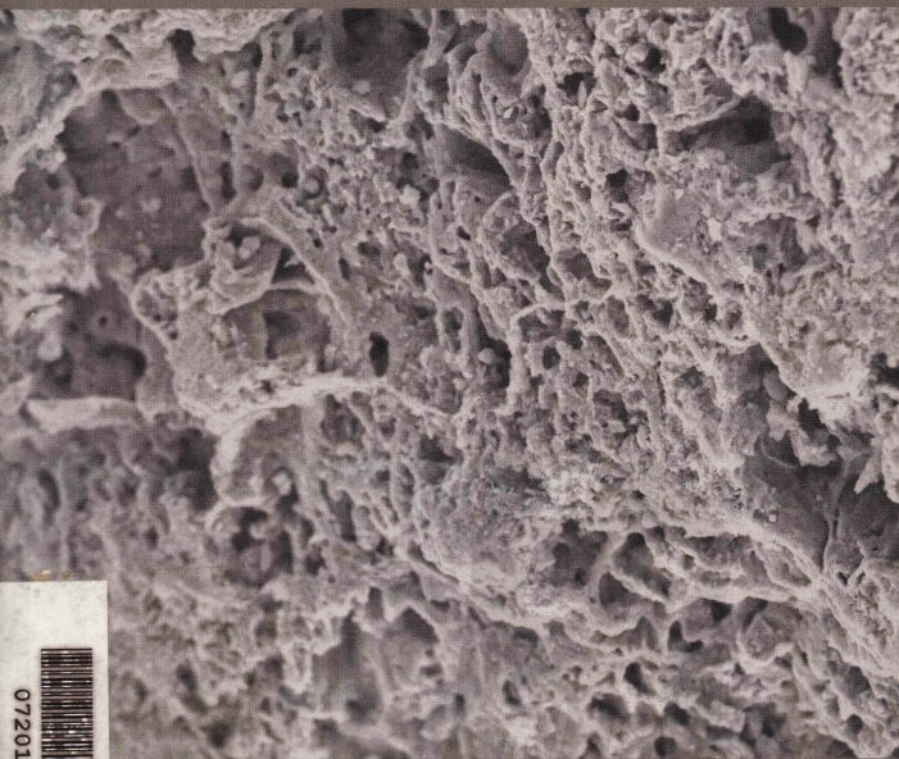


# 简明地质束分析技术

扫描电镜和X射线粉末衍射

梁汉东 编著



中国矿业大学出版社

0720108



## 前 言

现代分析测试技术中有一类束分析或微束分析方法。所谓束分析方法，就是采用特定的光束、电子束、原子束或离子束作用于样品，使样品产生特征的物理效应，再通过检测物理效应从而达到表达样品成分、含量或性状的目的。因此，束分析方法实际上属于物理分析方法中的一种主要类型。形成特定束和检测样品物理效应都离不开比较复杂的仪器机构，因此，束分析方法也是现代仪器分析技术中的一种重要类型。

当前常见的束分析方法主要有四种类型：(1) 采用高能电子束的方法，如扫描电镜、透射电镜和电子探针；(2) 采用高能离子束的方法，如不同层次和仪器规模的二次离子质谱，也叫做离子探针或离子微探针；(3) 采用激光束的方法，代表性的有激光电离质谱、激光拉曼光谱和探针；(4) 采用 X 射线束的方法，代表性的有 X 射线粉末衍射、X 射线荧光光谱和电子能谱等。当代束分析技术服务的领域十分广泛，可以说束分析技术已经运用到几乎全部的物质科学研究领域。然而，它们在地球科学中的运用程度却很不平衡，譬如，X 射线粉末衍射在地质中运用十分普遍，而电子能谱目前在地质中运用却十分有限。

束分析方法中有适于样品总体分析的方法，更多的则是适于样品微区分析的方法。随着物质科学研究包括地学研究愈来愈深入到细致入微的程度，束分析方法往往显示出其他方法无可比拟的优势。

无论是经典分析方法，还是许多类型的现代仪器分析方法，大多必须将样品预先处理成溶液状态，而处理样品无可避免地使

用强酸、强碱或有毒有害溶剂。虽然，与工业污染相比，因实验室处理样品而排放的有害物质的绝对量是很少的，但是，大学和科研机构往往集中在大中城市甚至在人口密集区（尤其在在我国）。相关学者因此已经开始关注这个问题，提出了“绿色”分析的概念，有些实验室已经采取集中回收的方法。但是，我国科研机构还没有一条系统的措施，回收以后该由什么部门集中处理和无害化，都还是未解决的问题。因此，倡导“绿色”分析的另一条思路应该是从分析方法选用上抓起，尽量采用无化学污染排放的分析方法。从这个意义上说，束分析方法会愈来愈受到推崇，以改善分析测试对环境的负面效应。

总体而言，在地球科学和环境科学中运用的主要束分析技术有这样几种：扫描电镜、X射线粉末衍射、X射线荧光分析、离子探针、激光电离质谱和激光拉曼光谱。受时间等因素限制，目前在本书中仅介绍前两种。将扫描电镜与X射线粉末衍射放在一本书中是基于这样的考虑：在地学运用中，X射线粉末衍射的优势在于能够直接确定岩石样品中的矿物种类和含量，它属于整体分析方法，给出的是岩石样品的总体矿物学类型；同时，X射线粉末衍射仪又很容易操作，易于被初学者所掌握。相反，扫描电镜是一种典型的微区分析方法，它能够给出岩石矿物样品在毫米、微米甚至纳米尺度的微观形貌，并能够给出微米分辨水平的化学元素定性和定量信息，但不能识别矿物种类；同时，扫描电镜仪器比较复杂，需要预先具有一定实际使用分析仪器基础的人员来使用它。由此可见，扫描电镜与X射线粉末衍射是运用上互补性较好的方法。综合利用好两者的功能，就有可能相对“完整”地解决一些地质或环境分析专题。

本人曾学习分析化学和波谱分析。近年来既做分析服务工作，也承担地学方面的国家自然科学基金课题，本书中的应用示例均取自课题报道的和尚未报道的研究结果。同时，还担任研究生和本科生的相关教学。实际工作中经常遇到这样的问题：对于

过去未曾接触过现代分析仪器的地质工作者来说，如何能够尽快地对某种分析方法有个总体了解并能够运用于自己的研究工作？相关的问题是：地质工作者与从事仪器分析人员之间如何能够融洽地对话交流以利于地质测试问题的解决？就本人的一点经验而言，解决这个问题的途径之一是阅读一本入门书，其内容不是太专业化却基本反映出具体仪器方法的整体，最好是其中能够贯穿着地学分析测试的必要理念。本书正是按入门书来定位的。预计它对想了解扫描电镜和 X 射线粉末衍射仪器和方法学轮廓的地质或环境工作者有所裨益。对于具有一定仪器运用经验的地质或环境工作者，则应该去读相关的专门著作。总之，本书想解决初学者的问题。

写作时虽然抱着以上想法，但由于学识、经验和时间等局限，本书不一定能达到预期目的。书中可能存在疏漏或错误，请读者批评指正。

编著者  
2002 年 8 月

# 目 录

1 扫描电镜 .....	(1)
1.1 概述 .....	(2)
1.2 扫描电镜基本原理 .....	(6)
1.2.1 一次电子束在固体靶表面附近的散射作用 .....	(7)
1.2.2 二次电子与二次电子像 .....	(8)
1.2.3 背散射电子与背散射电子像 .....	(10)
1.2.4 次生特征 X 射线与能谱 .....	(12)
1.3 扫描电镜仪器结构 .....	(19)
1.3.1 电子枪 .....	(19)
1.3.2 样品台 .....	(21)
1.3.3 真空系统 .....	(23)
1.3.4 二次电子检测器 .....	(24)
1.3.5 背散射电子检测器 .....	(26)
1.3.6 X 射线能量检测器 .....	(27)
1.4 扫描电镜在地学中的运用 .....	(31)
1.4.1 运用范畴 .....	(31)
1.4.2 样品准备 .....	(32)
1.4.3 运用示例 .....	(34)
2 X 射线粉末衍射技术 .....	(41)
2.1 概述 .....	(41)
2.1.1 X 射线发展简史 .....	(41)
2.1.2 X 射线粉末衍射技术特点及主要应用领域 .....	(42)

2.2 X射线粉末衍射技术分析法的基本原理	(43)
2.2.1 X射线的性质	(43)
2.2.2 X射线的获得	(44)
2.2.3 X射线光谱	(46)
2.2.4 X射线衍射的几何条件	(50)
2.2.5 X射线的衍射线强度、检测方法及防护	(54)
2.3 多晶X射线的研究方法	(62)
2.3.1 粉末或多晶衍射原理	(63)
2.3.2 德拜法	(64)
2.3.3 衍射仪法	(65)
2.4 X射线粉末衍射方法的应用	(69)
2.4.1 概述	(69)
2.4.2 物相分析	(70)
2.5 全岩物相分析应用举例	(83)
<b>附录</b>	<b>(95)</b>
附录1 常见矿物的扫描电镜X射线能谱图	(95)
附录2 元素的物理性质	(101)
附录3 X射线衍射分析用X射线管的特征波长及有关 数据	(105)
附录4 一些纯物质的衍射数据	(106)
附录5 典型矿物的X射线粉末衍射数据	(108)
<b>参考文献</b>	<b>(115)</b>

# 1 扫描电镜

地球科学历来是观察性科学和实践性科学。当代地学工作者经常需要观察和理解微米 ( $\mu\text{m}$ ) 甚至纳米 (nm) 尺度范围内的现象, 扫描电镜 (SEM) 则是进行微尺度观察和分析的强有力的仪器。现代扫描电镜实际上已经集形貌观测 (二次电子像) 与成分分析 (电子探针) 两重要功能于一体。在地学上它至少在如下三个方面有着重要的应用前景:

(1) 在矿物学上, 扫描电镜对研究矿物晶体微形貌是十分有效的。

(2) 在沉积学上, 扫描电镜能够用来研究沉积物中的微粒矿物, 研究沉积生长和沉积相中的微层等。

(3) 在古生物学上, 扫描电镜是进行化石形貌研究和进行微化石分类研究的理想技术。

应当知道, 从 20 世纪 50 年代出现独立的电子探针 (EP-MA) 仪器和 60 年代出现独立的扫描二次电子成像 (SEM) 仪器至今, 扫描电镜分析技术在其运用和自身完善的半个世纪中, 对现代物理、化学、生命科学和材料科学等领域的知识更新一直发挥着无可替代的作用; 对现代电子技术和计算机核心技术的进步同样曾发挥过关键作用。可以说, 扫描电镜在物质科学研究和物质产品的技术研发中的应用具有广普性, 即使在高技术产品生产终端的检验中, 也有着广泛的运用。

相对而言, 传统的地球科学研究常常显得粗放。地球科学研究对象大多具有宏观可视性, 这种宏观可视性原本应该给深入微观观察带来便利, 而现实工作中却往往成为忽视微观研究的主观因素之一。虽然多年来地球科学研究也时常运用扫描电镜, 然而

与其他物质科学领域相比，地球科学运用扫描电镜的深度和普及程度相对滞后。我国自 20 世纪 80 年代以来，国内知名地学单位相继引进了扫描电镜（包括电子探针），但整体运用力度还远远未适应地学特别是地学前缘领域的客观需求。事实上，一切科学研究对象有着内在的但又相当分明的多层次和多结构特点。地球科学研究对象中微观层次和结构的揭示将成为推动地球科学进步不可逾越的重要环节。可以预计，在已经到来的 21 世纪，运用好扫描电镜将成为地球科学知识创新的一条必然途径。

## 1.1 概 述

扫描电镜属于典型的微束分析仪器。图 1.1 为扫描电镜的结

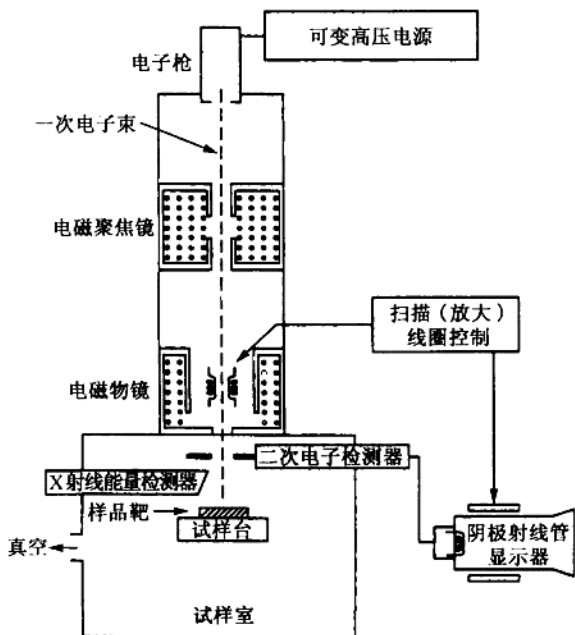


图 1.1 扫描电镜仪器结构与工作原理示意图



构与工作原理框图。扫描电镜基本结构包括 4 套核心组件：

(1) 电子枪：功能在于发射出具有 10 keV~30 keV 动能的并经过聚焦的精细的一次电子束，此电子束还能够进行面扫描。

(2) 试样台：功能在于承载实验要观察的样品，让样品作为一次电子束辐射轰击的对象（靶）。

(3) 二次电子检测器：功能在于检测样品靶受一次电子束轰击后产生的二次电子并最终形成反映样品微观形貌的二次电子像（SEM）。

(4) X 射线能量检测器：功能在于检测样品靶受一次电子束轰击后产生的特征 X 射线光子，并区分此光子能量数值。

简略地说，扫描电镜的工作原理是：固体样品靶在受到高能一次电子束辐照后，瞬即产生二次电子和特征 X 射线光子。通过检测二次电子而获得二次电子像。此二次电子像能够很好地反映样品微区的物理形貌，从而实现扫描电镜的第一个基本功能——微观物理形貌图像（见图 1.2）。

所谓“特征”X 射线光子，是指其能量或者其波长相对于样品靶表面微区附近的组成元素呈特征性，亦即不同元素衍生的 X 射线光子能量不同，波长也不同。因此，检测出表面受辐射样品靶的特征 X 射线光子并区分其能量或波长数值，就能够再现出样品靶特定微区中的组成元素，从而实现了扫描电镜的第二个基本功能——微区中化学元素或化学成分的定性鉴定（见图 1.3）以及定量分析。

运用上，扫描电镜具有显微成像和微区成分分析两大基本功能。扫描电镜的可贵之处尤其在于这两大基本功能的兼备，这种形貌分析与成分分析兼备的功能是许多其他分析仪器不具有的。然而同时应该强调，扫描电镜这两种功能的兼备目前并非完美。其一，两种功能固然能够设置在同一台仪器上并且可以在一轮实验中完成，但两种功能通常并不能同时进行。其二，二次电子像是通过一次电子束扫描获得的；X 射线光子检测通常是采用一次

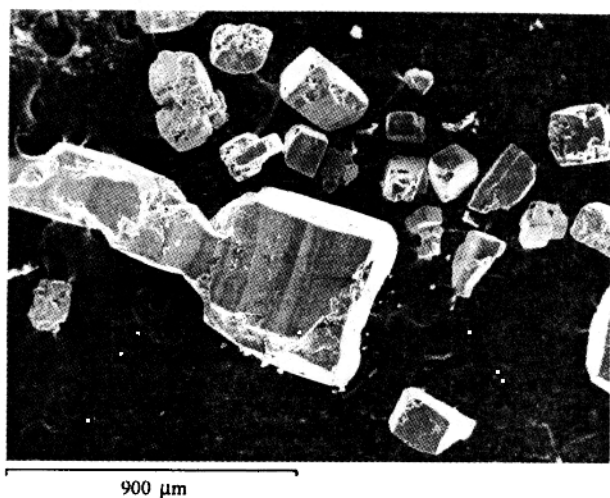


图 1.2 沉积物中黄铁矿的二次电子图像

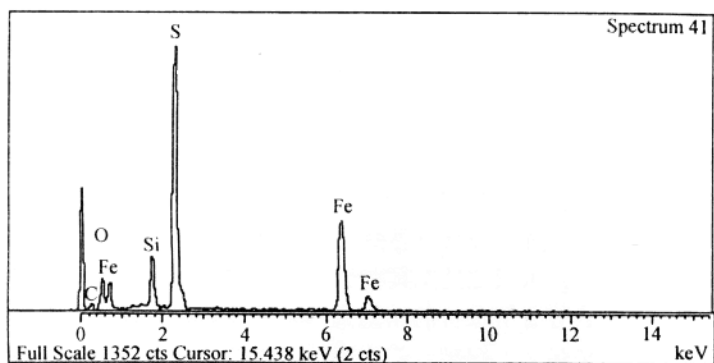


图 1.3 沉积物中黄铁矿的 X 射线能谱图

电子束在非扫描模式下以“探针”模式进行。其三，二次电子像

目前可以获得高达纳米水平的分辨率；X射线光子检测通常对应的则是微米水平的微区。

与传统的反射式光学显微镜进行类比，有利于从概念上理解扫描电镜的工作过程。然而，与可见光即能够在真空中传播（如太空）又能够在环境气氛中传播的情况十分相同，荷电粒子包括电子和离子，则只能够在真空环境中进行正常的物理调制和传播。因此，像任何电子光学仪器或离子光学仪器一样，扫描电镜仪器实际上必须拥有一个高真空平台。如图 1.1 中涉及的各核心组件，实际上均与真空系统相连接，或者直接置于真空系统中。扫描电镜的真空系统通常由机械泵和涡轮分子泵两级真空系统提供，仪器的真空度要求达到  $10^{-4}$  Pa 的水平；对于高性能的仪器（如场发射型扫描电镜）甚至要求保持在  $10^{-8}$  Pa 这样超高真空水平。仪器分析工作者一般都知道，涉及高真空的仪器一般都比较复杂并且有着运行管理和操作上的具体技术要求，地质工作者了解这一常识同样是必要的。有几点特别值得提及：

(1) 在计划做扫描电镜之前，须了解样品是否满足真空要求和是否满足导电性要求。倘若样品中含有大量的水或有机挥发物，则要考虑进行预处理以减轻实验对仪器真空的压力；倘若样品缺乏导电性甚至绝缘同时又想观察其精微结构，如观察方解石化微化石的精细结构，则要考虑预选对样品表面进行镀金处理，以适应扫描电镜对样品导电性的基本要求。

(2) 多数情况下最好预先对样品进行光学显微镜观察，确定出扫描电镜实验的重点微区，以减轻进行扫描电镜分析时的时机和费用压力。

(3) 地质样品的许多分析项目（如元素分析），通常能够直接委托其他实验室完成，化学分析专家通常足以直接向地质工作者提供实用的分析结果。但是，对于地质样品的扫描电镜分析，建议地质工作者应该在扫描电镜现场与仪器分析工作者合作进行。

(4) 地质工作者如果希望独立进行扫描电镜实验，必须预先

准备十天半月的认真培训。

## 1.2 扫描电镜基本原理

扫描电镜功能原理依据一次电子束与样品之间的相互作用。物理学家把这里的相互作用视为固体物理研究范畴，也就是通常把样品对象考虑成理想的固体，如金属、半导体等。这里不打算涉及理论细节，而着重给扫描电镜的主要功能予以定性的解释，以便从应用角度加深对扫描电镜功能本身的理解。

如图 1.1 所示的电子枪工作时发射出的电子称为一次电子 (primary electron)。电子枪实际上是发射出通常具有 10 nm ~ 50 nm 直径且连续的电子束，此电子束称为一次电子束 (primary electron beam)。在解释扫描电镜功能原理时，习惯上总是从一次电子亦即单个电子对样品的作用谈起，这只是一种理想化的描述方式。我们由这种描述方式应该联想到整个一次束与样品作用的统计行为，而真正单个电子与样品的作用实际上没有物理意义。由于电子成像等相关机理研究在物理学家那里是以典型固态样品 (如金属或半导体) 展开，因此，在解释扫描电镜功能原理时通常将样品称作固体靶 (solid target)；将固体靶表面被一次电子束射入或辐射到的微区称为靶区 (target area)。借此值得提及，正因为机理研究对象主要集中于典型固态，而实际分析样品则是多样化的，地质样品更是如此，如此以来，机理研究的结论延伸到具体样品时，是有弹性的。譬如，在特定仪器工作条件下，对于某个具体地质样品，扫描电镜获得的图像的最高分辨率究竟是达到 10 nm 还是 50 nm，通常只能通过分析实验本身回答。这里介绍扫描电镜的基本原理，是为了简要叙述现代扫描电镜基本分析功能的实现过程；同时为了引出相关的宽泛的概念。目的在于让过去未接触过扫描电镜的地学工作者能够对扫描电镜形成一个总体印象，以便在需要时创造性地设计出利用扫描电镜解决自身问题的研究方案。

### 1.2.1 一次电子束在固体靶表面附近的散射作用

现代扫描电镜的电子枪发出的一次电子束是被  $10\text{ kV} \sim 50\text{ kV}$  电场加速的，亦即一次电子束具有  $10\text{ keV} \sim 50\text{ keV}$  的动能。这样高动能的一次电子束在高真空环境中射入固体靶，主要会引起一次电子在靶区附近的散射作用。这里的散射作用有时也形象地称为“植入”作用。这就是说，一次电子束不仅触及到固体靶的表面，而且会“种植”到邻近表面的固体内部。如果将自固体靶表面法线方向射入的一次电子束轨迹比喻为“树干”，那么由于散射作用而植入的众多一次电子的轨迹，就如同“没于表土下的发达根系（见图 1.4）”。

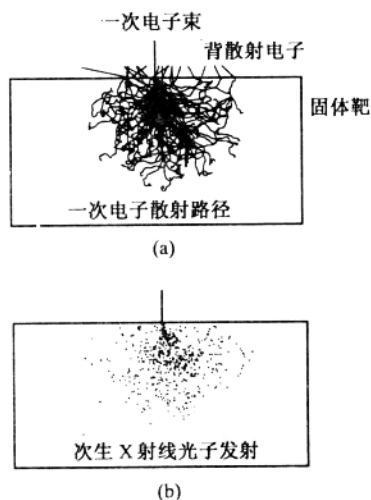


图 1.4 一次电子束在固体靶表面附近的散射路径 (a)  
与次生 X 射线光子发射原理图 (b)

一次电子的散射作用又包括两类，即弹性散射作用与非弹性散射作用。弹性散射作用导致一次电子在固体中不断改变方向，

但几乎不损失自身动能。非弹性散射作用则主要导致一次电子本身动能的不断损失，伴随着将能量传递给固体，亦即传递给固体中的电子和原子。其结果必然引起固体靶在其靶区出现一系列效应。扫描电镜正是利用了由此产生的种种效应。

就单个人射电子而言，它在固体靶中发生的弹性散射和非弹性散射完全是随机的，并由于这种随机的过程导致它在固体靶中出现一条随机的路径（见图 1.5）。这也就是说，入射电子在固体靶中的整个运动路径中，既不断地改变着运动方向，又不断地向固体靶中的原子传输着能量。

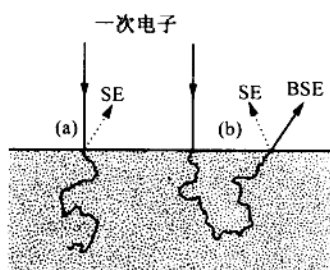


图 1.5 一次电子入射与二次电子(SE)和背散射电子(BSE)形成的原理图

一次电子束入射以后，电子簇的两种散射作用和两种散射作用留下的轨迹符合统计规律。图 1.4 是采用蒙特卡洛方法通过计算机模拟出的一次电子簇在固体靶表面附近的运动轨迹。一般认为，当一次电子束以垂直于固体靶上表面的方向入射，形成的一次电子簇的运动轨迹所到达的高密度区，大约呈现为“梨”形。理论计算和实验研究表明，这个“梨”形的一次电子簇所及范围与入射的一次电子束动能有关，且与靶的材质有关。定性而言，10 keV 的一次电子束的入射对于大多数金属靶，这个范围在  $1\ \mu\text{m}$  左右。由此可知，不论一次电子束聚焦到什么水平的精细程度，它引起的涉及固体靶表层以下的次生效应，其发生范围都限于微米水平而不可能更低，不可能达到纳米水平。

### 1.2.2 二次电子与二次电子像

一次电子束在触及固体靶之际，最容易发生的非弹性散射相互作用是向固体的导带转移一定能量，导致靶区的导带中的

电子克服一定势能而出现电子发射。这显然是一种次生电子的发射。次生电子来自固体靶，而不是一次电子本身。这种次生电子称为“二次电子 (secondary electron)”。二次电子无疑携带着靶区的物理信息，因此，当一次电子束对固体靶进行面扫描并实时接收二次电子，就最终获得由二次电子所呈现的物理图像。这种图像称为“二次电子像 (secondary electron map)”，英文缩写为 SEM。顺便说明，扫描电镜的全称为扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy)，它的英文缩写习惯上也采用“SEM”。这样两种含义的 SEM，一般不至于造成多少误会。因为，二次电子系指固体靶表面在高能一次电子束入射的原点位置发射出来的一类通常为几电子伏特能量的次生自由电子。扫描电镜就是通过探测二次电子而获得反映固体靶表面形貌的二次电子图像 (SEM)。

为了更确切地理解二次电子图像的意义，有必要对二次电子发射的机理有所了解。

高能一次电子束作用于固体靶 (样品)，最容易向固体导带上的电子转移几电子伏特能量，从而导致导带中的许多电子克服一定能垒而发射出次生自由电子。这样的机制也可以理解为样品组成中原子最外层轨道中的价电子的发射。不难想象，在一次束电子簇涉及的电子轨迹范围内 [见图 1.5 (a)] 次生自由电子理论上在各处都会随机出现。然而，研究认为，这些次生的低能自由电子的逃逸范围一般不超过其平均自由程 ( $\lambda$ ) 的 5 倍。而电子在金属中的平均自由程为 1 nm，在绝缘体中为 10 nm。因此，次生自由电子逃逸范围最多不超过 50 nm，对于多数样品在 10 nm 范围以内。这也就是说，在一次电子束入射原点位置，邻近固体靶表面的深度为 10 nm 范围可能检测到真正二次电子。相反，在 10 nm 深度以下的次生自由电子将在固体内部 (表面以下) 最终猝灭。另一方面，在一次电子束入射原点位置，二次电子发射的范围理论上为一次电子束斑直径加上次生自由电子的平

均自由程。譬如，一次电子束斑直径如果为 10 nm，那么，对于金属靶二次电子发射的范围则仅仅扩大为 11 nm 的直径。但是，对于绝缘体，二次电子发射的范围就会明显扩大。显然，在一次电子束入射原点位置二次电子发射的范围可以理解为单元二次电子发射范围，它的尺寸实际上代表着二次电子图像的极限分辨本领。对于金属靶，二次电子图像的极限分辨率基本上取决于一次电子束斑的大小。现在的扫描电镜一次电子束斑大多可以聚焦到 50 nm~10 nm 水平。

综上所述，可以明确几点：①二次电子像能够达到 10 nm 或数纳米的有效分辨，可称为具有纳米分辨水平；②二次电子像反映样品表面形貌涉及到表面大约 10 nm 的深度；③样品的材质不同，二次电子像的有效分辨率和涉及的表面深度实际上是有差别，金属或导电性固体更容易获得敏锐分辨的二次电子像。

### 1.2.3 背散射电子与背散射电子像

实验研究发现，当高能一次电子束辐射固体靶表面时，在入射原点附近一定区域总会弥散着许多高能电子。后来这些弥散的高能电子被通称为背散射电子，检测这些电子就能够获得背散射电子像。

当高能一次电子束入射固体靶表面，一次电子散射轨迹实际上存在三种情形。第一种极端情形是，一次电子与固体靶的相互作用完全是呈现为弹性散射，由于弹性散射的方向是随机的，因此总有一部分一次电子没有任何能量损失就直接逃离表面而重返真空中。第二种情况是，一次电子在固体靶中充分经历弹性散射和非弹性散射，最终自身能量耗尽导致自身运动轨迹的末端终止在固体靶内部。第三种情形是，进入固体靶的一次电子轨迹的末端延伸到固体靶表面以外 [见图 1.4 (a)]。这也是说，一次电子在固体中虽然经历了弹性散射和非弹性散



射，但仍保留着一定的能量折返到一次束入射原点附近的真空中。显然，第三种情形及其极端情况第一种情形带来的就是背散射电子。背散射电子本质上依然是一次束电子，与二次电子的次生性是截然不同的。

背散射电子数 ( $n_B$ ) 与一次束入射电子总数 ( $n_p$ ) 之比定义为背散射电子系数 ( $\eta_B$ )，亦即： $\eta_B = n_B/n_p$ 。实验发现，背散射电子系数与固体靶构成原子的原子序数呈正相关。也就是说，在重原子平均丰度较高的微区，获得的  $\eta_B$  值较大；或者重原子富集微区呈亮场，轻原子富集微区呈暗场。因此，背散射电子像的特长在于一定程度上反映样品中微区与微区间化学元素平均组成的差异（见图 1.6）。

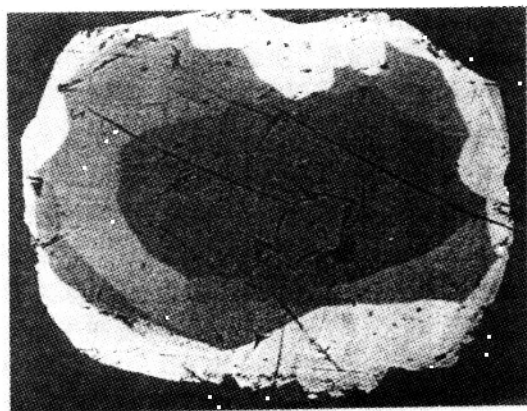


图 1.6 稀土交代磷酸盐结核抛光片的

背散射电子图像 ( $220 \mu\text{m} \times 170 \mu\text{m}$ )

外围亮区：富集稀土区；淡区：稀土扩散相；中央暗区：富钙结核

背散射电子像的应用远没有二次电子像普遍。在扫描电镜上，背散射电子像功能往往属于附件功能，使用上往往作为二次电子像和 X 射线能谱图的补充。背散射电子像本身存在几个方