

“十一五”国家重点图书

材料科学与工程系列教材 研究生用书

材料研究方法

MATERIALS RESEARCH METHOD

黄新民等 编著

哈尔滨工业大学出版社

“十一五”国家重点图书

材料科学与工程系列教材 研究生用书

材料研究方法

MATERIALS RESEARCH METHOD

黄新民等 编著

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍材料分析研究常用方法,包括透射电子显微分析、扫描电子显微镜分析、扫描探针显微镜分析、X射线衍射分析、X射线光电子能谱、X射线荧光光谱分析、等离子发射光谱分析、红外光谱分析和激光拉曼光谱分析。

本书可以作为材料科学与工程学科的研究生教材,也可以作为从事材料科学研究与分析测试的工程技术人员参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料研究方法/黄新民等编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2008.2

ISBN 978-7-5603-1740-3

I. 材… II. 黄… III. 材料科学-研究方法 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 016909 号

策划编辑 张秀华 杨 桦

责任编辑 费佳明

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂

开 本 787mm×960mm 1/16 印张 22.5 字数 404 千字

版 次 2008 年 6 月第 1 版 2008 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-1740-3

印 数 1~3 000

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

科学技术的发展促进了对材料的需求,人们不断地在发展创造各种各样的材料以满足各种各样的性能要求。材料的性能取决于材料的成分、结构、微观组织和缺陷等,任何一种材料的宏观性能或行为,都是由材料的成分和微观组织结构决定的。材料在制备、加工、运输和使用过程中都可能受到自身成分、组织与外部环境(温度、压力等)的共同作用而产生成分与组织结构的变化,进而影响性能。掌握这些材料成分及组织性能变化的详细信息对于研制、生产和使用材料是必要的。因此,一系列材料分析测试技术应运而生。

现代材料分析表征方法主要是以电子、中子、离子、电磁辐射等为探针与样品物体发生相互作用,产生各种各样的物理信号,接收、分析这些信号来分析表征材料的成分、结构、微观组织和缺陷等。概括起来,这些分析表征方法可分为衍射法、显微镜法、光谱法、能谱法、电化学法、热分析方法等。

材料分析研究方法范围如此广泛,我们只能有选择地学习掌握几种常用的分析方法。本书主要介绍了三个部分。第一部分是基于形貌观察的电子显微学、扫描电子显微镜和扫描探针显微镜的分析方法;第二部分是基于 X 射线的 X 射线衍射学、X 射线光电子能谱和 X 射线荧光光谱的分析方法;第三部分是光谱分析,包括等离子发射光谱、红外光谱和激光拉曼光谱的分析方法。

全书分为 9 章,第 1 章由黄新民编写,第 2 章和第 5 章由解挺编写,第 3 章由学黄新民、吴玉程编写,第 4 章由袁晓敏编写,第 6 章由黄新民、吴国胜编写,第 7 章和第 8 章由谢跃勤、刘少民编写,第 9 章由吴晓静编写。全书由黄新民统稿。

由于编者水平有限,书中疏漏之处在所难免。如蒙指正,不甚感谢。

编 者

2008 年 2 月 20 日

目 录

第 1 章 透射电子显微学	1
1.1 透射电子显微镜的结构	1
1.2 电子衍射	10
1.3 电子显微图像	37
1.4 分析型透射电子显微镜(AEM)	63
1.5 透射电子显微镜样品制备	69
参考文献	77
第 2 章 现代扫描电子显微镜的发展与应用(SEM)	79
2.1 电子束与固体样品相互作用产生的各种物理信号	80
2.2 扫描电子显微镜的结构和工作原理	82
2.3 场发射扫描电子显微镜(FESEM)	88
2.4 低真空扫描电子显微镜	91
2.5 低电压扫描电镜分析	93
2.6 背散射衍射技术(EBSD)	95
参考文献	102
第 3 章 扫描探针显微镜(SPM)	104
3.1 扫描隧道显微镜(STM)	104
3.2 原子力显微镜(AFM)	110
3.3 磁力显微镜(MFM)	120
3.4 电化学原子力显微镜(EC - AFM)	123
参考文献	125
第 4 章 X 射线衍射分析技术(XRD)	126
4.1 X 射线的物理基础	126
4.2 X 射线的衍射原理	133

4.3	X 射线衍射仪的结构与工作原理	141
4.4	X 射线衍射仪的发展	144
4.5	定性物相分析	145
	参考文献	152
第 5 章	X 射线光电子能谱原理与应用 (XPS)	153
5.1	X 射线光电子能谱仪结构与工作原理	153
5.2	X 射线光电子能谱分析特点与应用	158
5.3	X 射线光电子能谱谱图分析	164
5.4	X 射线光电子能谱与电子探针及其他能谱的比较	171
	参考文献	171
第 6 章	X 射线荧光光谱	173
6.1	X 射线荧光光谱基本原理	173
6.2	X 射线荧光光谱定性和定量分析	179
6.3	X 射线荧光光谱分析的样品制备	185
6.4	X 射线荧光光谱的应用领域	192
	参考文献	193
第 7 章	等离子体发射光谱 (ICP)	194
7.1	概述	194
7.2	ICP 光源物理化学特性	195
7.3	ICP 光谱仪器	204
7.4	光谱分析原理	219
7.5	ICP 光谱的应用与进展	236
	参考文献	238
第 8 章	红外吸收光谱法	239
8.1	概述	239
8.2	基本原理	240
8.3	基团频率与特征吸收峰	245
8.4	红外吸收光谱解析	250
8.5	红外光谱仪的结构与工作原理	278
8.6	试样的制备	281

8.7 红外光谱法的分析与应用	283
参考文献	292
第9章 激光拉曼光谱法	293
9.1 引言	293
9.2 拉曼光谱基本原理	294
9.3 仪器和装置	302
9.4 应用	311
参考文献	322
附 录	323
附录1 立方系晶面间夹角	323
附录2 立方与六方晶体可能出现的反射	326
附录3 特征 X 射线的波长和能量表	327
附录4 部分物相的 d 值表	330
附录5 常见晶体结构倒易点阵平面基本数据表	339
附录6 常见晶体的标准电子衍射花样	347

第 1 章 透射电子显微学

光学显微镜的发明为人类认识微观世界提供了重要的工具。随着科学技术的发展,光学显微镜因其有限的分辨本领而难以满足许多微观分析的需求。20 世纪 30 年代后,电子显微镜的发明将分辨本领提高到纳米量级,同时也将显微镜的功能由单一的形貌观察扩展到集形貌观察、晶体结构分析、成分分析等功能于一体。人类认识微观世界的能力从此有了长足的发展。

1.1 透射电子显微镜的结构

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本领、高放大倍数的电子光学仪器。

了解透射电子显微镜的结构可以帮助我们理解所获结果的形成原理,也可以指导我们如何选择、如何操作透射电子显微镜以便获得理想的实验结果。

图 1.1 是透射电子显微镜的外观照片。通常透射电子显微镜由电子光学

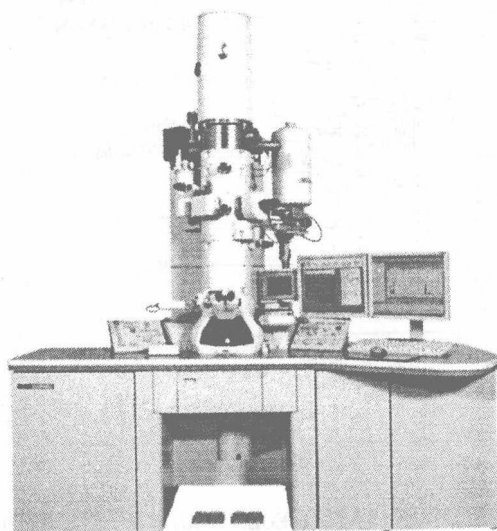


图 1.1 日本电子公司 JEOL 型透射电子显微镜

系统、电源系统、真空系统、循环冷却系统和控制系统组成,其中电子光学系统是透射电子显微镜的主要组成部分。图 1.2 是电子光学系统组成部分的示意图。由图可见透射电子显微镜电子光学系统是一种积木式结构,上面是照明系统,中间是成像系统,下面是观察与记录系统。

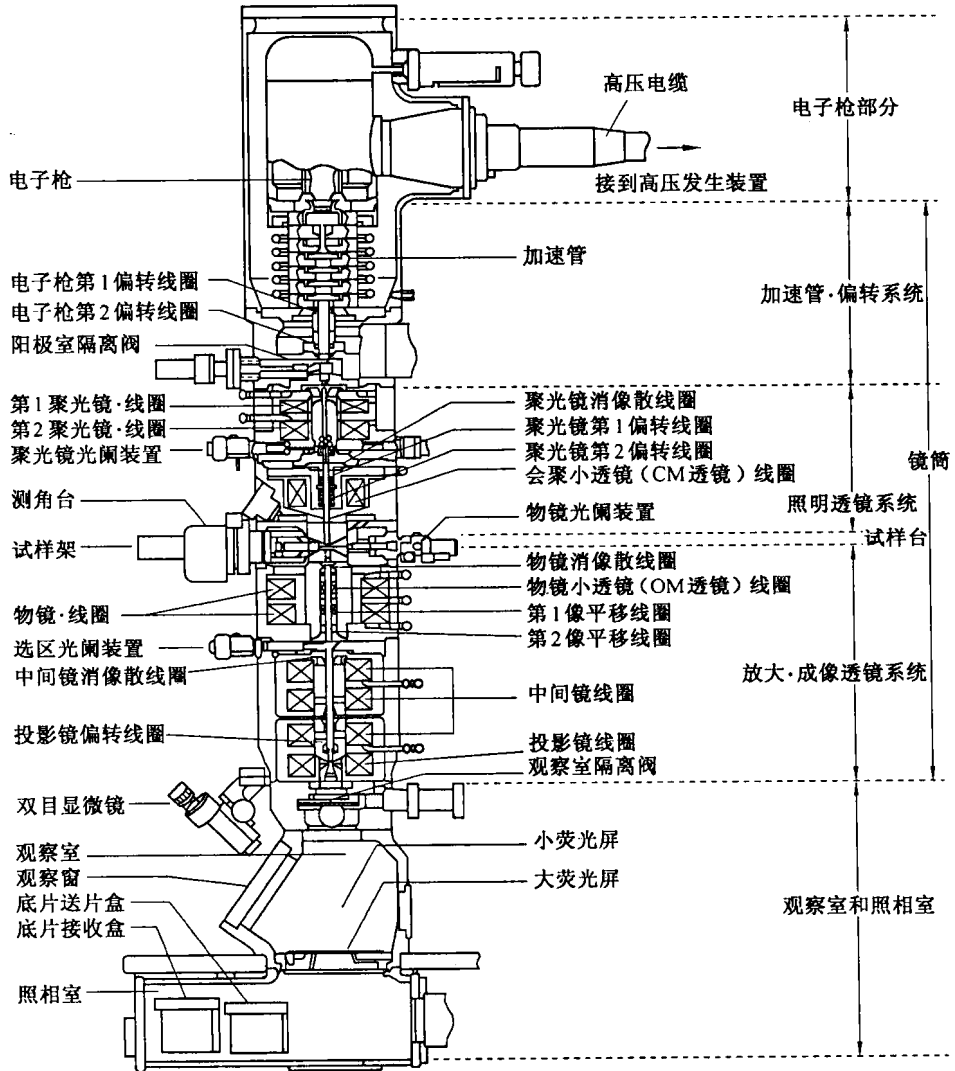


图 1.2 透射电子显微镜(JEOL-2010)电子光学系统的剖面图

1.1.1 照明系统

照明系统主要由电子枪和聚光镜组成。电子枪是发射电子的照明光源。聚光镜是把电子枪发射出来的电子会聚而成的交叉点进一步会聚后照射到样品上的装置。照明系统的作用就是提供一束亮度高、照明孔径角小、平行度好、束流稳定的照明源。

1. 电子枪

电子枪是透射电子显微镜的电子源,相当于光学显微镜的照明光源。透射电子显微镜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 1.3 所示。

电子枪是电镜中唯一的静电透镜。由于栅极的电位比阴极低,所以自阴极端点引出的等位面在空间呈弯曲状。在阴极和阳极之间的某一点,电子束会聚成一个交叉点,这就是通常所说的电子源。交叉点处电子束直径约为几十

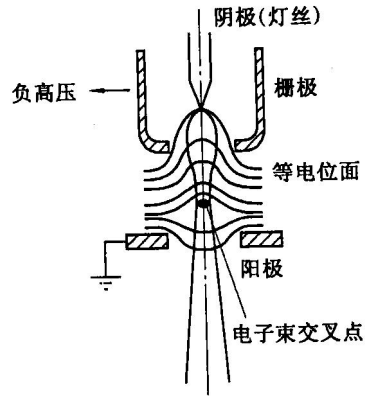
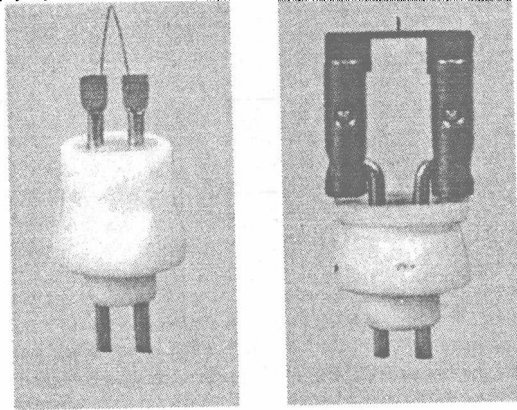


图 1.3 钨灯丝电子枪

微米。钨灯丝的电子束相干性差,交叉点尺寸大,照明亮度弱。为改善钨灯丝性能而发明的 LaB_6 灯丝,其电子束相干性和照明亮度大大优于钨灯丝,图 1.4 是钨灯丝和 LaB_6 灯丝。近年来发展的新一代电子枪即场发射电子枪(FEG),其电子束相干性和照明亮度等性能比 LaB_6 灯丝电子枪有了进一步提高,从而使透射电镜的分辨率大大提高。各种电子枪的性能比较见表 1.1。



(a) 钨灯丝

(b) LaB_6 灯丝

图 1.4 钨灯丝和 LaB_6 灯丝

表 1.1 各种电子枪的性能

电子枪	W	LaB ₆	FEC		
			W 冷阴极	W 热阴极	ZrO/W 热阴极
亮度(200 kV·h)	约 5×10^5	约 5×10^6	约 5×10^8	约 5×10^8	约 5×10^8
光源尺寸	50 μm	10 μm	10 ~ 100 nm	10 ~ 100 nm	0.1 ~ 1 μm
真空度要求/Pa	10^{-3}	10^{-5}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-7}
使用时的温度/K	2 800	1 800	300	1 600	1 800
电流/ μA	约 100	约 20	约 20 ~ 100	约 20 ~ 100	约 100
能量发散度/eV	2.3	1.5	0.3 ~ 0.5	0.6 ~ 0.8	0.6 ~ 0.8
维 修	无	无	须闪光处 理几小时	更换时 安装繁琐	安装稍费时
价格/操作	便宜/简单	贵/简单	很贵/复杂	昂贵/简单	昂贵/简单

为保证电子枪发射的电子束稳定,在阴极和阳极之间加一栅极。栅极接负高压,使栅极和阴极之间有一个数百伏的电位差,阴极和负高压之间加上了一个偏压电阻构成自偏压回路(图 1.5),自偏压回路可以起到限制和稳定束流的作用。

2. 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 1.6 所示。第一聚光镜是强激磁透镜,束斑缩小率为 10 ~ 50 倍左右,将电子枪第一交叉点束斑缩小为 1 ~ 5 μm 。第一聚光镜的作用是使电子束强烈会聚。

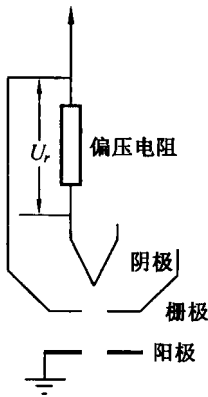


图 1.5 自偏压回路

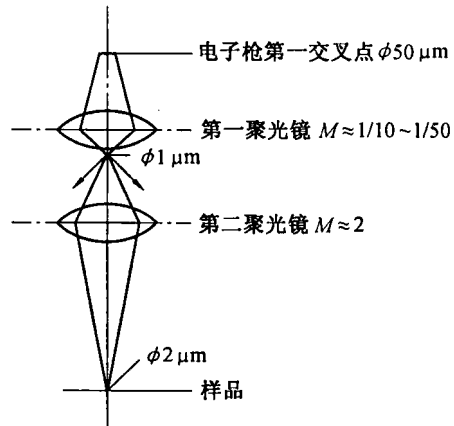


图 1.6 双聚光镜

第二聚光镜是弱激磁透镜,适焦时放大倍数一般为2倍左右。在样品平面上可获得 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 的照明电子束斑。第二聚光镜的作用是提高电子束的相干性,同时拉大聚光镜到样品的距离,以便有足够的空间可以安放其他探测装置如二次电子探头、能谱仪探头等。

1.1.2 成像系统

成像系统主要由物镜、中间镜和投影镜组成。

1. 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本领的高低主要取决于物镜,因为物镜的任何缺陷都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。

物镜是一个强激磁、短焦距的透镜,它的放大倍数较高,一般为 $100 \sim 300$ 倍。目前,高质量的物镜分辨率可达 0.1 nm 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,极靴的内孔和上下之间的距离越小,物镜的分辨率就越高。为了减少物镜的球差,往往在物镜的后焦平面上安放一个物镜光阑。物镜光阑不仅具有减少球差、像散和色差的作用,而且可以提高图像的衬度。此外,我们在以后的讨论中还可以看到,物镜光阑位于后焦平面的位置上时,可以方便地进行暗场及衬度成像的操作。

在用电子显微镜进行图像分析时,物镜和样品之间的距离总是固定不变的(即物距 L_1 不变)。因此改变物镜放大倍数进行成像时,主要是改变物镜的焦距和像距(即 f 和 L_2)来满足成像条件。

1874年,德国人阿贝(E. Abbe)从波动光学的观点提出了一种成像理论。他把物体通过凸透镜成像的过程分为两步:①从物体发出的光发生夫琅和费衍射(Fraunhofer diffraction),在透镜的像方焦平面上形成其傅里叶频谱图;②像方焦平面上频谱图各发光点发出的球面次级波在像平面上相干叠加形成物体的像,如图1.7所示。

电磁透镜成像和光学透镜成像一样分为两次完成。

(1)第一次是平行电子束与样品作用产生衍射波经物镜聚焦后在物镜背焦面形成衍射谱(衍射斑),即物的结构信息通过衍射谱呈现出来。该过程可用傅里叶(Fourier)变换来描述。

(2)第二次是背焦面上的衍射斑发出的球面次级波通过干涉重新在像面上形成反映样品特征的像。该过程是傅里叶变换的逆变换。

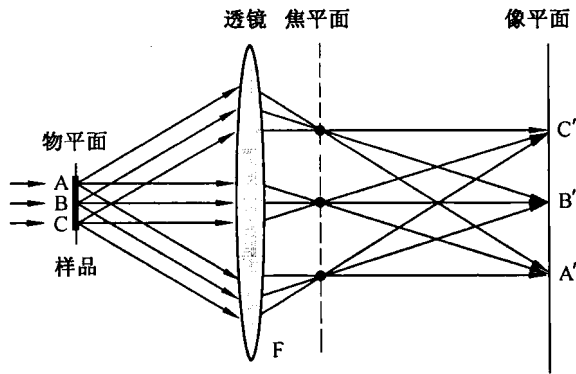


图 1.7 阿贝成像原理

2. 中间镜

中间镜是一个弱激磁的长焦距变倍透镜,可在 $0 \sim 20$ 倍范围调节。当 $M > 1$ 时,用来进一步放大物镜的像;当 $M < 1$ 时,用来缩小物镜的像。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放大倍数。

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的像,这就是电子显微镜中的成像操作,如图 1.8(a)所示。如果把中间镜的物平面和物镜的后焦平面重合,则在荧光屏上得到一幅电子衍射花样,这就是电子显微镜中的电子衍射操作,如图 1.8(b)所示。

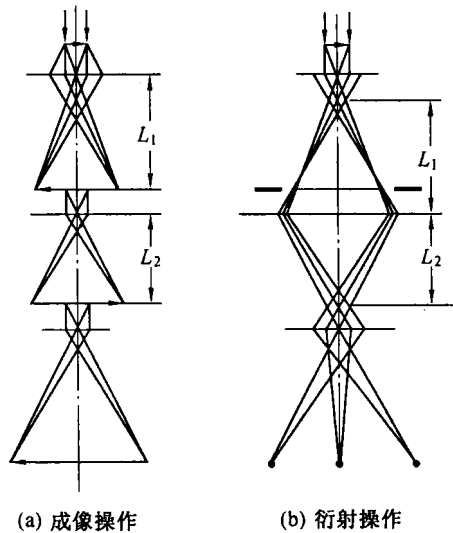


图 1.8 成像操作和衍射操作

3. 投影镜

投影镜的作用是把经中间镜放大(或缩小)的像(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。投影镜的激磁电流是固定的。因为成像电子束进入投影镜时孔径角很小(约 10^{-3} rad),因此它的景深和焦距都非常大。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,在荧光屏上的图像仍旧是清晰的。

目前,高性能的透射电子显微镜大都采用五级透镜放大,即中间镜和投影镜各两级,第一中间镜和第二中间镜,第一投影镜和第二投影镜(图 1.9)。

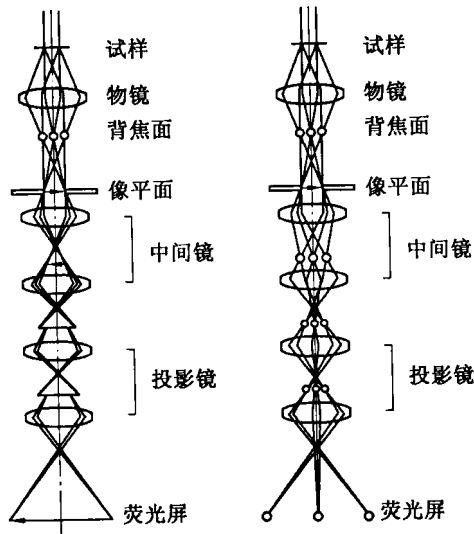


图 1.9 五级成像系统光路图

1.1.3 观察与记录系统

传统的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竖起,电子束即可使照相底片曝光。近年来一些新的记录方法逐渐应用到透射电子显微镜中。首先是视频摄像机,这种摄像机安装在观察室下面记录图像,从而可以实现图像的动态观察和多人同时观察。成像板作为高灵敏度记录材料代替底片应用于透射电子显微镜,可以获得更高灵敏度和与强度更好的线性关系,即使在很微弱的电子束照射时也能拍照。慢扫描 CCD 摄像机是另一种显微图像记录方法,它可以将摄取的图像转换成数字图像在显示器上显示出来。成像板与慢扫描 CCD 摄像机的性能比较见表 1.2。

表 1.2 成像板与慢扫描 CCD 摄像机的性能比较

	记录范围/ μm	像素数目	动态范围	特 征	注意事项
成像板	25 × 25 (50 × 50)	3 000 × 3 760 (2 048 × 1 536)	4~5 个 数量级	可以和底片 一样装在各种 显微镜中	有衰减特性
CCD 相机	24 × 24	1 024 × 1 024 (2 048 × 2 048)	4 个数量级	可以在几秒 钟内采集图像	电子射线饱和 时,图像上出现人 为假象

1.1.4 透射电镜的主要部件

1. 样品台

样品台的作用是承载样品,并使样品能作平移、倾斜、旋转,以选择感兴趣的样品区域或位向进行观察分析。透射电镜的样品是放置在物镜的上下极靴之间,由于这里的空间很小,所以透射电镜的样品也很小,通常是直径 3 mm 的薄片。

对样品台的要求是非常严格的。首先必须使样品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 $\pm 1 \text{ mm}$,以确保样品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漂移量应小于相应情况下显微镜的分辨率。

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,而且必须是样品相对于电子束照射方向作有目的的倾转,以便从不同方位获得各种形貌和晶体学的信息。

样品台分顶插式和侧插式两种。常见的是侧插式样品台,所谓“侧插”就是样品杆从侧面进入物镜极靴中。倾转装置由两个部分组成,见图 1.10。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转轴,样品倾转时,倾转的度数可直接在分度盘上

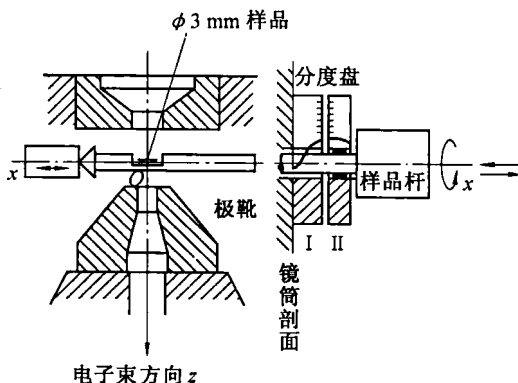


图 1.10 侧插式样品台

读出。主体以外部分是样品杆,它的前端可装载夹持铜网样品或直接装载直径为 3 mm 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。分度盘由带刻度的两段圆柱体组成,其中圆柱 I 的一端和镜筒固定,另一端圆柱 II 可以绕倾转轴线旋转。圆柱 II 绕倾转轴旋转时,样品杆也跟着转动。如果样品上的观察点正好和图中二轴线的交点 O 重合时,则样品倾转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。

新式的透射电子显微镜常配备很多样品台,如:旋转台——可以实现样品的平面旋转和绕一个水平轴倾转;双倾台——可以使样品绕 x 、 y 两个轴倾转从而实现对薄样品进行三维立体的观察;拉伸台——在观察样品的同时对样品进行拉伸试验,实行样品拉伸过程的动态观察;加热台——观察样品在加热过程中组织结构变化;冷却台——观察样品在冷却过程中组织结构变化;碳台——便于样品进行能谱分析的样品台。这些样品台的应用使得电镜功能大大增强,分析的工作面更宽。

2. 光阑

在透射电子显微镜中有许多固定光阑和可动光阑,它们的作用主要是挡掉发散的电子,保证电子束的相干性和照射区域。其中三种主要的可动光阑分别是第二聚光镜光阑、物镜光阑和选区光阑。光阑都由无磁性的金属(铂、钼等)制成。四个一组的光阑孔被安装在一个光阑支架上(图 1.11),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)。

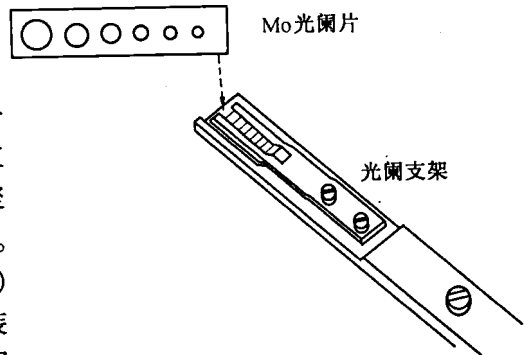


图 1.11 TEM 中的可动光阑

(1) 第二聚光镜光阑

聚光镜光阑的作用是限制照明孔径角,在双聚光镜系统中,安装在第二聚光镜下方的焦点位置。光阑孔的直径为 20 ~ 400 μm ,作一般分析观察时聚光镜的光阑孔径可用 200 ~ 300 μm ,若作微束分析时,则应采用小孔径光阑。

(2) 物镜光阑

物镜光阑又称为衬度光阑,通常它被放在物镜的后焦平面上。常用物镜光

阑孔的直径为 $20 \sim 120 \mu\text{m}$ 。电子束通过薄膜样品后产生散射和衍射。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,这就是物镜光阑又叫做衬度光阑的原因。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平面上套取衍射束的斑点(即副焦点)成像,这就是所谓暗场像。利用明暗场显微照片的对照分析,可以方便地进行物相鉴定和缺陷分析。

(3) 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。如果物镜的放大倍数是 50 倍,则一个直径等于 $50 \mu\text{m}$ 的光阑就可以选择样品上直径为 $1 \mu\text{m}$ 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为 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 之间,可制成大小不同的四孔一组或六孔一组的光阑片,由光阑支架分挡推入镜筒。

1.2 电子衍射

电子衍射是透射电子显微镜的主要功能之一,是电子显微术重要的组成部分。电子衍射主要是确定电子束照射区域的晶体结构;确定晶体取向尤其是确定多相材料中的两相之间的位向差;电子衍射也是显微图像衬度分析的依据。

通常电子束的波长很短(小于 0.003 nm),穿透的试样厚度很薄(小于 500 nm)。电子衍射有着与 X 射线衍射等不同的特点。电子衍射时因为波长很短,同晶面间距下衍射角很小(小于 10^{-2} rad)。由于波长很短,厄瓦尔德球半径很大,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,而产生的衍射斑点大致分布在一个二维倒易截面内,衍射花样能比较直观地反映晶体内各晶面的位向,给分析带来很大方便。薄样品的倒易阵点会沿着样品厚度方向延伸成杆状,增加了倒易阵点和厄瓦尔德球相交截的机会,使得略为偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射。原子对电子的散射能力远高于它对