择 4 × 4 用于采集 EBSD 信号。在这里调节相机增益、曝光时间、背底衬度和背底扣除。通常情况下调高增益，增加曝光时间可以提高菊池带的清晰度。但首选增加曝光时间，这样可以更好地提高图像质量，在此基础上再考虑调高增益。此外提高 SEM 电压及增大电子束 spots 及增大光阑孔径都可以提高菊池带的强度。

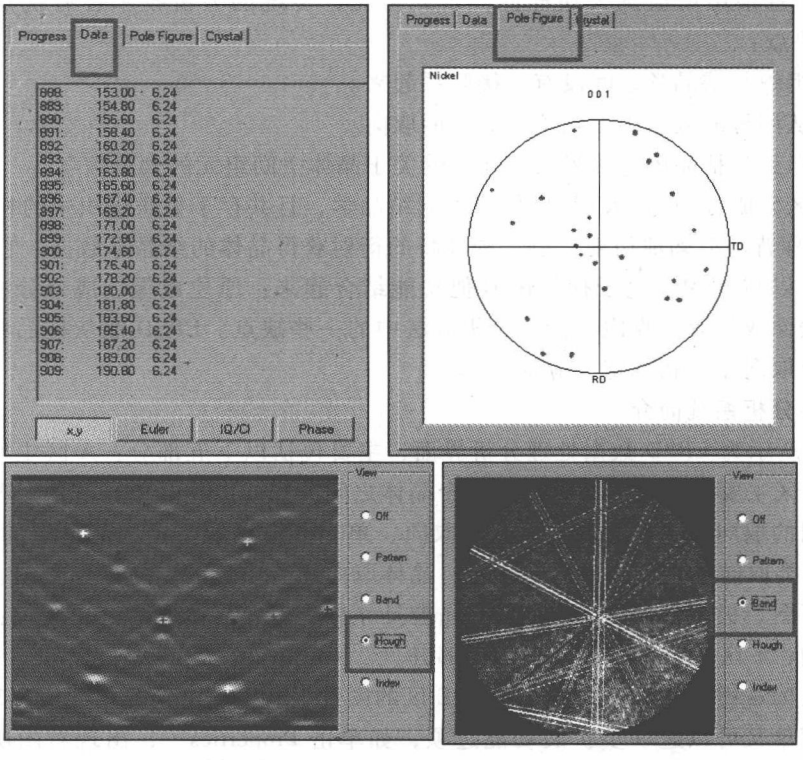
4. 花样采集及标定

首先选择已知物相的数据库，确定样品晶粒尺寸。然后在 Hough 变换页面合理选择参数，之后在 Indexing 页面进行花样标定。花样标定之后进行微调精确。最后在 Scan 页面进行花样采集。

图实 8-2 所示为 Ni 的扫描分析界面。主要可以分为 4 个区域：A 区为扫描区域显示已经扫描的位置和未扫描的区域位置。B 区域为扫描基本参数，包括扫描面积尺寸、步长、总的扫描点数、物相等。C 区为扫描进程及信息，扫描信息主要包括每一点的坐标、欧拉角、IQ/CI、物相、极图及晶体取向示意图，如图实 8-3 所示。D 区域为扫描花样及信息。可以观察到每一点的 Hough 变换、菊池带及其标定，如图实 8-3 所示。



图实 8-2　Ni 的扫描分析界面



图实 8-3　Ni 的扫描分析的其他相关信息

四、实验报告要求

1）说明 EBSD 菊池带的成像原理及样品要求。

2）说明 EBSD 菊池带采集过程及图像质量的影响因素。

实验九　电子背散射衍射技术的数据处理及其分析应用

一、实验目的

1）结合 EBSD 分析软件，介绍 EBSD 软件能实现的功能，加深对 EBSD 分析特点的理解及对各种数据的处理方法的学习。

2）选择合适的样品，通过对采集的 EBSD 数据进行分析，了解 EBSD 在材料分析中的应用及价值。

二、EBSD 分析的特点

显微组织结构分析和结晶学传统分析方法有光学显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射和透射电子显微镜及选区电子衍射等。这些传统分析技术是相互平行的，但又各自独立。金相只能获得晶粒尺寸和形貌信息，SEM 可以同时得到晶粒尺寸和形貌及成分分布数据，还可用选区电子通道花样分析(SAC)分析取向，但是 SAC 的空间分辨率较差，且需要严格的样品制备。X 射线衍射和中子衍射没有点衍射能力，只能获得成千上万个晶体或晶粒的平均尺寸分布和平均原子面向分布。TEM 是长期用于原位相鉴定、组织观察和位向测量的分析手段，但是所观察的薄膜样品制备困难，每一薄膜又只有少数晶粒可以看到，所得信息很难反馈到大块样品。由此可见，传统的分析技术各有优点，但总体上有以下几大缺点：

1）显微组织与结晶学之间没有直接联系起来。

2）不能从测得的数据中得到单个晶粒的取向。

3）不能得到包括晶体连接界面等在内的关于晶体空间组元的大量信息。

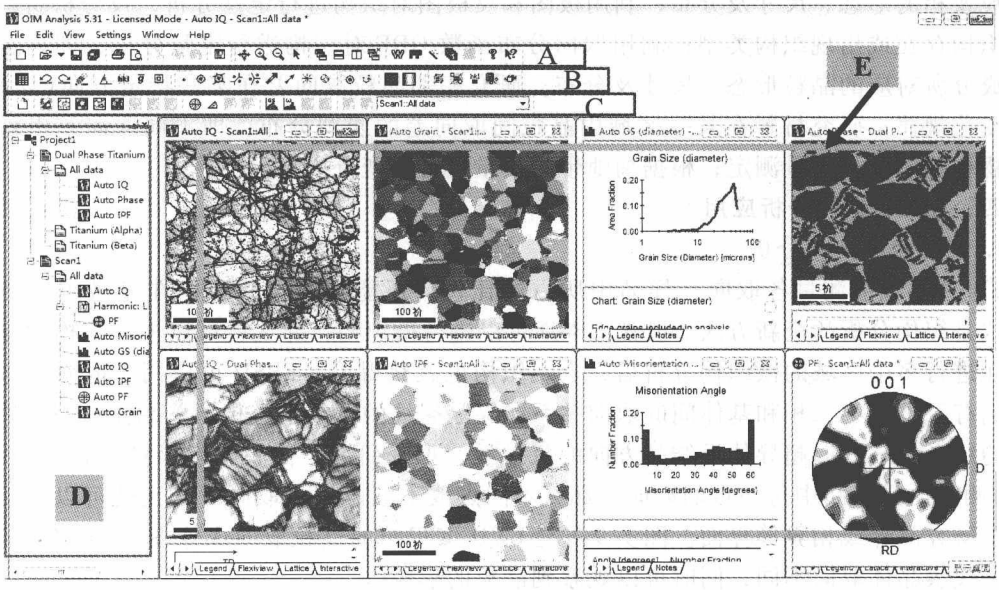
4）不能区分成分相同(或相似)但有不同结晶学，且共存于显微组织中的相。

EBSD 又称背散射菊池衍射，以一种独特的衍射获得晶体的结晶学数据。它作为 SEM 的一个附件，可以与 SEM、电子探针的其他功能结合起来：原位成像、成分分析、分析大块样品、粗糙表面成像等。克服了传统分析方法中的一些缺点。EBSD 能从样品中获得各类信息，如取向及取向差、相标定、应变。

三、软件分析系统简介

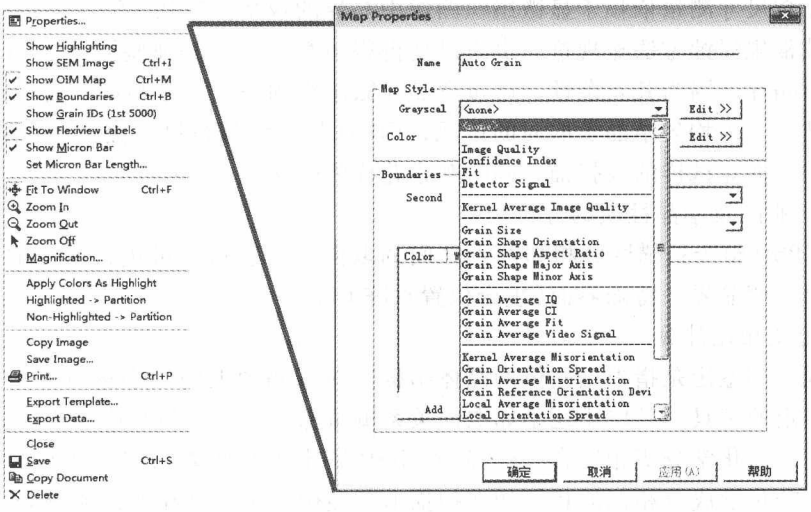
图实 9-1 所示为 EBSD 数据处理分析界面，主要包括以下五部分：A 区主要涉及文件的常规操作；B 区主要涉及显微的单个及多个晶体之间的取向以及晶体自身的一些特征，如晶体与晶体之间的取向差、晶面指数、晶体取向、单个晶体选取、相同晶体取向晶体选取等；C 区主要是各类取向图表，主要实现功能：晶体取向图、质量图、晶体分布图、晶界角度分析图、相分析图、极图、反极图、ODF、晶粒尺寸分布表、晶体取向分布表等；D 区是数据树形显示结构；E 区主要是结果显示输出部分。

此外，鼠标右键功能十分强大，如在 E 区的图片上右键单击会出现图实 9-2 所示的下拉菜单，下拉菜单又可以进一步扩展功能选项，如单击 Properties…，出现右图所示关于图片的相关信息分析选项。同理 D 区的选项也具有大量的右键展开功能。总的来讲需要对软件



图实 9-1 EBSD 数据处理分析界面

非常熟悉以后，才可以熟练应用。由于 EBSD 的实验人员对于来分析的样品不一定非常了解，这需要委托者对 EBSD 的功能比较了解，以及明确需要获得什么样的实验数据及结果，这样才能达到有效的实验分析目的。因此对于软件分析系统的掌握十分必要。



图实 9-2 EBSD 数据处理分析界面右键功能

归纳起来讲，从一张取向成像的组织形貌图像中，不仅能获得晶粒、亚晶粒和相的形状、尺寸及分布的信息，而且可以获得晶体结构、晶粒取向、相邻晶粒取向差等晶体学信息，可以方便地利用极图、反极图和取向分布函数显示晶粒的取向及其分布。此外，还可以分别显示不同取向晶粒的形状及尺寸分布，晶粒间取向差的分布等。EBSD 技术具有分析精度高，检测速度快，样品制备简单等优点。近 10 年来，随着其空间分辨率的不断提高，应用范围在不断扩大。EBSD 技术的应用主要体现在以下几个方面：利用取向成像显示晶粒、

亚晶粒或相的形态、尺寸及分布；利用极图和反极图对织构进行定性分析，及分析材料中是否有织构存在或出现织构类型；利用取向分布函数 ODF 对织构进行定量分析，即显示不同织构成分所对应的晶粒形态、尺寸及分布；研究相邻晶粒取向差在某些特定方向(如轧向)上的变化规律；研究材料在某一区域内晶粒间取向差的宏观分布，即不同取向差出现的几率；物相鉴定及相含量测定；根据菊池带的质量进行应变分析等。

四、EBSD 软件分析应用

1. 织构及取向差分析

EBSD 不仅能测量各取向在样品中所占的比例，还能知道这些取向在显微组织中的分布，这是织构分析的全新方法。既然 EBSD 可以进行微织构，那么就可以进行织构梯度的分析，在进行多个区域的微织构分析后，宏观织构也就获得了。EBSD 可应用于取向关系测量的范例有：推断第二相和基体间的取向关系、穿晶裂纹的结晶学分析、单晶体的完整性、断口面的结晶学、高温超导体沿结晶方向的氧扩散、形变研究、薄膜材料晶粒生长方向测量。EBSD 测量的是样品中每一点的取向，那么不同点或不同区域的取向差异也就可以获得，从而可以研究晶界或相界等界面。图实 9-3 是 CVD 沉积钽的晶粒取向成像图(见插页)。不同的颜色代表晶体取向不同，同时可以观察到晶粒的形貌。

图实 9-4 所示为对应的钽晶粒{001}极图和 ND 方向反极图(见插页)，呈现明显的取向特征。由图可见，在[001]方向 Ta 晶粒具有明显的取向特征。由反极图可见，大量晶粒的[001]方向平行于 ND 方向。

2. 晶粒尺寸及形状的分析

传统的晶粒尺寸测量依赖于显微组织图像中晶界的观察。自从 EBSD 出现以来，并非所有晶界都能被常规浸蚀方法显现这一事实已变得很清楚，特别是那些被称为“特殊”的晶界，如孪晶和小角晶界。因为其复杂性，严重孪晶显微组织的晶粒尺寸测量就变得十分困难。由于晶粒主要被定义为均匀结晶学取向的单元，EBSD 是作为晶粒尺寸测量的理想工具。最简单的方法是进行横穿试样的线扫描，同时观察花样的变化。

3. 晶界、亚晶及孪晶性质的分析

在得到 EBSD 整个扫描区域相邻两点之间的取向差信息后，可进行研究的界面有晶界、亚晶界、相界、孪晶界、特殊界面(重合位置点阵 CSL 等)。

4. 相鉴定及相比计算

目前来说，相鉴定是指根据固体的晶体结构来对其物理上的区别进行分类。EBSD 发展成为进行相鉴定的工具，其应用还不如取向关系测量那样广泛，但是应用于这方面的技术潜力很大，特别是与化学分析相结合。已经用 EBSD 鉴定了某些矿物和一些复杂相。EBSD 最有用的就是区分化学成分相似的相，如在扫描电子显微镜中很难在能谱成分分析的基础上区别某元素的氧化物、碳化物或氮化物，但应用 EBSD，这些相的晶体学关系经常能毫无疑问地区分开。而且在相鉴定和取向成像图绘制的基础上，很容易地进行多相材料中相百分含量的计算。

5. 应变测量

存在于材料中的应变影响其抗拉强度或韧性等性能，进而影响零件的使用性能。衍射花样中菊池线的模糊证明晶格内存在塑性应变。因此从花样质量可直观地定性评估晶格内存在的塑性应变。

五、实验报告要求

1）说明和传统取向分析方法相比，EBSD 技术分析的特点。

2）说明 EBSD 技术在材料学中的分析应用。

实验十　电子探针结构原理及分析方法

一、实验目的

1）结合电子探针仪实物，介绍其结构特点和工作原理，加深对电子探针的了解。

2）选用合适的样品，通过实际操作演示，以了解电子探针分析方法及其应用。

二、电子探针的结构特点及原理

电子探针 X 射线显微分析仪（简称电子探针）利用约 1μm 的细焦电子束，在样品表层微区内激发元素的特征 X 射线，根据特征 X 射线的波长和强度，进行微区化学成分定性或定量分析。电子探针的光学系统、真空系统等部分与扫描电子显微镜基本相同，通常也配有二次电子和背散射电子信号检测器，同时兼有组织形貌和微区成分分析两方面的功能。电子探针的构成除了与扫描电子显微镜结构相似的主机系统以外，还主要包括分光系统、检测系统等部分。本实验这部分内容将参照第十五章，并结合实验室现有的电子探针，简要介绍与 X 射线信号检测有关部分的结构和原理。

三、电子探针的分析方法

电子探针有三种基本工作方式：点分析用于选定点的全谱定性分析或定量分析，以及对其中所含元素进行定量分析；线分析用于显示元素沿选定直线方向上的浓度变化；面分析用于观察元素在选定微区内浓度分布。

1. 实验条件

（1）样品　样品表面要求平整，必须进行抛光；样品应具有良好的导电性，对于不导电的样品，表面需喷镀一层不含分析元素的薄膜。实验时要准确调整样品的高度，使样品分析表面位于分光谱仪聚焦圆的圆周上。

（2）加速电压　电子探针电子枪的加速电压一般为 3～50kV，分析过程中加速电压的选择应考虑待分析元素及其谱线的类别。原则上，加速电压一定要大于被分析元素的临界激发电压，一般选择加速电压为分析元素临界激发电压的 2～3 倍。若加速电压选择过高，导致电子束在样品深度方向和侧向的扩展增加，使 X 射线激发体积增大，空间分辨率下降。同时过高的加速电压将使背底强度增大，影响微量元素的分析精度。

（3）电子束流　特征 X 射线的强度与入射电子束流呈线性关系。为提高 X 射线信号强度，电子探针必须使用较大的入射电子束流，特别是在分析微量元素或轻元素时，更需选择大的束流，以提高分析灵敏度。在分析过程中要保持束流稳定，在定量分析同一组样品时应控制束流条件完全相同，以获取准确的分析结果。

（4）分光晶体　实验时应根据样品中待分析元素及 X 射线线系等具体情况，选用合适的分光晶体。常用的分光晶体及其检测波长的范围见表 15-1。这些分光晶体配合使用，检测 X 射线信号的波长范围为 0.1～11.4nm。波长分散谱仪的波长分辨率很高，可以将波长十分接近（相差约 0.0005nm）的谱线清晰地分开。

2. 点分析

(1) 全谱定性分析　驱动分光谱仪的晶体连续改变衍射角 θ，记录 X 射线信号强度随波长的变化曲线。检测谱线强度峰值位置的波长，即可获得样品微区内所含元素的定性结果。电子探针分析的元素范围可从铍(原子序数 4)到铀(原子序数 92)，检测的最低浓度(灵敏度)大致为 0.01%，空间分辨率约在微米数量级。全谱定性分析往往需要花费很长时间。

(2) 半定量分析　在分析精度要求不高的情况下，可以进行半定量计算。依据是元素的特征 X 射线强度与元素在样品中的浓度成正比的假设条件，忽略了原子序数效应、吸收效应和荧光效应对特征 X 射线强度的影响。实际上，只有样品是由原子序数相邻的两种元素组成的情况下，这种线性关系才能近似成立。在一般情况下，半定量分析可能存在较大的误差，因此其应用范围受到限制。

(3) 定量分析　在此仅介绍一些有关定量分析的概念，而不涉及计算公式。

样品原子对入射电子的背散射，使能激发 X 射线信号的电子减少；此外入射电子在样品内要受到非弹性散射，使能量逐渐损失，这两种情况均与样品的原子序数有关，这种修正称为原子序数修正。由入射电子激发产生的 X 射线，在射出样品表面的路程中与样品原子相互作用而被吸收，使实际接收到的 X 射线信号强度降低，这种修正称为吸收修正。在样品中由入射电子激发产生的某元素的 X 射线，当其能量高于另一元素特征 X 射线的临界激发能量时，将激发另一元素产生特征 X 射线，结果使得两种元素的特征 X 射线信号的强度发生变化。这种由 X 射线间接地激发产生的元素特征 X 射线称为二次 X 射线或荧光 X 射线，故称此修正为荧光修正。

在定量分析计算时，对接收到的特征 X 射线信号强度必须进行原子序数修正(Z)、吸收修正(A)和荧光修正(F)，这种修正方法称为 ZAF 修正。采用 ZAF 修正法进行定量分析所获得的结果，相对精度一般可达 1% ~2%，这在大多数情况下是足够的。但是，对于轻元素(O、C、N、B 等)的定量分析结果还不能令人满意，在 ZAF 修正计算中往往存在相当大的误差，分析时应该引起注意。

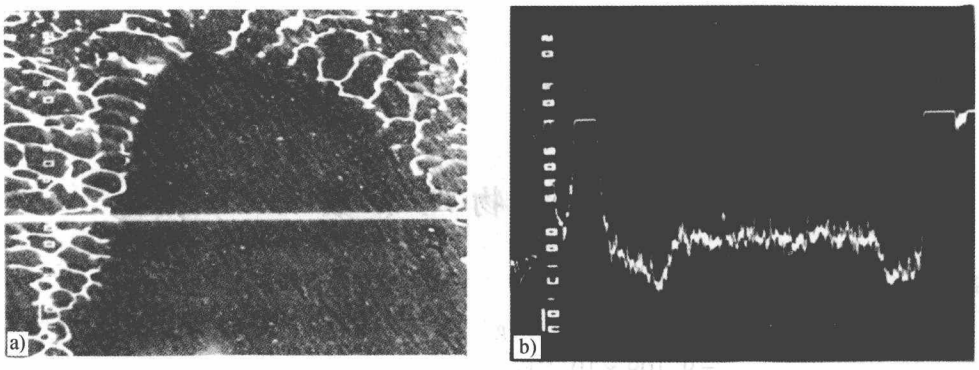
3. 线分析

使入射电子束在样品表面沿选定的直线扫描，谱仪固定接收某一元素的特征 X 射线信号，其强度在这一直线上的变化曲线可以反映被测元素在此直线上的浓度分布，线分析法较适合于分析各类界面附近的成分分布和元素扩散。

实验时，首先在样品上选定的区域拍摄一张背散射电子像(或二次电子像)，再把线分析的位置和线分析结果照在同一张底片上，也可将线分析结果照在另一张底片上，如图实 10-1 所示。图实 10-1a 所示是 Al-4.0% Cu(质量分数)合金的背散射电子像，被选定的直线通过胞状 α-Al 晶粒，图实 10-1b 所示是 CuK_αX 射线信号强度在此直线上的变化曲线。由图实 10-1a 和 10-1b 可见，在较高的 X 射线强度所对应的位置是富 Cu 的 Al_2Cu 相；在 α-Al 晶粒内部 X 射线的强度较低，说明其固溶的 Cu 含量较少；在胞状 α-Al 晶粒界面内侧存在一个约 10μm 宽的 Cu 贫化带。

4. 面分析

使入射电子束在样品表面选定的微区内作光栅扫描，谱仪固定接收某一元素的特征 X 射线信号，并以此调制荧光屏的亮度，可获得样品微区内被测元素的分布状态。元素的面分布图像可以清晰地显示与基体成分存在差别的第二相和夹杂物，能够定性地显示微区内某元素的偏析情况。在显示元素特征 X 射线强度的面分布图像中，较亮的区域对应的样品位置

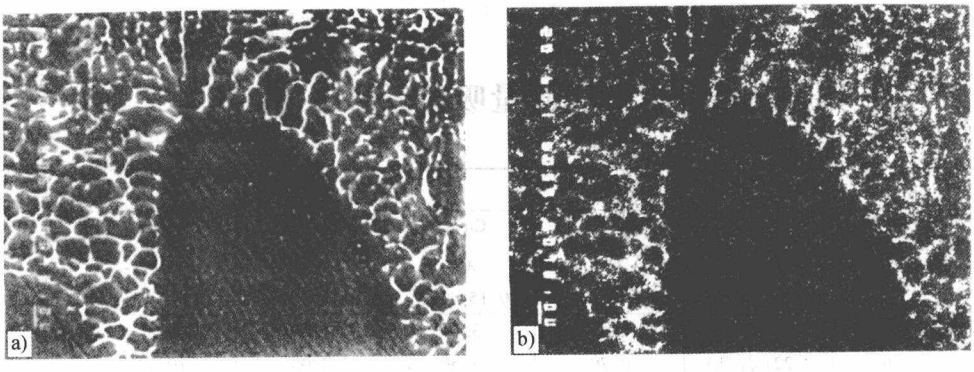


图实 10-1　Al-4.0% Cu(质量分数)合金的线扫描分析

a)背散射电子像　b)CuK_α 线扫描曲线

该元素含量较高(富集)，暗的区域对应的样品位置该元素含量较低(贫化)。

图实 10-2 是与图实 10-1 相同的样品区域所拍摄的面扫描图像。图实 10-2b 可以清晰地显示 Cu 元素在样品微区的分布。



图实 10-2　Al-4.0% Cu(质量分数)合金的面扫描分析

a)背散射电子像　b)CuK_α 面扫描像

四、实验报告要求

1）简述电子探针的分析原理。

2）为什么电子探针应使用抛光样品？

3）举例说明电子探针在材料研究中的应用。

附　录

附录A　物理常数

元电荷 e	$=1.602\times10^{-19}$C
电子[静止]质量 m	$=9.10904\times10^{-28}$g
	$=9.109\times10^{-31}$kg
原子质量常量 mu	$=1.66042\times10^{-24}$g
	$=1.660\times10^{-27}$kg
光速 c	$=2.997925\times10^{10}$cm/s
	$=2.998\times10^{8}$m/s
普朗克常量 h	$=6.626\times10^{-34}$J·s
玻耳兹曼常数 k	$=1.380\times10^{-23}$J/K
阿伏加德罗常数 N_A	$=6.022\times10^{23}$mol^{-1}

附录B　质量吸收系数μ_l/ρ

元素	原子序数	密度ρ /g·cm^{-3}	质量吸收系数/cm^2·g^{-1}				
			Mo-K_α λ = 0.07107nm	Cu-K_α λ = 0.15418nm	Co-K_α λ = 0.17903nm	Fe-K_α λ = 0.19373nm	Cr-K_α λ = 0.22909nm
B	5	2.3	0.45	3.06	4.67	5.80	9.37
C	6	2.22(石墨)	0.70	5.50	8.05	10.73	17.9
N	7	1.1649×10^{-3}	1.10	8.51	13.6	17.3	27.7
O	8	1.3318×10^{-3}	1.50	12.7	20.2	25.2	40.1
Mg	12	1.74	4.38	40.6	60.0	75.7	120.1
Al	13	2.70	5.30	48.7	73.4	92.8	149
Si	14	2.33	6.70	60.3	94.1	116.3	192
P	15	1.82(黄)	7.98	73.0	113	141.1	223
S	16	2.07(黄)	10.03	91.3	139	175	273
Ti	22	4.54	23.7	204	304	377	603
V	23	6.0	26.5	227	339	422	77.3
Cr	24	7.19	30.4	259	392	490	99.9
Mn	25	7.43	33.5	284	431	63.6	99.4
Fe	26	7.87	38.3	324	59.5	72.8	114.6
Co	27	8.9	41.6	354	65.9	80.6	125.8
Ni	28	8.90	47.4	49.2	75.1	93.1	145
Cu	29	8.96	49.7	52.7	79.8	98.8	154
Zn	30	7.13	54.8	59.0	88.5	109.4	169

（续）

元素	原子序数	密度 ρ /g·cm^{-3}	质量吸收系数/cm^2·g^{-1}				
			Mo-K_α λ = 0.07107nm	Cu-K_α λ = 0.15418nm	Co-K_α λ = 0.17903nm	Fe-K_α λ = 0.19373nm	Cr-K_α λ = 0.22909nm
Ca	31	5.91	57.3	63.3	94.3	116.5	179
Ce	32	5.36	63.4	69.4	104	128.4	196
Zr	40	6.5	17.2	143	211	260	391
Nb	41	8.57	18.7	153	225	279	415
Mo	42	10.2	20.2	164	242	299	439
Rh	45	12.44	25.3	198	293	361	522
Pd	46	12.0	26.7	207	308	376	545
Ag	47	10.49	28.6	223	332	402	585
Cd	48	8.65	29.9	234	352	417	608
Sn	50	7.30	33.3	265	382	457	681
Sb	51	6.62	35.3	284	404	482	727
Ba	56	3.5	45.2	359	501	599	819
La	57	6.19	47.9	378	—	632	218
Ta	73	16.6	100.7	164	246	305	440
W	74	19.3	105.4	171	258	320	456
Ir	77	22.5	117.9	194	292	362	498
Au	79	19.32	128	214	317	390	537
Pb	82	11.34	141	241	354	429	585

附录 C 原子散射因数 f

轻原子或离子	$\lambda^{-1}\sin\theta$/nm^{-1}												
	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
B	5.0	3.5	2.4	1.9	1.7	1.5	1.4	1.2	1.2	1.0	0.9	0.7	
C	6.0	4.6	3.0	2.2	1.9	1.7	1.6	1.4	1.3	1.16	1.0	0.9	
N	7.0	5.8	4.2	3.0	2.3	1.9	1.65	1.54	1.49	1.39	1.29	1.17	
Mg	12.0	10.5	8.6	7.25	5.95	4.8	3.85	3.15	2.55	2.2	2.0	1.8	
Al	13.0	11.0	8.95	7.75	6.6	5.5	4.5	3.7	3.1	2.65	2.3	2.0	
Si	14.0	11.35	9.4	8.2	7.15	6.1	5.1	4.2	3.4	2.95	2.6	2.3	
P	15.0	12.4	10.0	8.45	7.45	6.5	5.65	4.8	4.05	3.4	3.0	2.6	
S	16.0	13.6	10.7	8.95	7.85	6.85	6.0	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	
Ti	22	19.3	15.7	12.8	10.9	9.5	8.2	7.2	6.3	5.6	5.0	4.6	4.2
V	23	20.2	16.6	13.5	11.5	10.1	8.7	7.6	6.7	5.9	5.3	4.9	4.4
Cr	24	21.1	17.4	14.2	12.1	10.6	9.2	8.0	7.1	6.3	5.7	5.1	4.6
Mn	25	22.1	18.2	14.9	12.7	11.1	9.7	8.4	7.5	6.6	6.0	5.4	4.9
Fe	26	23.1	18.9	15.6	13.3	11.6	10.2	8.9	7.9	7.0	6.3	5.7	5.2
Co	27	24.1	19.8	16.4	14.0	12.1	10.7	9.3	8.3	7.3	6.7	6.0	5.5
Ni	28	25.0	20.7	17.2	14.6	12.7	11.2	9.8	8.7	7.7	7.0	6.3	5.8
Cu	29	25.9	21.6	17.9	15.2	13.3	11.7	10.2	9.1	8.1	7.3	6.6	6.0
Zn	30	26.8	22.4	18.6	15.8	13.9	12.2	10.7	9.6	8.5	7.6	6.9	6.3
Ca	31	27.8	23.3	19.3	16.5	14.5	12.7	11.2	10.0	8.9	7.9	7.3	6.7
Ce	32	28.8	24.1	20.0	17.1	15.0	13.2	11.6	10.4	9.3	8.3	7.6	7.0
Nb	41	37.3	31.7	26.8	22.8	20.2	18.1	16.0	14.3	12.8	11.6	10.6	9.7
Mo	42	38.2	32.6	27.6	23.5	20.3	18.6	16.5	14.8	13.2	12.0	10.9	10.0
Rh	45	41.0	35.1	29.9	25.4	22.5	20.2	18.0	16.1	14.5	13.1	12.0	11.0

（续）

轻原子或离子	$\lambda^{-1}\sin\theta/\mathrm{nm}^{-1}$												
	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
Pd	46	41.9	36.0	30.7	26.2	23.1	20.8	18.5	16.6	14.9	13.6	12.3	11.3
Ag	47	42.8	36.9	31.5	26.9	23.8	21.3	19.0	17.1	15.3	14.0	12.7	11.7
Cd	48	34.7	37.7	32.2	27.5	24.4	21.8	19.6	17.6	15.7	14.3	13.0	12.0
In	49	44.7	38.6	33.0	28.1	25.0	22.4	20.1	18.0	16.2	14.7	13.4	12.3
Sn	50	45.7	39.5	33.8	28.7	25.6	22.9	20.6	18.5	16.6	15.1	13.7	12.7
Sb	51	46.7	40.4	34.6	29.5	26.3	23.5	21.1	19.0	17.0	15.5	14.1	13.0
La	57	52.6	45.6	39.3	33.8	29.8	26.9	24.3	21.9	19.7	17.0	16.4	15.0
Ta	73	67.8	59.5	52.0	45.3	39.9	36.2	32.9	29.8	27.1	24.7	22.6	20.9
W	74	68.8	60.4	52.8	46.1	40.5	36.8	33.5	30.4	27.6	25.2	23.0	21.3
Pt	78	72.6	64.0	56.2	48.9	43.1	39.2	35.6	32.5	29.5	27.0	24.7	22.7
Pb	82	76.5	67.5	59.5	51.9	45.7	41.6	37.9	34.6	31.5	28.8	26.4	24.5

附录 D　各种点阵的结构因数 F_{HKL}^2

<table>
<tr><th>点阵类型</th><th>简单点阵</th><th>底心点阵</th><th>体心立方点阵</th><th>面心立方点阵</th><th>密排六方点阵</th></tr>
<tr><td rowspan="4">结构因数
F_{HKL}^2</td><td rowspan="4">f^2</td><td rowspan="2">$H+K=$偶数时
$4f^2$</td><td rowspan="2">$H+K+L=$偶数时
$4f^2$</td><td rowspan="2">H、K、L
为同性数时
$16f^2$</td><td>$H+2K=3n$
（n 为整数），$L=$奇数时
0</td></tr>
<tr><td>$H+2K=3n$
$L=$偶数时
$4f^2$</td></tr>
<tr><td rowspan="2">$H+K=$奇数时
0</td><td rowspan="2">$H+K+L=$奇数时
0</td><td rowspan="2">H、K、L
为异性数时
0</td><td>$H+2K=3n+1$
$L=$奇数时，
$3f^2$</td></tr>
<tr><td>$H+2K=3n+1$
$L=$偶数时
f^2</td></tr>
</table>

附录 E　粉末法的多重性因数 P_{hkl}

晶系指数	$h00$	$0k0$	$00l$	hhh	$hh0$	$hk0$	$0kl$	$h0l$	hhl	hkl
立方晶系	6			8	12	24①			24	48①
六方和菱方晶系	6		2		6	12①	12①		12①	24①
正方晶系	4		2		4	8①	8		8	16①
斜方晶系系	2	2	2			4	4	4		8
单斜晶系	2	2	2			4	4	2		4
三斜晶系	2	2	2			2	2	2		2

① 系指通常的多重性因数，在某些晶体中具有此种指数的两族晶面，其晶面间距相同，但结构因数不同，因而每族晶面的多重性因数应为上列数值的一半。

附录 F　角因数 $\dfrac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$

θ/(°)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2	1639	1486	1354	1239	1138	1048	968.9	898.3	835.1	778.4
3	727.2	680.9	638.8	600.5	565.6	533.6	504.3	477.3	452.3	429.3
4	408.0	388.2	369.9	352.7	336.8	321.9	308.0	294.9	282.6	271.1
5	260.3	250.1	240.5	231.4	222.9	214.7	207.1	199.8	192.9	186.3
6	180.1	174.2	168.5	163.1	158.0	153.1	148.4	144.0	139.7	135.6
7	131.7	128.0	124.4	120.9	117.6	114.4	111.4	108.5	105.6	102.9
8	100.3	97.80	95.37	93.03	90.78	88.60	86.51	84.48	82.52	80.63
9	78.79	77.02	75.31	73.66	72.05	70.49	68.99	67.53	66.12	64.74
10	63.41	62.12	60.87	59.65	58.46	57.32	56.20	55.11	54.06	53.03
11	52.04	51.06	50.12	49.19	48.30	47.43	46.58	45.75	44.94	44.16
12	43.39	42.64	41.91	41.20	40.50	39.82	39.16	38.51	37.88	37.27
13	36.67	36.08	35.50	34.94	34.39	33.85	33.33	32.81	32.31	31.82
14	31.34	30.87	30.41	29.96	29.51	29.08	28.66	28.24	27.83	27.44
15	27.05	26.66	26.29	25.92	25.56	25.21	24.86	24.52	24.19	23.86
16	23.54	23.23	22.92	22.61	22.32	22.02	21.74	21.46	21.18	20.91
17	20.64	20.38	20.12	19.87	19.62	19.38	19.14	18.90	18.67	18.44
18	18.22	18.00	17.78	17.57	17.36	17.15	16.95	16.75	16.56	16.38
19	16.17	15.99	15.80	15.62	15.45	15.27	15.10	14.93	14.76	14.60
20	14.44	14.28	14.12	13.97	13.81	13.66	13.52	13.37	13.23	13.09
21	12.95	12.81	12.68	12.54	12.41	12.28	12.15	12.03	11.91	11.78
22	11.66	11.54	11.43	11.31	11.20	11.09	10.98	10.87	10.76	10.65
23	10.55	10.45	10.35	10.24	10.15	10.05	9.951	9.857	9.763	9.671
24	9.579	9.489	9.400	9.313	9.226	9.141	9.057	8.973	8.891	8.819
25	8.730	8.651	8.573	8.496	8.420	8.345	8.271	8.198	8.126	8.054
26	7.984	7.915	7.846	7.778	7.711	7.645	7.580	7.515	7.452	7.389
27	7.327	7.266	7.205	7.145	7.086	7.027	6.969	6.912	6.856	6.800
28	6.745	6.692	6.637	6.584	6.532	6.480	6.429	6.379	6.329	6.279
29	6.230	6.183	6.135	6.088	6.042	5.995	5.950	5.905	5.861	5.817
30	5.774	5.731	5.688	5.647	5.605	5.564	5.524	5.484	5.445	5.406
31	5.367	5.329	5.292	5.254	5.218	5.181	5.145	5.110	5.075	5.049
32	5.006	4.972	4.939	4.906	4.873	4.841	4.809	4.777	4.746	4.715
33	4.685	4.655	4.625	4.959	4.566	4.538	4.509	4.481	4.453	4.426
34	4.399	4.372	4.346	4.320	4.294	4.268	4.243	4.218	4.193	4.169
35	4.145	4.121	4.097	4.074	4.052	4.029	4.006	3.984	3.962	3.941
36	3.919	3.898	3.877	3.857	3.836	3.816	3.797	3.777	3.758	3.739
37	3.720	3.701	3.683	3.665	3.647	3.629	3.612	3.594	3.577	3.561
38	3.544	3.527	3.513	3.497	3.481	3.465	3.449	3.434	3.419	3.404
39	3.389	3.375	3.361	3.347	3.333	3.320	3.306	3.293	3.280	3.268

（续）

θ/(°)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
40	3.255	3.242	3.230	3.218	3.206	3.194	3.183	3.171	3.160	3.149
41	3.138	3.127	3.117	3.106	3.096	3.086	3.076	3.067	3.057	3.048
42	3.038	3.029	3.020	3.012	3.003	2.994	2.986	2.978	2.970	2.962
43	2.954	2.946	2.939	2.932	2.925	2.918	2.911	2.904	2.897	2.891
44	2.884	2.876	2.872	2.866	2.860	2.855	2.849	2.844	2.838	2.833
45	2.828	2.824	2.819	2.814	2.810	2.805	2.801	2.797	2.793	2.789
46	2.785	2.782	2.778	2.775	2.772	2.769	2.766	2.763	2.760	2.757
47	2.755	2.752	2.750	2.748	2.746	2.744	2.742	2.740	2.738	2.737
48	2.736	2.735	2.733	2.732	2.731	2.730	2.730	2.729	2.729	2.728
49	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.729	2.729	2.730	2.730
50	2.731	2.732	2.733	2.734	2.735	2.737	2.738	2.740	2.741	2.743
51	2.745	2.747	2.749	2.751	2.753	2.755	2.758	2.760	2.763	2.766
52	2.769	2.772	2.775	2.778	2.782	2.785	2.788	2.792	2.795	2.799
53	2.803	2.807	2.811	2.815	2.820	2.824	2.828	2.833	2.838	2.843
54	2.848	2.853	2.858	2.863	2.868	2.874	2.879	2.885	2.890	2.896
55	2.902	2.908	2.914	2.921	2.927	2.933	2.940	2.946	2.953	2.960
56	2.967	2.974	2.981	2.988	2.996	3.004	3.011	3.019	3.026	3.034
57	3.042	3.050	3.059	3.067	3.075	3.084	3.092	3.101	3.110	3.119
58	3.128	3.137	3.147	3.156	3.166	3.175	3.185	3.195	3.205	3.215
59	3.225	3.235	3.246	3.256	3.267	3.278	3.289	3.300	3.311	3.322
60	3.333	3.345	3.356	3.368	3.380	3.392	3.404	3.416	3.429	3.441
61	3.454	3.466	3.479	3.492	3.505	3.518	3.532	3.545	3.559	3.573
62	3.587	3.601	3.615	3.629	3.643	3.658	3.673	3.688	3.703	3.718
63	3.733	3.749	3.764	3.780	3.796	3.812	3.828	3.844	3.861	3.878
64	3.894	3.911	3.928	3.946	3.963	3.980	3.998	4.016	4.034	4.052
65	4.071	4.090	4.108	4.127	4.147	4.166	4.185	4.205	4.225	4.245
66	4.265	4.285	4.306	4.327	4.348	4.369	4.390	4.412	4.434	4.456
67	4.478	4.500	4.523	4.546	4.569	4.592	4.616	4.640	4.664	4.688
68	4.712	4.737	4.762	4.787	4.812	4.838	4.864	4.890	4.916	4.943
69	4.970	4.997	5.024	5.052	5.080	5.109	5.137	5.166	5.195	5.224
70	5.254	5.284	5.315	5.345	5.376	5.408	5.440	5.471	5.504	5.536
71	5.569	5.602	5.636	5.670	5.705	5.740	5.775	5.810	5.846	5.883
72	5.919	5.956	5.994	6.032	6.071	6.109	6.149	6.189	6.229	6.270
73	6.311	6.352	6.394	6.437	6.480	6.524	6.568	6.613	6.658	6.703
74	6.750	6.797	6.844	6.892	6.941	6.991	7.041	7.091	7.142	7.194
75	7.247	7.300	7.354	7.409	7.465	7.521	7.578	7.636	7.694	7.753
76	7.813	7.874	7.936	7.999	8.063	8.128	8.193	8.259	8.327	8.395
77	8.465	8.536	8.607	8.680	8.754	8.829	8.905	8.982	9.061	9.142
78	9.223	9.305	9.389	9.474	9.561	9.649	9.739	9.831	9.924	10.02
79	10.12	10.21	10.31	10.41	10.52	10.62	10.73	10.84	10.95	11.06

（续）

θ/(°)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
80	11.18	11.30	11.42	11.54	11.67	11.80	11.93	12.06	12.20	12.34
81	12.48	12.63	12.78	12.93	13.08	13.24	13.40	13.57	13.74	13.92
82	14.10	14.28	14.47	14.66	14.86	15.07	15.28	15.49	15.71	15.94
83	16.17	16.41	16.66	16.91	17.17	17.44	17.72	18.01	18.31	18.61
84	18.93	19.25	19.59	19.94	20.30	20.68	21.07	21.47	21.89	22.32
85	22.77	23.24	23.73	24.24	24.78	25.34	25.92	26.52	27.16	27.83
86	28.53	29.27	30.04	30.86	31.73	32.64	33.60	34.63	35.72	36.88
87	38.11	39.43	40.84	42.36	44.00	45.76	47.68	49.76	52.02	54.50

附录 G 德拜函数$\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}$之值

x	$\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}$	x	$\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}$
0.0	∞	3.0	0.411
0.2	5.005	4.0	0.347
0.4	2.510	5.0	0.3412
0.6	1.683	6.0	0.2952
0.8	1.273	7.0	0.2834
1.0	1.028	8.0	0.2756
1.2	0.867	9.0	0.2703
1.4	0.753	10	0.2664
1.6	0.668	12	0.2614
1.8	0.604	14	0.25814
2.0	0.554	16	0.25644
2.5	0.466	20	0.25411

附录 H 某些物质的特征温度 Θ

物 质	Θ/K	物 质	Θ/K	物 质	Θ/K	物 质	Θ/K
Ag	210	Cr	485	Mo	380	Sn(白)	130
Al	400	Cu	320	Na	202	Ta	245
Au	175	Fe	453	Ni	375	Tl	96
Bi	100	Ir	285	Pb	88	W	310
Ca	230	K	126	Pd	275	Zn	235
Cd	168	Mg	320	Pi	230	金刚石	~2000
Co	410						

附录 I $\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$的数值

θ/(°)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
10	5.572	5.513	5.456	5.400	5.345	5.291	5.237	5.185	5.134	5.084
1	5.034	4.986	4.939	4.892	4.846	4.800	4.756	4.712	4.669	4.627
2	4.585	4.544	4.504	4.464	4.425	4.386	4.348	4.311	4.274	4.238
3	4.202	4.167	4.133	4.098	4.065	4.032	3.999	3.967	3.935	3.903
4	3.872	3.842	3.812	3.782	3.753	3.724	3.695	3.667	3.639	3.612
5	3.584	3.558	3.531	3.505	3.479	3.454	3.429	3.404	3.379	3.355
6	3.331	3.307	3.284	3.260	3.237	3.215	3.192	3.170	3.148	3.127
7	3.105	3.084	3.063	3.042	3.022	3.001	2.981	2.962	2.942	2.922
8	2.903	2.884	2.865	2.847	2.828	2.810	2.792	2.774	2.756	2.738
9	2.721	2.704	2.687	2.670	2.653	2.636	2.620	2.604	2.588	2.572
20	2.556	2.540	2.525	2.509	2.494	2.479	2.464	2.449	2.434	2.420
1	2.405	2.391	2.376	2.362	2.348	2.335	2.321	2.307	2.294	2.280
2	2.267	2.254	2.241	2.228	2.215	2.202	2.189	2.177	2.164	2.152
3	2.140	2.128	2.116	2.104	2.092	2.080	2.068	2.056	2.045	2.034
4	2.022	2.011	2.000	1.980	1.978	1.967	1.956	1.945	1.934	1.924
5	1.913	1.903	1.892	1.882	1.872	1.861	1.851	1.841	1.831	1.821
6	1.812	1.802	1.792	1.782	1.773	1.763	1.754	1.745	1.735	1.726
7	1.717	1.708	1.699	1.690	1.681	1.672	1.663	1.654	1.645	1.637
8	1.628	1.619	1.611	1.602	1.594	1.586	1.577	1.569	1.561	1.553
9	1.545	1.537	1.529	1.521	1.513	1.505	1.497	1.489	1.482	1.474
30	1.466	1.459	1.451	1.444	1.436	1.429	1.421	1.414	1.407	1.400
1	1.392	1.385	1.378	1.371	1.364	1.357	1.350	1.343	1.336	1.329
2	1.323	1.316	1.309	1.302	1.296	1.289	1.282	1.276	1.269	1.263
3	1.256	1.250	1.244	1.237	1.231	1.225	1.218	1.212	1.206	1.200
4	1.194	1.188	1.182	1.176	1.170	1.164	1.158	1.152	1.146	1.140
5	1.134	1.128	1.123	1.117	1.111	1.106	1.100	1.094	1.088	1.083
6	1.078	1.072	1.067	1.061	1.056	1.050	1.045	1.040	1.034	1.029
7	1.024	1.019	1.013	1.008	1.003	0.998	0.993	0.988	0.982	0.977
8	0.972	0.967	0.962	0.958	0.953	0.948	0.943	0.938	0.933	0.928
9	0.924	0.919	0.914	0.909	0.905	0.900	0.895	0.891	0.886	0.881
40	0.877	0.872	0.868	0.863	0.859	0.854	0.850	0.845	0.841	0.837
1	0.832	0.828	0.823	0.819	0.815	0.810	0.806	0.802	0.798	0.794
2	0.789	0.785	0.781	0.777	0.773	0.769	0.765	0.761	0.757	0.753
3	0.749	0.745	0.741	0.737	0.733	0.729	0.725	0.721	0.717	0.713
4	0.709	0.706	0.702	0.698	0.694	0.690	0.687	0.683	0.679	0.676
5	0.672	0.668	0.665	0.661	0.657	0.654	0.650	0.647	0.643	0.640
6	0.636	0.632	0.629	0.625	0.622	0.619	0.615	0.612	0.608	0.605
7	0.602	0.598	0.595	0.591	0.588	0.585	0.582	0.578	0.575	0.572

（续）

θ/(°)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
8	0.569	0.565	0.562	0.559	0.556	0.553	0.549	0.546	0.543	0.540
9	0.537	0.534	0.531	0.528	0.525	0.522	0.518	0.515	0.512	0.509
50	0.506	0.504	0.501	0.498	0.495	0.492	0.489	0.486	0.483	0.480
1	0.477	0.474	0.472	0.469	0.466	0.463	0.460	0.458	0.455	0.452
2	0.449	0.447	0.444	0.441	0.439	0.436	0.433	0.430	0.428	0.425
3	0.423	0.420	0.417	0.415	0.412	0.410	0.407	0.404	0.402	0.399
4	0.397	0.394	0.392	0.389	0.387	0.384	0.382	0.379	0.377	0.375
5	0.372	0.370	0.367	0.365	0.363	0.360	0.358	0.356	0.353	0.351
6	0.349	0.346	0.344	9.342	0.339	0.337	0.335	0.333	0.330	0.328
7	0.326	0.324	0.322	0.319	0.317	0.315	0.313	0.311	0.309	0.306
8	0.304	0.302	0.300	0.298	0.296	0.294	0.292	0.290	0.288	0.286
9	0.284	0.282	0.280	0.278	0.276	0.274	0.272	0.270	0.268	0.266
60	0.264	0.262	0.260	0.258	0.256	0.254	0.252	0.250	0.249	0.247
1	0.245	0.243	0.241	0.239	0.237	0.236	0.234	0.232	0.230	0.229
2	0.227	0.225	0.223	0.221	0.220	0.218	0.216	0.215	0.213	0.211
3	0.209	0.208	0.206	0.204	0.203	0.201	0.199	0.198	0.196	0.195
4	0.193	0.191	0.190	0.188	0.187	0.185	0.184	0.182	0.180	0.179
5	0.177	0.176	0.174	0.173	0.171	0.170	0.168	0.167	0.165	0.164
6	0.162	0.161	0.160	0.158	0.157	0.155	0.154	0.152	0.151	0.150
7	0.148	0.147	0.146	0.144	0.143	0.141	0.140	0.139	0.138	0.136
8	0.135	0.134	0.132	0.131	0.130	0.128	0.127	0.126	0.125	0.123
9	0.122	0.121	0.120	0.119	0.117	0.116	0.115	0.114	0.112	0.111
70	0.110	0.109	0.108	0.107	0.106	0.104	0.103	0.102	0.101	0.100
1	0.099	0.098	0.097	0.096	0.095	0.094	0.092	0.091	0.090	0.089
2	0.088	0.087	0.086	0.085	0.084	0.083	0.082	0.081	0.080	0.079
3	0.078	0.077	0.076	0.075	0.075	0.074	0.073	0.072	0.071	0.070
4	0.069	0.068	0.067	0.066	0.065	0.065	0.064	0.063	0.062	0.061
5	0.060	0.059	0.059	0.058	0.057	0.056	0.055	0.055	0.054	0.053
6	0.052	0.052	0.051	0.050	0.049	0.048	0.048	0.047	0.046	0.045
7	0.045	0.044	0.043	0.043	0.042	0.041	0.041	0.040	0.039	0.039
8	0.038	0.037	0.037	0.036	0.035	0.035	0.034	0.034	0.033	0.032
9	0.032	0.031	0.031	0.030	0.029	0.029	0.028	0.028	0.027	0.027
80	0.026	0.026	0.025	0.025	0.024	0.023	0.023	0.023	0.022	0.022
1	0.021	0.021	0.020	0.020	0.019	0.019	0.018	0.018	0.017	0.017
2	0.017	0.016	0.016	0.015	0.015	0.015	0.014	0.014	0.013	0.013
3	0.013	0.012	0.012	0.012	0.011	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010
4	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.003	0.007	0.007	0.007	0.007
5	0.006	0.006	0.006	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004
6	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002
7	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
8	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000

附录J 应力测定常数

材料	点阵类型	点阵常数 /Å	E/ $\times 10^3$ MPa	ν	rad.	(hkl)	2θ /(°)	K /[MPa/(°)]
α-Fe (Ferrite, Martensite)	BCC	2.8664	206 ~ 216	0.28 ~ 0.3	CrK_α CoK_α	(211) (310)	156.08 161.35	-297.23 -230.4
γ-Fe (Austenite)	FCC	3.656	192.1	0.28	CrK_β MnK_α	(311) (311)	149.6 154.8	-355.35 -292.73
Al	FCC	4.049	68.9	0.345	CrK_α CoK_α CoK_α CuK_α	(222) (420) (331) (333)	156.7 162.1 148.7 164.0	-92.12 -70.36 -125.24 -62.82
Cu	FCC	3.6153	127.2	0.364	CrK_β CoK_α CuK_α	(311) (400) (420)	146.5 163.5 144.7	-245.0 -118.0 -258.92
Cu-Ni	FCC	3.595	129.9	0.333	CoK_α	(400)	158.4	-162.19
WC	HCP	a2.91 c2.84	523.7	0.22	CoK_α CuK_α	(121) (301)	162.5 146.76	-466.0 -1118.18
Ti	HCP	a2.9504 c4.6831	113.4	0.321	CoK_α CoK_α	(114) (211)	154.2 142.2	-171.60 -256.47
Ni	FCC	3.5238	207.8	0.31	CrK_β CuK_α	(311) (420)	157.7 155.6	-273.22 -289.39
Ag	FCC	4.0856	81.1	0.367	CrK_α CoK_α CoK_α	(222) (331) (420)	152.1 145.1 156.4	-128.48 -162.68 -108.09
Cr	BCC	2.8845	—	—	CrK_α CoK_α	(211) (310)	153.0 157.5	—
Si	diamond	5.4282	—	—	CoK_α	(531)	154.1	—

附录 K 立方系晶面间夹角

{*HKL*}	{*hkl*}	*HKL* 与 *hkl* 晶面(或晶向)间夹角的数值/(°)									
100	100	0	90								
	110	45	90								
	111	54.73									
	210	26.57	64.43	90							
	211	35.27	65.90								
	221	48.19	70.53								
	310	18.44	71.56	90							
	311	25.24	72.45								
	320	33.69	56.31	90							
	321	36.70	57.69	74.50							
	322	43.31	60.98								
	410	14.03	75.97	90							
	411	19.47	76.37								
110	110	0	60	90							
	111	35.27	90								
	210	18.44	50.77	71.56							
	211	30	54.73	73.22	90						
	221	19.47	45	73.37	90						
	310	26.57	47.87	63.43	77.08						
	311	31.48	64.76	90							
	320	11.31	53.96	66.91	78.69						
	321	19.11	40.89	55.46	67.79	79.11					
	322	30.97	46.69	80.13	90						
	410	30.97	46.69	59.03	80.13						
	411	33.55	60	79.53	90						
	331	13.27	49.56	71.07	90						
111	111	0	70.53								
	210	39.23	75.04								
	211	19.47	61.87	90							
	221	15.81	54.73	78.90							
	310	43.10	68.58								
	311	29.50	58.52	79.98							
	320	36.81	80.79								

（续）

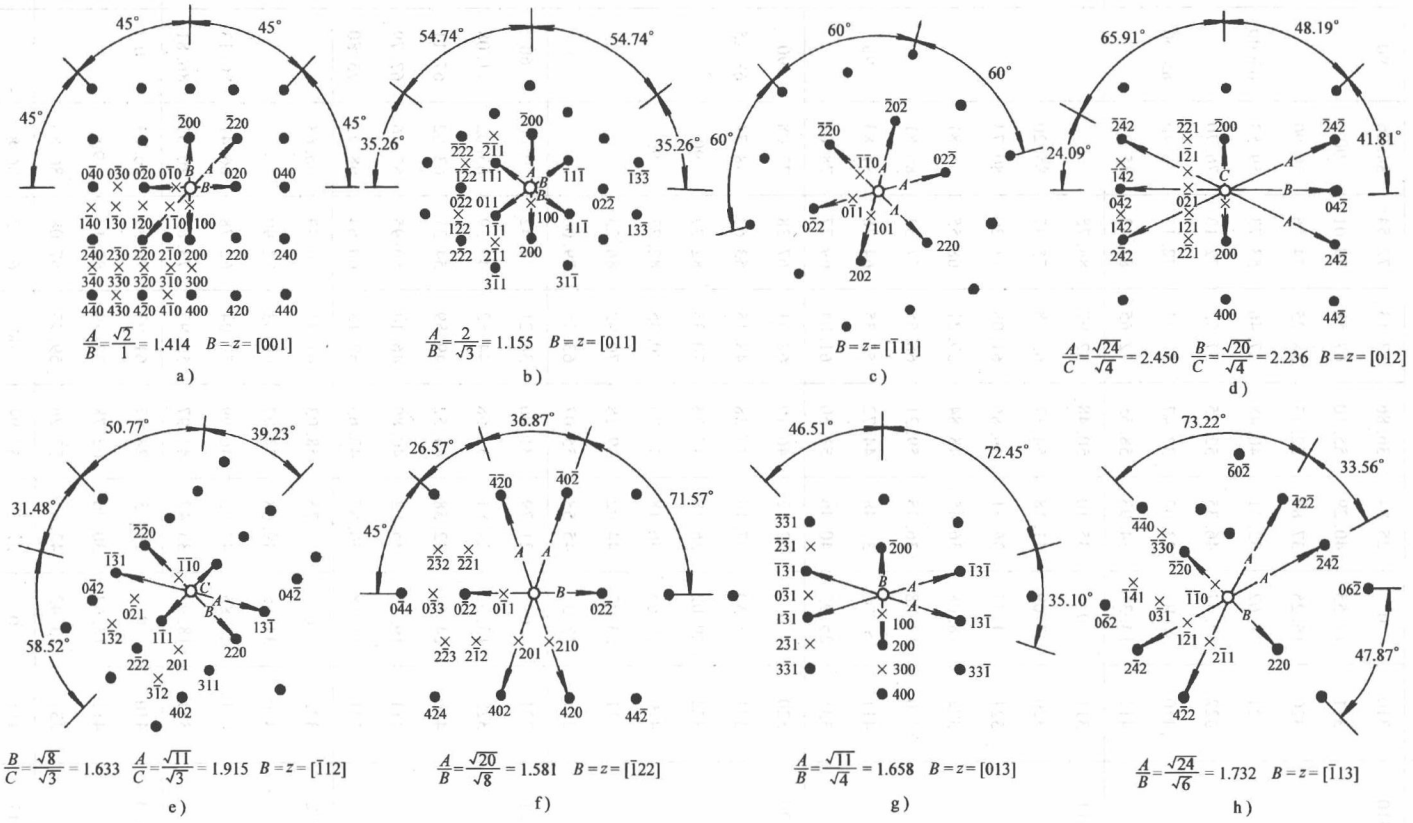
{*HKL*}	{*hkl*}	*HKL* 与 *hkl* 晶面（或晶向）间夹角的数值/（°）									
111	321	22.21	51.89	72.02	90						
	322	11.42	65.16	81.95							
	410	45.57	65.16								
	411	35.27	57.02	74.21							
	331	21.99	48.53	82.39							
210	210	0	36.87	53.13	66.42	78.46	90				
	211	24.09	43.09	56.79	79.43	90					
	221	26.57	41.81	53.40	63.43	72.65	90				
	310	8.13	31.95	45	64.90	73.57	81.87				
	311	19.29	47.61	66.14	82.25						
	320	7.12	29.75	41.91	60.25	68.15	75.64	82.88			
	321	17.02	33.21	53.50	61.44	68.99	83.13	90			
	322	29.80	40.60	49.40	64.29	77.47	83.77				
	410	12.53	29.80	40.60	49.40	64.29	77.47	83.77			
	411	18.43	42.45	50.57	71.57	77.83	83.95				
	331	22.57	44.10	59.14	72.07	84.11					
211	211	0	33.56	48.19	60	70.53	80.41				
	221	17.72	35.26	47.12	65.90	74.21	82.18				
	310	25.35	49.80	58.91	75.04	82.59					
	311	10.02	42.39	60.50	75.75	90					
	320	25.07	37.57	55.52	63.07	83.50					
	321	10.90	29.21	40.20	49.11	56.94	70.89	77.40	83.74	90	
	322	8.05	26.98	53.55	60.33	72.72	78.58	84.32			
	410	26.98	43.13	53.55	60.33	72.72	78.58				
	411	15.80	39.67	47.66	54.73	61.24	73.22	84.48			
	331	20.51	41.47	68.00	79.20						
221	221	0	27.27	38.94	63.61	83.62	90				
	310	32.51	42.45	58.19	65.06	83.95					
	311	25.24	45.29	59.83	72.45	84.23					
	320	22.41	42.30	49.67	68.30	79.34	84.70				
	321	11.49	27.02	36.70	57.69	63.55	74.50	79.74	84.89		
	322	14.04	27.21	49.70	66.16	71.13	75.96	90			
	410	36.06	43.31	55.53	60.98	80.69					
	411	30.20	45	51.06	56.64	66.87	71.68	90			
	331	6.21	32.73	57.64	67.52	85.61					

（续）

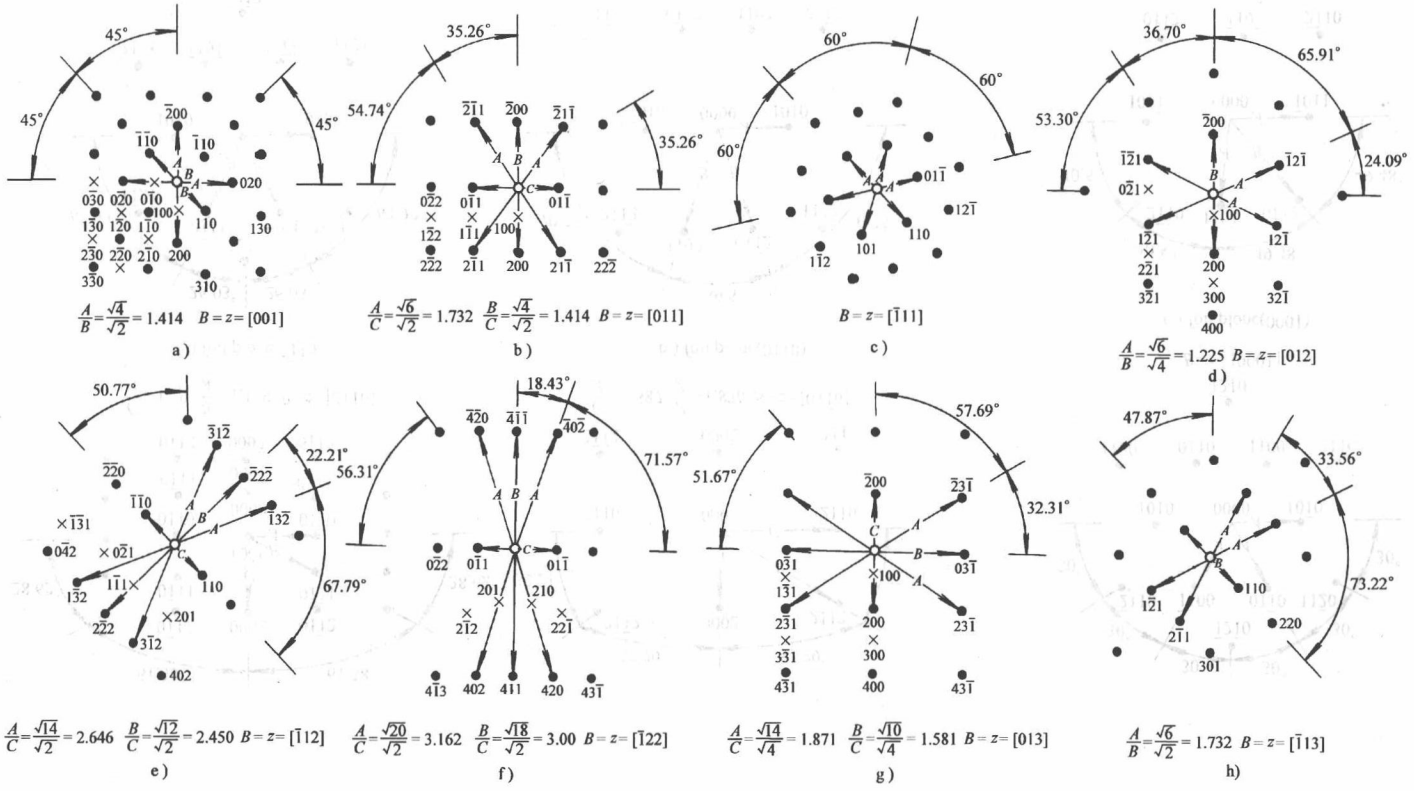
{*HKL*}	{*hkl*}	*HKL* 与 *hkl* 晶面（或晶向）间夹角的数值/（°）									
310	310	0	25.84	36.86	53.13	72.54	84.26	90			
	311	17.55	40.29	55.10	67.58	79.01	90				
	320	15.25	37.87	52.13	58.25	74.76	79.90				
	321	21.62	32.31	40.48	47.46	53.73	59.53	65.00	75.31	85.15	90
	322	32.47	46.35	52.15	57.53	72.13	76.70				
	410	4.40	23.02	32.47	57.53	72.13	76.70	85.60			
	411	14.31	34.93	58.55	72.65	81.43	85.73				
311	311	0	35.10	50.48	62.97	84.78					
	320	23.09	41.18	54.17	65.28	75.47	85.20				
	321	14.77	36.31	49.86	61.08	71.20	80.73				
	322	18.08	36.45	48.84	59.21	68.55	85.81				
	410	18.08	36.45	59.21	68.55	77.33	85.81				
	411	5.77	31.48	44.72	55.35	64.76	81.83	90			
	331	25.95	40.46	51.50	61.04	69.77	78.02				
320	320	0	22.62	46.19	62.51	67.38	72.08	90			
	321	15.50	27.19	35.38	48.15	53.63	58.74	68.25	77.15	85.75	90
	322	29.02	36.18	47.73	70.35	82.27	90				
	410	19.65	36.18	47.73	70.35	82.27	90				
	411	23.77	44.02	49.18	70.92	86.25					
	331	17.37	45.58	55.07	63.55	79.00					
321	321	0	21.79	31.00	38.21	44.42	50.00	60	64.62	73.40	85.90
	322	13.52	24.84	32.58	44.52	49.59	63.02	71.08	78.79	82.55	86.28
	410	24.84	32.58	44.52	49.59	54.31	63.02	67.11	71.08	82.55	86.28
	411	19.11	35.02	40.89	46.14	50.95	55.46	67.79	71.64	79.11	86.39
	331	11.18	30.87	42.63	52.18	60.63	68.42	75.80	82.95	90	
322	322	0	19.75	58.03	61.93	76.39	86.63				
	410	34.56	49.68	53.97	69.33	72.90					
	411	23.85	42.00	46.99	59.04	62.78	66.41	80.13			
	331	18.93	33.42	43.97	59.95	73.85	80.39	86.81			
410	410	0	19.75	28.07	61.93	76.39	86.63	90			
	411	13.63	30.96	62.78	73.39	80.13	90				
	331	33.42	43.67	52.26	59.95	67.08	86.81				
411	411	0	27.27	38.94	60	67.12	86.82				
	331	30.10	40.80	57.27	64.37	77.51	83.79				
331	331	0	26.52	37.86	61.73	80.91	86.98				

附录 L　常见晶体标准电子衍射花样

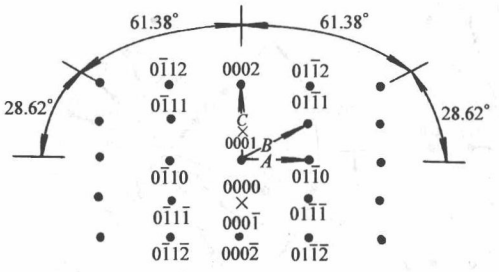
(一)面心立方



（二）体心立方

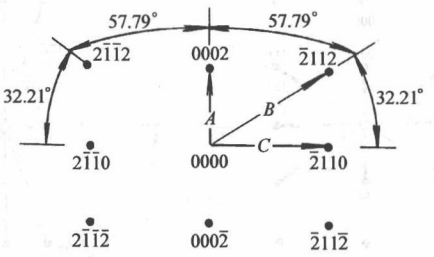

45°
45°
45°
$\frac{A}{B}=\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}}=1.414$ $B=z=[001]$
a)
35.26°
54.74°
35.26°
$\frac{A}{C}=\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{2}}=1.732$ $\frac{B}{C}=\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}}=1.414$ $B=z=[011]$
b)
60°
60°
60°
$B=z=[\bar{1}11]$
c)
36.70°
65.91°
53.30°
24.09°
$\frac{A}{B}=\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{4}}=1.225$ $B=z=[012]$
d)
50.77°
22.21°
56.31°
67.79°
$\frac{A}{C}=\frac{\sqrt{14}}{\sqrt{2}}=2.646$ $\frac{B}{C}=\frac{\sqrt{12}}{\sqrt{2}}=2.450$ $B=z=[\bar{1}12]$
e)
18.43°
71.57°
$\frac{A}{C}=\frac{\sqrt{20}}{\sqrt{2}}=3.162$ $\frac{B}{C}=\frac{\sqrt{18}}{\sqrt{2}}=3.00$ $B=z=[\bar{1}22]$
f)
57.69°
51.67°
32.31°
$\frac{A}{C}=\frac{\sqrt{14}}{\sqrt{4}}=1.871$ $\frac{B}{C}=\frac{\sqrt{10}}{\sqrt{4}}=1.581$ $B=z=[013]$
g)
47.87°
33.56°
73.22°
$\frac{A}{B}=\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{2}}=1.732$ $B=z=[\bar{1}13]$
h)

（三）密排六方（$c/a = 1.633$）



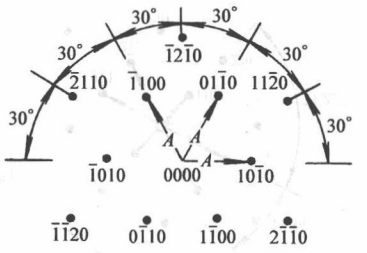
$\frac{C}{A}$=1.09 $\frac{B}{A}$=1.139 $B=z=[2\bar{1}\bar{1}0]$

a) foil plone($2\bar{1}\bar{1}0$)



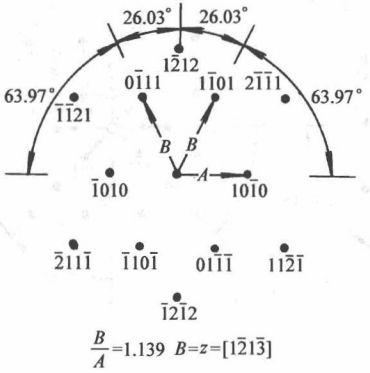
$\frac{C}{A}$=1.587 $\frac{B}{A}$=1.876 $B=z=[01\bar{1}0]$

b) foil plone($01\bar{1}0$)



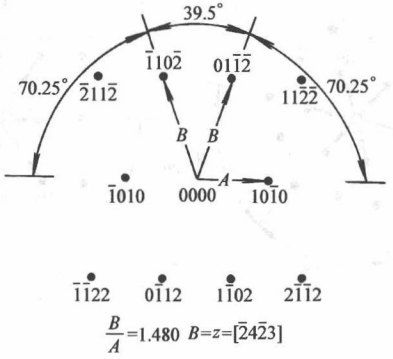
$B=z=[0001]$

c) foil plone(0001)



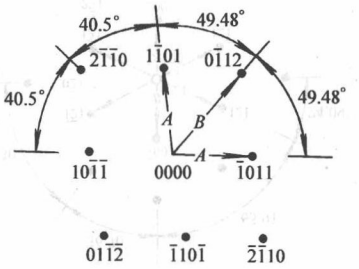
$\frac{B}{A}$=1.139 $B=z=[1\bar{2}1\bar{3}]$

d)



$\frac{B}{A}$=1.480 $B=z=[\bar{2}4\bar{2}3]$

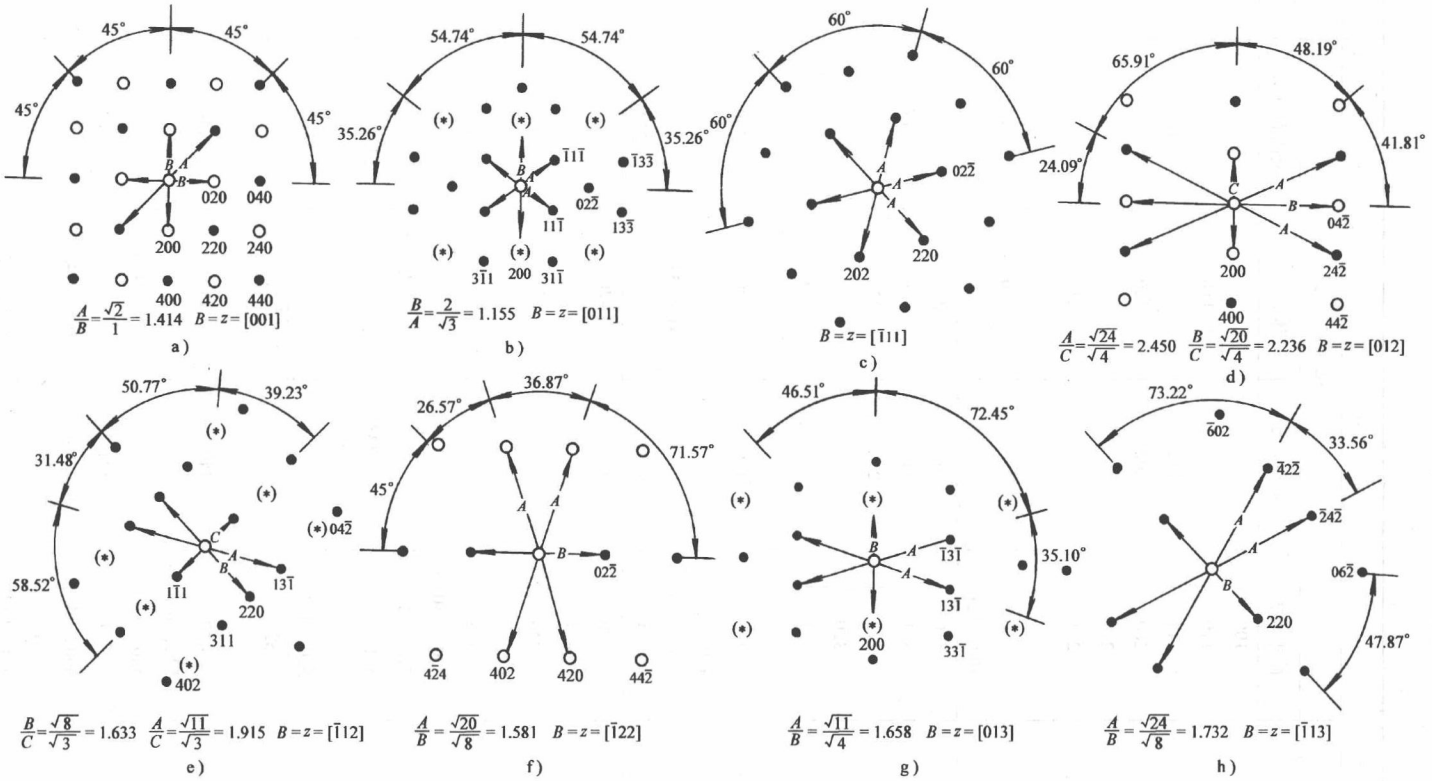
e)



$\frac{B}{A}$=1.299 $B=z=[01\bar{1}1]$

f)

（四）金刚石立方


45°
45°
45°
45°
020
040
200
220
240
400
420
440
$\frac{A}{B}=\frac{\sqrt{2}}{1}=1.414$ $B=z=[001]$
a)
54.74°
54.74°
35.26°
35.26°
(*)
$\bar{1}1\bar{1}$
$\bar{1}3\bar{3}$
$02\bar{2}$
$11\bar{1}$
$13\bar{3}$
$3\bar{1}1$
200
$31\bar{1}$
$\frac{B}{A}=\frac{2}{\sqrt{3}}=1.155$ $B=z=[011]$
b)
60°
60°
60°
$02\bar{2}$
202
220
$B=z=[\bar{1}11]$
c)
65.91°
48.19°
24.09°
41.81°
$04\bar{2}$
200
$24\bar{2}$
400
$44\bar{2}$
$\frac{A}{C}=\frac{\sqrt{24}}{\sqrt{4}}=2.450$ $\frac{B}{C}=\frac{\sqrt{20}}{\sqrt{4}}=2.236$ $B=z=[012]$
d)
50.77°
39.23°
31.48°
58.52°
(*)
$1\bar{1}1$
$13\bar{1}$
220
311
402
$\frac{B}{C}=\frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}}=1.633$ $\frac{A}{C}=\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{3}}=1.915$ $B=z=[\bar{1}12]$
e)
36.87°
26.57°
71.57°
45°
$(*)04\bar{2}$
$02\bar{2}$
$4\bar{2}4$
402
420
$44\bar{2}$
$\frac{A}{B}=\frac{\sqrt{20}}{\sqrt{8}}=1.581$ $B=z=[\bar{1}22]$
f)
46.51°
72.45°
35.10°
$\bar{1}3\bar{1}$
$13\bar{1}$
200
$33\bar{1}$
$\frac{A}{B}=\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{4}}=1.658$ $B=z=[013]$
g)
73.22°
$\bar{6}02$
33.56°
$\bar{4}2\bar{2}$
$\bar{2}4\bar{2}$
$06\bar{2}$
220
47.87°
$\frac{A}{B}=\frac{\sqrt{24}}{\sqrt{8}}=1.732$ $B=z=[\bar{1}13]$
h)

附录 M　立方与六方晶体可能出现的反射

立方					六方	
$h^2+k^2+l^2$	hkl				h^2+hk+k^2	hk
	简单立方	面心立方	体心立方	金刚石立方		
1	100				1	10
2	110	…	110		2	
3	111	111	…	111	3	11
4	200	200	200		4	20
5	210				5	
6	211	…	211		6	
7					7	21
8	220	220	220	220	8	
9	300, 221				9	30
10	310	…	310		10	
11	311	311	…	311	11	
12	222	222	222		12	22
13	320				13	31
14	321	…	321		14	
15					15	
16	400	400	400	400	16	40
17	410, 322				17	
18	411, 330	…	411, 330		18	
19	331	331	…	331	19	32
20	420	420	420		20	
21	421				21	41
22	332	…	332		22	
23					23	
24	422	422	422	422	24	
25	500, 430				25	50
26	510, 431	…	510, 431		26	
27	511, 333	511, 333	…	511, 333	27	33
28					28	42
29	520, 432				29	
30	521	…	521		30	
31					31	51
32	440	440	440	440	32	
33	522, 441				33	
34	530, 433	…	530, 433		34	
35	531	531	…	531	35	
36	600, 442	600, 442	600, 442		36	60
37	610				37	43
38	611, 532	…	611, 532		38	
39					39	52
40	620	620	620	620	40	

附录N 特征X射线的波长和能量表

元素		$K_{\alpha 1}$		$K_{\beta 1}$		$L_{\alpha 1}$		$M_{\alpha 1}$	
Z	符号	λ/0.1nm	E/keV	λ/0.1nm	E/keV	λ/0.1nm	E/keV	λ/0.1nm	E/keV
4	Be	114.00	0.109						
5	B	67.6	0.183						
6	C	44.7	0.277						
7	N	31.6	0.392						
8	O	23.62	0.525						
9	F	18.32	0.677						
10	Ne	14.61	0.849	14.45	0.858				
11	Na	11.91	1.041	11.58	1.071				
12	Mg	9.89	1.254	9.52	1.032				
13	Al	8.339	1.487	7.96	1.557				
14	Si	7.125	1.740	6.75	1.836				
15	P	6.157	2.014	5.796	2.139				
16	S	5.372	2.308	5.032	2.464				
17	Cl	4.728	2.622	4.403	2.816				
18	Ar	4.192	2.958	3.886	3.191				
19	K	3.741	3.314	3.454	3.590				
20	Ca	3.358	3.692	3.090	4.103				
21	Sc	3.031	4.091	2.780	4.461				
22	Ti	2.749	4.511	2.514	4.932	27.42	0.452		
23	V	2.504	4.952	2.284	5.427	24.25	0.511		
24	Cr	2.290	5.415	2.085	5.947	21.64	0.573		
25	Mn	2.102	5.899	1.910	6.490	19.45	0.637		
26	Fe	1.936	6.404	1.757	7.058	17.59	0.705		
27	Co	1.789	6.980	1.621	7.649	15.97	0.776		
28	Ni	1.658	7.478	1.500	8.265	14.56	0.852		
29	Cu	1.541	8.048	1.392	8.905	13.34	0.930		
30	Zn	1.435	8.639	1.295	9.572	12.25	1.012		
31	Ga	1.340	9.252	1.208	10.26	11.29	1.098		
32	Ge	1.254	9.886	1.129	10.98	10.44	1.188		
33	As	1.177	10.53	1.057	11.72	9.671	1.282		
34	Se	1.106	11.21	0.992	12.49	8.99	1.379		
35	Br	1.041	11.91	0.933	13.29	8.375	1.480		
36	Kr					7.817	1.586		
37	Rb					7.318	1.694		
38	Sr					6.863	1.807		
39	Y					6.449	1.923		
40	Zr					6.071	2.042		
41	Nb					5.724	2.166		
42	Mo					5.407	2.293		
43	Tc					5.115	2.424		
44	Ru					4.846	2.559		
45	Rh					4.597	2.697		
46	Pd					4.368	2.839		
47	Ag					4.154	2.984		

（续）

元素		$K_{\alpha 1}$		$K_{\beta 1}$		$L_{\alpha 1}$		$M_{\alpha 1}$	
Z	符号	λ/0.1nm	E/keV	λ/0.1nm	E/keV	λ/0.1nm	E/keV	λ/0.1nm	E/keV
48	Cd					3.956	3.134		
49	In					3.772	3.287		
50	Sn					3.600	3.444		
51	Sb					3.439	3.605		
52	Te					3.289	3.769		
53	I					3.149	3.938		
54	Xe					3.017	4.110		
55	Cs					2.892	4.287		
56	Ba					2.776	4.466		
57	La					2.666	4.651		
58	Ce					2.562	4.840		
59	Pr					2.463	5.034		
60	Nd					2.370	5.230		
61	Pm					2.282	5.433		
62	Sm					2.200	5.636	11.47	1.081
63	Eu					1.212	5.846	10.96	1.131
64	Gd					2.047	6.057	10.46	1.185
65	Tb					1.977	6.273	10.00	1.240
66	Dy					1.909	6.495	9.590	1.293
67	Ho					1.845	6.720	9.200	1.347
68	Er					1.784	6.949	8.820	1.405
69	Tm					1.727	7.180	8.480	1.462
70	Yb					1.672	7.416	8.149	1.521
71	Lu					1.620	7.656	7.840	1.581
72	Hf					1.570	7.899	7.539	1.645
73	Ta					1.522	8.146	7.252	1.710
74	W					1.476	8.398	6.983	1.775
75	Re					1.433	8.653	6.729	1.843
76	Os					1.391	8.912	6.490	1.910
77	Ir					1.351	9.175	6.262	1.980
78	Pt					1.313	9.442	6.047	2.051
79	Au					1.276	9.713	5.840	2.123
80	Hg					1.241	9.989	5.645	2.196
81	Tl					1.207	10.27	5.460	2.271
82	Pb					1.175	10.55	5.286	2.346
83	Bi					1.144	10.84	5.118	2.423
84	Po					1.114	11.13		
85	At					1.085	11.43		
86	Rn					1.057	11.73		
87	Fr					1.030	12.03		
88	Ra					1.005	12.34		
89	Ac					0.9799	12.65		
90	Th					0.956	12.97	4.138	2.996
91	Pa					0.933	13.29	4.022	3.082
92	U					0.911	13.61	3.910	3.171

参考文献

[1] 范雄．金属 X 射线学[M]．北京：机械工业出版社，1989.

[2] 范雄．X 射线金属学[M]．北京：机械工业出版社，1981.

[3] 李树棠．晶体 X 射线衍射学基础[M]．北京：冶金工业出版社，1990.

[4] 裴光文，等．单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射[M]．济南：山东大学出版社，1989.

[5] 黄胜涛．固体 X 射线学[M]．北京：高等教育出版社，1985.

[6] 周上祺．X 射线衍射分析[M]．重庆：重庆大学出版社，1991.

[7] 杨传铮，等．物相衍射分析[M]．北京：冶金工业出版社，1989.

[8] 漆璇，等．X 射线衍射与电子显微分析[M]．上海：上海交通大学出版社，1992.

[9] 何崇智，等．X 射线衍射实验技术[M]．上海：上海科学技术出版社，1988.

[10] 黄胜涛，等．非晶态材料的结构和结构分析[M]．北京：科学出版社，1987.

[11] 理学电机株式会社．X 射线衍射手册(中译本)[M]．浙江：出版单位不详，1987.

[12] 陈世扑，王永瑞．金属电子显微分析[M]．北京：机械工业出版社，1982.

[13] 李树堂．金属 X 射线衍射与电子显微分析技术[M]．北京：冶金工业出版社，1980.

[14] 谈育煦．金属电子显微分析[M]．北京：机械工业出版社，1989.

[15] 赵伯麟．薄晶体电子显微像的衬度理论[M]．上海：上海科学技术出版社，1980.

[16] 刘文西，黄孝瑛，陈玉茹．材料结构电子显微分析[M]．天津：天津大学出版社，1989.

[17] 黄孝瑛．透射电子显微学[M]．上海：上海科学技术出版社，1987.

[18] 郭可信，叶恒强，吴玉琨．电子衍射图在晶体学中的应用[M]．北京：科学出版社，1989.

[19] 朱宜，张存圭．电子显微镜的原理和使用[M]．北京：北京大学出版社，1983.

[20] 洪班德，崔约贤．电子显微术在热处理质量检验中的应用[M]．北京：机械工业出版社，1990.

[21] 方鸿生，郑燕康，王家军，等．扫描隧道显微分析[M]．北京：科学出版社，1993.

[22] Edington J W. Practical Electron Microscopy in Materials Science. Typical Electron Microscopy Investigations [M]. The Macmillan Press Ltd, 1976.

[23] Gabriel B L. SEM. A User's Manual for Materials Science[M]. American Society for Matetials, 1985.

[24] Watt I M. The Principles and Practice of Electron Microscopy[M]. London: Combridge University Press, 1985.

[25] 陆家和，陈长彦．现代分析技术[M]．北京：清华大学出版社，1991.

[26] Fujjta H. History of Electron Microscopes. Published in Comme moration of the Xith International Congress on Electron Microscopy. 1986.

[27] Zhou Y, Ge Q L, Lei T C, et al. Microstructure and Mechanical Properties of ZrO_2-2mol% Y_2O_3 Cerarnics [J]. Ceramics International, 1990, 16: 349-354.

[28] Lei T C, Zhou Y. Effect of Sintering Processes on Microstructure and Properties of Al_2O_3-ZrO_2 Ceramics [J]. Mater. Chem. Phys., 1990, 25: 269-276.

[29] Ge Q L, Lei T C, Zhou Y. Microstructure and Mechanical Properties of Hot Pressed Al_2O_3-ZrO_2 Ceramics Prepared from Ulitrafine Powders[J]. Mater Sci. Tech, 1991, 7: 490-494.

[30] Lei T C, Zhu W Z, Zhou Y. Mechanical Properties of Hot Pressed Al_2O_3-ZrO_2 Ceramic Composites [J]. Mater. Chem. Phys, 1991, 28: 89-97.

[31] Zhou Y, Lei T C, Sakuma T. Diffusionless Cubic-to-Tetragonal Transition and Microstructural Evolution in Sintered Zirconia-yttria Ceramics[J]. J. Am Ceram. Soc., 1991, 74(3): 633-640.

[32] Zhou Y, Ge Q L, Lei T C, et al. Diffusional Cubic-to-Tetragonal Phase Transformation and Microstructural Evolution in ZrO_2-Y_2O_3 Ceramics[J]. J. Mater. Sci., 1991, 26: 4461-4467.

[33] Zhou Y. Microstructural Development of Sintered ZrO_2-CeO_2 Ceramics[J]. Ceramics International, 1991, 17(6): 343-346.

[34] Zhou Y, Zhu W Z, Lei T C. Mechanical Properties and Toughening Mechanisms of SiCw/ZrO_2 Ceramic Composites[J]. Ceramics International, 1992, 18(3): 141-145.

[35] Zhou Y, Lei T C, Lu Y X. Growth and Phase Separation of ZrO_2-Y_2O_3 Ceramics Annealed at High Temperature[J]. Ceramics International, 1992, 18(4): 237-242.

[36] 赫什 P, 等. 薄晶体电子显微学[M]. 刘安生, 李永洪, 译. 北京: 科学出版社, 1992.

[37] Jia C L, Lentzen M, Urban K. Atomic-Resolution Imaging of Oxygen in Perovskite Ceramics[J]. Science, 2003, 299: 870-873.

[38] Menter J W. Proc. Roy. Soc., 1956, A236(1204): 119-135.

[39] Fullerton E E, Kelly D M, Guimpel J, et al. Phys. Rev. Lett., 1992, 68(6): 859-862.

[40] Krishnan K M. Acta. Mater., 1999, 47(15): 4233-4244.

[41] Mc Gibbon A J, Pennycook S J, Angelo J E. Science, 1995, 269(30): 519-522.

[42] Iijima S. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

[43] Iijima S. J Cryst. Growth, 1980, 50(5): 675-683.

[44] Spence J C H. Mater. Sci. and Eng., 1999, R26(1-2): 1-49.

[45] Kirkland A I, Saxton W O, Chau K L, et al. Ultramicrosc, 1995, 57(4): 355-374.

[46] Orchowski A, Rau W D, Lichte H. Phys Rev lett, 1995, 74(3): 399-402.

[47] Zandbergen H W, Bokel R, Connolly E. Micron, 1999, 30(3): 395-416.

[48] Jansen J, Tang D, Zandbergen H W, et al. Acta Cryst, 1998, A54(1): 91-101.

[49] Andersen S J, Zandbergen H W, Jansen J. Acta Mater, 1998, 46(9): 3283-3298.

[50] He W Z, Li F H, Chen H, et al. Ultramicrosc, 1997, 70(1): 1-11.

[51] Penisson J M, Mills M J, Dahmen U. Philos. Mag. Lett., 1991, 64(5): 327-334.

[52] Wang Y C, Ye H Q. Philos Mag, 1997, 75(1): 261-272.

[53] Wang Y C, Ping D H, Li D X, et al. Philos Mag Lett, 1996, 75(5): 367-373.

[54] Mills M J, Daw M S, Foiles S M. Ultramicrosc, 1994, 56(1-3): 79-93.

[55] Overwijk M H F, Bleeker A J, Thust A. Ultramicrosc, 1997, 67(2): 163-170.

[56] Merkle K L, Csencsits R, Rynes K L, et al. J. Microsc, 1997, 190(1-2): 204-213.

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
（材料类）

金属学与热处理（第2版）	哈尔滨工业大学	崔忠圻　覃耀春
材料成形技术基础（第2版）	西安交通大学	邢建东　陈金德
材料成形原理（第2版）	华中科技大学	吴树森　柳玉起
材料成形装备及自动化	华中科技大学	樊自田
材料加工CAD/CAM基础（第2版）	华中科技大学	陈立亮
金属塑性成形工艺及模具设计	华中科技大学	夏巨谌
塑料注射成型工艺及模具设计（第2版）	华中科技大学	李德群
塑料成型工艺及模具设计	湖南大学	叶久新　王　群
模具CAD基础	华中科技大学	王义林
模具制造工艺	北华航天工业学院	付建军
材料连接原理	天津大学	杜则裕
材料连接设备及工艺	天津大学	杨立军
特种连接技术	哈尔滨工业大学	刘会杰
特种连接技术	山东大学	李亚江
特种连接技术	西北工业大学	刘金合
电子微连接技术与材料	重庆工学院	杜长华　陈　方
非平衡凝固理论与技术	北京科技大学	王自东
先进材料及特种液态成型	四川大学	董祥忠
材料科学与工程导论	南昌航空大学	王高潮
材料科学与工程基础	燕山大学	杨庆祥
材料科学基础学习辅导	西安交通大学	范群成
	清华大学	田民波
机械工程材料（第3版）	西安交通大学	沈　莲
机械工程材料（第3版）	上海理工大学	王运炎　朱　莉
工程材料（第2版）	燕山大学	崔占全
	江苏科技大学	孙振国
工程材料力学性能（第2版）	合肥工业大学	束德林
金属基复合材料	江苏大学	赵玉涛　等
功能高分子材料学	燕山大学	李青山
材料物理性能	大连理工大学	陈肇敏
材料化学（第2版）	西北工业大学	朱光明　秦华宇
纳米材料（第2版）	西安交通大学	丁秉钧
材料分析方法（第3版）	哈尔滨工业大学	周　玉
模具数控加工技术（第2版）	上海工程技术大学	贾慈力
材料成形基础（第2版）	山东大学	常　春
材料成形基本原理（第2版）	合肥工业大学	刘全坤
材料成形设备（第2版）	哈尔滨工业大学（威海）	王卫卫
材料成形工艺（第2版）	华中科技大学	夏巨谌
	西北工业大学	张启勋

ISBN 978-7-111-34230-4

地址：北京市百万庄大街22号　　邮政编码：100037
电话服务　　网络服务
社服务中心：(010)88361066　　门户网：http://www.cmpbook.com
销售一部：(010)68326294　　教材网：http://www.cmpedu.com
销售二部：(010)88379649　　封面无防伪标均为盗版
读者购书热线：(010)88379203

定价：42.00元

ISBN 978-7-111-34230-4
9 787111 342304 >
3B