



普通高等教育材料科学与工程“十二五”规划教材

# 材料现代分析技术

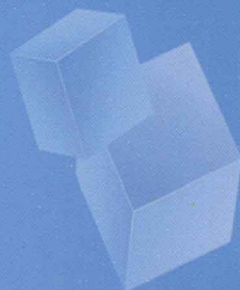
## Advanced Analysis Methods for Materials

朱和国 杜宇雷 赵军 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press



普通高等教育材料科学与工程“十二五”规划教材

# 材料现代分析技术

朱和国 杜宇雷 赵 军 编著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书首先介绍了晶体学基础知识,然后系统介绍了X射线的物理基础、X射线衍射的方向与强度、多晶体X射线衍射分析的方法、X射线衍射仪及其在物相鉴定、宏微观应力与晶粒尺寸的测定、多晶体的织构分析等方面的应用;介绍了电子衍射的物理基础、透射电子显微镜的结构与原理、衍射成像、运动学衬度理论、高分辨透射电子显微技术、扫描电子显微镜的结构与原理、电子探针及其应用;介绍了俄歇电子能谱仪(AES)、X射线光电子能谱仪(XPS)、扫描隧道电镜(STM)、低能电子衍射(LEED)等常用表面分析技术和热重分析法(TG)、差热分析法(DTA)、差示扫描量热法(DSC)等常用热分析技术的原理、特点及其应用;最后简要介绍了光谱分析技术,包括原子光谱、红外光谱、激光光谱等。书中研究和测试的材料包括金属材料、无机非金属材料、高分子材料、非晶态材料、金属间化合物、复合材料等。对每章内容作了提纲式的小结,并附有适量的思考题。书中采用了一些作者尚未发表的照片和曲线,同时在实例分析中还注重引入了一些当前材料界最新的研究成果。

本书可作为材料科学与工程学本科生的学习用书,也可供相关学科与专业的研究生、教师和科技工作者使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料现代分析技术 / 朱和国,杜宇雷,赵军编著. —北京:国防工业出版社,2012.8

普通高等教育材料科学与工程“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-118-08091-9

I. ①材… II. ①朱… ②杜… ③赵… 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(2012)第202404号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/16 印张 22½ 字数 526千字

2012年8月第1版第1次印刷 印数 1—4000册 定价 42.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

普通高等教育材料科学与工程“十二五”规划教材  
编 委 会

主任委员 朱运田

副主任委员 崔 崇 吴 锵

委 员 (按姓氏拼音排序)

陈 光 丁锡锋 杜宇雷 黄洁雯

刘 瑛 王 雄 熊党生 颜银标

杨 森 张新平 赵 军 赵永好

朱和国 邹友生

# 前 言

材料、信息和能源是现代科学技术重点发展的三大领域,而材料又是信息和能源发展的物质基础,是重中之重,可以说没有先进材料就没有现代科技。然而,对材料的科学分析是获得先进材料的核心环节,也是材料科学工作者的必备知识。

《材料现代分析技术》是在朱和国、王恒志编著的国家“十一五”规划教材《材料科学研究与测试方法》基础上全面改版而成,主要体现在各章节中图表的部分更新,特别是织构、高分辨、热分析和光谱分析等章节,删去了应用较少的卷积内容,增加了高分辨的理论基础及热分析的应用举例,扩充了红外与拉曼光谱及其应用,从而使该书的结构更合理、内容更充实。全书主要包括晶体学基础、X射线的衍射分析及应用、电子衍射分析及应用、表面分析技术、热分析技术和光谱分析技术等内容。书中所涉及的材料包括金属材料、无机非金属材料、高分子材料、非晶材料、复合材料等。对每章内容均作了提纲式的小结,便于读者复习和掌握所学内容,对一些重要的分析方法,还列举了相关的分析实例,帮助读者深刻领会材料研究的科学思路,懂得该分析什么、为何分析及怎么分析。全书力求内容深度适中,表述繁简结合,通俗易懂。

本书是南京理工大学一线教师共同努力、辛勤耕耘的结果。全书共11章并有附录,第1章~第9章及附录由朱和国编写;第10章由杜宇雷、朱和国编写;第11章由赵军编写,全书由朱和国统稿,刘金强主审。

本书参考和应用了其他一些材料科学工作者的研究成果、资料和图片,在编写过程中得到了崔崇教授、吴镛教授和孙强金高工的热情鼓励和帮助,以及姚寅群、贾翠翠、蒋娅琳等研究生的鼎力支持,在此表示深深的敬意和感谢!

由于作者的水平有限,对本书中的疏漏和错误之处,敬请广大读者批评指正。

朱和国

2012年5月于南京理工大学

# 目 录

第 1 章 晶体学基础	1
1.1 晶体及其基本性质	1
1.1.1 晶体的概念	1
1.1.2 空间点阵的四要素	1
1.1.3 布拉菲阵胞	2
1.1.4 典型晶体结构	4
1.1.5 晶体的基本性质	7
1.1.6 准晶体简介	8
1.2 晶向、晶面及晶带	9
1.2.1 晶向及其表征	9
1.2.2 晶面及其表征	10
1.2.3 晶带及其表征	11
1.3 晶体的宏观对称及点群	12
1.3.1 对称的概念	12
1.3.2 对称元素及对称操作	12
1.3.3 对称元素的组合及点群	17
1.3.4 晶体的分类	18
1.3.5 准晶体的点群及其分类	18
1.3.6 点群的国际符号	19
1.3.7 点群的圣佛里斯符号	20
1.4 晶体的微观对称与空间群	21
1.4.1 晶体的微观对称	21
1.4.2 晶体的空间群及其符号	22
1.5 晶体的投影	24
1.5.1 球面投影	24
1.5.2 极式网与乌氏网	26
1.5.3 晶带的极射赤面投影	29
1.5.4 标准极射赤面投影图(标准极图)	31
1.6 倒易点阵	32
1.6.1 正点阵	32
1.6.2 倒易点阵	32

1.6.3	正倒空间之间的关系	33
1.6.4	倒易矢量的基本性质	34
1.6.5	晶带定律	35
1.6.6	广义晶带定律	36
	本章小结	36
	思考题	38
<b>第2章</b>	<b>X射线的物理基础</b>	<b>41</b>
2.1	X射线的发展史	41
2.2	X射线的性质	41
2.2.1	X射线的产生	41
2.2.2	X射线的本质	42
2.3	X射线谱	43
2.3.1	X射线连续谱	44
2.3.2	X射线特征谱	45
2.4	X射线与物质的相互作用	47
2.4.1	X射线的散射	47
2.4.2	X射线的吸收	49
2.4.3	吸收限的作用	52
	本章小结	53
	思考题	54
<b>第3章</b>	<b>X射线的衍射原理</b>	<b>56</b>
3.1	X射线衍射的方向	56
3.1.1	劳埃方程	56
3.1.2	布喇格方程	57
3.1.3	布喇格方程的讨论	59
3.1.4	衍射矢量方程	62
3.1.5	布喇格方程的厄瓦尔德图解	63
3.1.6	布喇格方程的应用	64
3.1.7	常见的衍射方法	64
3.2	X射线的衍射强度	66
3.2.1	单电子对X射线的散射	66
3.2.2	单原子对X射线的散射	68
3.2.3	单胞对X射线的散射强度	70
3.2.4	单晶体的散射强度与干涉函数	75
3.2.5	多晶体的衍射强度	76
3.2.6	影响多晶体衍射强度的其他因数	78



本章小结	80
思考题	83
<b>第4章 X射线的多晶衍射分析及其应用</b>	<b>84</b>
4.1 X射线衍射仪	84
4.1.1 测角仪	84
4.1.2 计数器	86
4.1.3 计数电路	88
4.1.4 X射线衍射仪的常规测量	89
4.2 X射线物相分析	90
4.2.1 物相的定性分析	91
4.2.2 物相的定量分析	97
4.3 点阵常数的精确测定	102
4.3.1 测量原理	102
4.3.2 误差源分析	102
4.3.3 测量方法	103
4.4 宏观应力的测定	106
4.4.1 内应力的产生、分类及其衍射效应	106
4.4.2 宏观应力的测定原理	107
4.4.3 宏观应力的测定方法	110
4.4.4 应力常数 $K$ 的确定	113
4.5 微观应力及晶粒大小的测定	115
4.5.1 微观应力的测定	115
4.5.2 晶粒大小的测定	115
4.6 非晶态物质及其晶化后的衍射	116
4.6.1 非晶态物质结构的主要特征	116
4.6.2 非晶态物质的结构表征及其结构常数	116
4.6.3 非晶态物质的晶化	119
4.7 膜厚的测量	121
4.8 多晶体的织构分析	121
4.8.1 织构及其表征	121
4.8.2 丝织构的测定	124
4.8.3 板织构的测定	126
4.8.4 反极图的测绘与分析	130
本章小结	132
思考题	134
<b>第5章 电子显微分析的基础</b>	<b>137</b>
5.1 光学显微镜的分辨率	138



5.2	电子波的波长	139
5.3	电子与固体物质的作用	140
5.3.1	电子散射	140
5.3.2	电子与固体作用时激发的信息	142
5.4	电子衍射	146
5.4.1	电子衍射与 X 射线衍射的异同点	146
5.4.2	电子衍射的方向——布喇格方程	147
5.4.3	电子衍射的厄瓦尔德图解	148
5.4.4	电子衍射花样的形成原理及电子衍射的基本公式	149
5.4.5	零层倒易面及非零层倒易面	150
5.4.6	标准电子衍射花样	151
5.4.7	偏移矢量	154
	本章小结	156
	思考题	158
<b>第 6 章</b>	<b>透射电子显微镜</b>	<b>159</b>
6.1	工作原理	159
6.2	电磁透镜	160
6.2.1	静电透镜	160
6.2.2	电磁透镜的聚集原理	161
6.3	电磁透镜的像差	162
6.3.1	球差	163
6.3.2	像散	163
6.3.3	色差	164
6.4	电磁透镜的景深与焦长	165
6.4.1	景深	165
6.4.2	焦长	165
6.5	电镜分辨率	166
6.5.1	点分辨率	167
6.5.2	晶格分辨率	167
6.6	电镜的电子光学系统	168
6.6.1	照明系统	168
6.6.2	成像系统	170
6.6.3	观察记录系统	171
6.7	主要附件	171
6.7.1	样品倾斜装置(样品台)	172
6.7.2	电子束的平移和倾斜装置	173
6.7.3	消像散器	173

6.7.4	光阑	173
6.8	透射电镜中的电子衍射	174
6.8.1	有效相机常数	174
6.8.2	选区电子衍射	175
6.9	常见的电子衍射花样	176
6.9.1	单晶体的电子衍射花样	177
6.9.2	多晶体的电子衍射花样	180
6.9.3	复杂的电子衍射花样	180
6.10	透射电镜的图像衬度理论	186
6.10.1	衬度的概念与分类	186
6.10.2	衍射衬度运动学理论与应用	189
6.10.3	非理想晶体的衍射衬度	194
6.10.4	非理想晶体的缺陷成像分析	195
6.11	透射电镜的样品制备	203
6.11.1	基本要求	203
6.11.2	薄膜样品的制备过程	204
	本章小结	205
	思考题	207
<b>第7章</b>	<b>薄晶体的高分辨像</b>	<b>209</b>
7.1	高分辨电子显微像的形成原理	209
7.1.1	试样透射函数的近似表达式	209
7.1.2	衬度传递函数 $S(u, v)$	211
7.1.3	像平面上的像面波函数 $B(x, y)$	213
7.1.4	最佳欠焦条件及电镜最高分辨率	214
7.1.5	第一通带宽度 ( $\sin \chi = 1$ ) 的影响因素	215
7.2	高分辨像举例	221
7.2.1	晶格条纹像	221
7.2.2	一维结构像	223
7.2.3	二维晶格像	223
7.2.4	二维结构像	225
	本章小结	227
	思考题	227
<b>第8章</b>	<b>扫描电子显微镜及电子探针</b>	<b>228</b>
8.1	扫描电镜的结构	228
8.1.1	电子光学系统	229
8.1.2	信号检测处理、图像显示和记录系统	230

8.1.3	真空系统 .....	231
8.2	扫描电镜的主要性能参数 .....	231
8.2.1	分辨率 .....	231
8.2.2	放大倍数 .....	232
8.2.3	景深 .....	232
8.3	表面成像衬度 .....	233
8.3.1	二次电子成像衬度 .....	233
8.3.2	背散射电子成像衬度 .....	233
8.4	二次电子衬度像的应用 .....	235
8.5	背散射电子衬度像的应用 .....	237
8.6	电子探针 .....	238
8.6.1	电子探针波谱仪 .....	239
8.6.2	电子探针能谱仪 .....	241
8.6.3	能谱仪与波谱仪的比较 .....	242
8.7	电子探针分析及应用 .....	243
8.7.1	定性分析 .....	243
8.7.2	定量分析 .....	244
8.8	扫描电镜的发展 .....	245
	本章小结 .....	246
	思考题 .....	246
<b>第9章</b>	<b>表面分析技术 .....</b>	<b>248</b>
9.1	俄歇电子能谱仪(AES) .....	248
9.1.1	俄歇电子能谱仪的结构原理 .....	248
9.1.2	俄歇电子谱 .....	249
9.1.3	定性分析 .....	250
9.1.4	定量分析 .....	251
9.1.5	化学价态分析 .....	251
9.1.6	AES的应用举例 .....	252
9.1.7	俄歇能谱仪的最新进展 .....	254
9.2	X射线光电子能谱仪(XPS) .....	254
9.2.1	X射线光电子能谱仪的工作原理 .....	254
9.2.2	X射线光电子能谱仪的系统组成 .....	255
9.2.3	光电子能谱及表征 .....	257
9.2.4	X射线光电子能谱中峰的种类 .....	258
9.2.5	X射线光电子谱仪的功用 .....	262
9.2.6	XPS的应用举例 .....	264
9.2.7	XPS的发展趋势 .....	267

---

9.3 扫描隧道电镜(STM) .....	268
9.3.1 STM 的基本原理 .....	268
9.3.2 STM 的工作模式 .....	269
9.3.3 STM 的特点 .....	269
9.3.4 STM 的应用举例 .....	270
9.4 低能电子衍射(LEED) .....	272
9.4.1 低能电子衍射的基本原理 .....	273
9.4.2 低能电子衍射仪的结构与花样特征 .....	274
9.4.3 低能电子衍射的应用举例 .....	274
本章小结 .....	276
思考题 .....	278
<b>第 10 章 热分析技术</b> .....	<b>279</b>
10.1 热分析技术的发展史 .....	279
10.2 热分析方法 .....	279
10.2.1 热重分析法 .....	280
10.2.2 差热分析法 .....	281
10.2.3 差示扫描量热法 .....	285
10.3 热分析测量的影响因素 .....	287
10.3.1 实验条件 .....	287
10.3.2 试样特性 .....	288
10.4 热分析的应用 .....	289
10.4.1 块体金属玻璃 .....	289
10.4.2 硅酸盐 .....	292
10.4.3 陶瓷反应合成 .....	293
10.4.4 内生型复合材料 .....	294
10.4.5 含能材料 .....	295
10.4.6 反应活化能的计算 .....	296
10.5 热分析技术的新发展 .....	299
10.5.1 联用技术 .....	299
10.5.2 温度调制式差示扫描量热技术 .....	300
10.5.3 动态热机械分析技术 .....	301
本章小结 .....	302
思考题 .....	302
<b>第 11 章 光谱分析技术</b> .....	<b>304</b>
11.1 原子发射光谱 .....	304
11.1.1 基本原理 .....	304

11.1.2	仪器	305
11.1.3	分析方法	307
11.1.4	应用	309
11.2	原子吸收光谱	309
11.2.1	基本原理	309
11.2.2	仪器	309
11.2.3	干扰与去除	310
11.2.4	分析方法	310
11.2.5	应用	311
11.3	原子荧光光谱法	311
11.3.1	基本原理	311
11.3.2	仪器	312
11.3.3	原子荧光光谱法的优点	312
11.4	紫外—可见分光光度法	312
11.4.1	基本原理	312
11.4.2	基本概念	313
11.4.3	紫外—可见分光光度计	314
11.4.4	紫外—可见分光光度法的应用	315
11.5	红外光谱	316
11.5.1	基本原理	316
11.5.2	红外光谱仪	319
11.5.3	试样的处理和制备	319
11.5.4	红外光谱法的应用	320
11.6	激光拉曼光谱法	324
11.6.1	基本原理	324
11.6.2	拉曼光谱仪	326
11.6.3	激光拉曼光谱的应用	326
	本章小结	327
	思考题	328
附录 A 常用物理常数		329
附录 B 晶体的三类分法及其对称特征		329
附录 C 32 种点群对称元素示意图		330
附录 D 宏观对称元素及说明		331

---

附录 E 32 种点群的习惯符号、国际符号及圣佛利斯符号 .....	332
附录 F 质量吸收系数 $\mu_m$ .....	333
附录 G 原子散射因子 $f$ .....	334
附录 H 原子散射因子校正值 $\Delta f$ .....	335
附录 I 粉末法的多重因素 $P_{hkl}$ .....	336
附录 J 某些物质的特征温度 $\Theta$ .....	336
附录 K 德拜函数 $\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之值 .....	337
附录 L 应力测定常数 .....	337
附录 M 常见晶体的标准电子衍射花样 .....	338
参考文献 .....	344

# 第 1 章 晶体学基础

## 1.1 晶体及其基本性质

### 1.1.1 晶体的概念

晶体是指其内部的原子、分子、离子或其集团在三维空间呈周期性排列的固体。而这些周期性排列的原子、分子、离子或其集团是构成晶体结构的基本单元,称晶体的结构基元。如果将结构基元抽象成一个几何点,则可将晶体结构抽象成无数个在三维空间呈规则排列的点阵,该点阵又称空间点阵。图 1-1 即为一般晶体抽象而成的空间点阵。

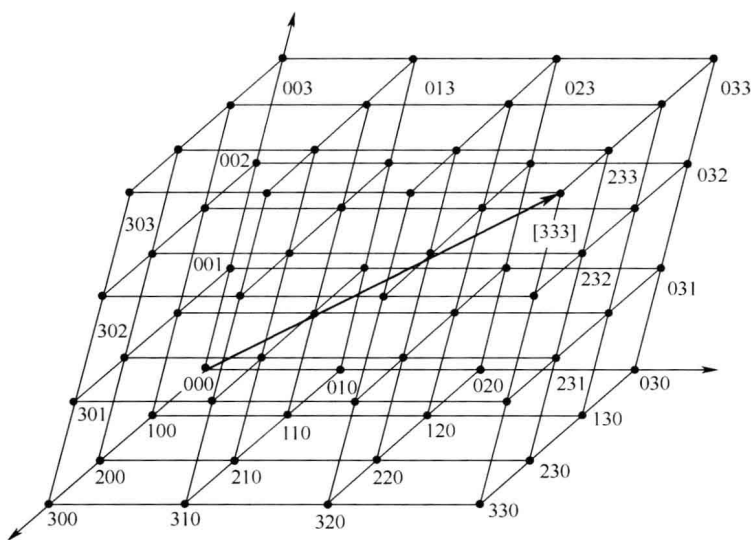


图 1-1 一般空间点阵

### 1.1.2 空间点阵的四要素

(1)阵点。即空间点阵中的阵点。它代表结构基元的位置,是晶体结构的相当点,就其本身而言,仅具有几何意义,不代表任何质点。空间点阵具有无穷多个阵点。

(2)阵列。即阵点在同一直线上的排列。任意两个阵点即可构成一个阵列,同一阵列上阵点间距相等,阵点间距为该方向上的最小周期,平行阵列上阵点间距必相等,不同方向上的阵点间距一般不相等。空间点阵具有无穷多个阵列。

(3)阵面。即阵点在同一平面上的分布。任意不在同一阵列上的三阵点即可构成一个阵面。单位阵面上的阵点数称面密度,相邻阵面间的垂直距离称面间距,平行阵面上的面密度和面间距均相等。空间点阵具有无穷多个阵面。



(4)阵胞。即在三维方向上由两两平行并且相等的三对阵面所构成的六面体。是空间点阵中的体积单元。空间点阵可以看成是这种平行六面体在三维方向上的无缝堆砌。

### 【注意】

(1)阵胞有多种选取方式,主要反映晶体结构的周期性。

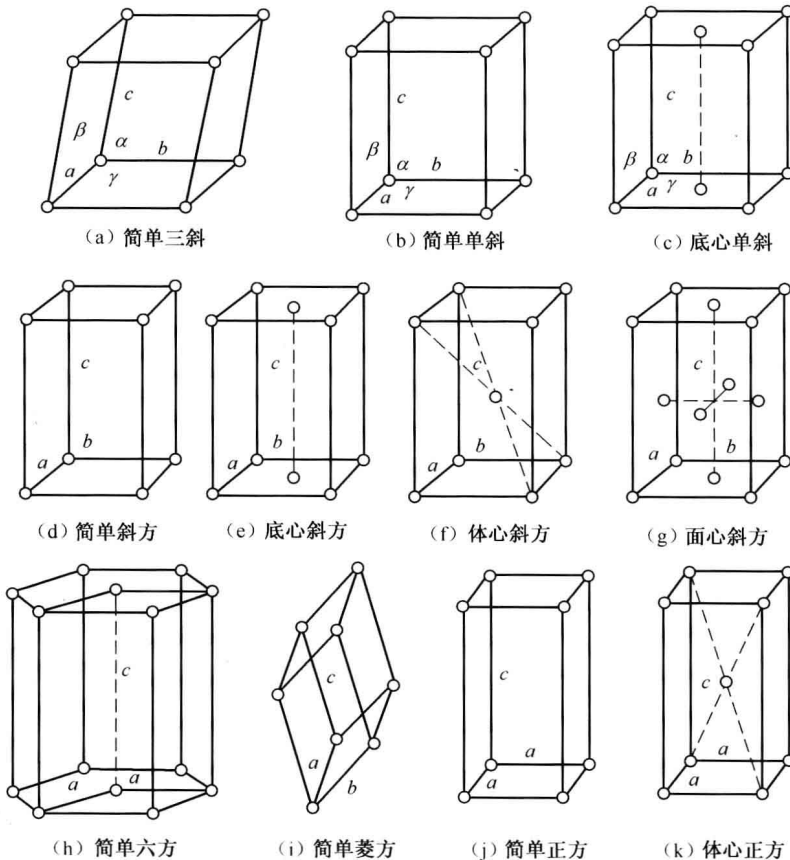
(2)当阵点仅在阵胞的顶角上,一个阵胞仅含一个阵点,代表一个基元时,该阵胞又称物理学原胞,原胞的体积最小,其三维基矢为  $a_1, a_2, a_3$ 。

## 1.1.3 布拉菲阵胞

为了同时反映晶体结构的周期性和对称性,通常按以下原则选取阵胞:

- (1)反映晶体的宏观对称性。
- (2)尽可能多的直角。
- (3)相等的棱边和夹角尽可能多。
- (4)满足上述条件下,阵胞体积尽可能最小。

按以上原则选取阵胞时,法国晶体学家布拉菲(A. Bravais)通过研究发现空间点阵的阵胞只有 14 种,此时阵点不仅可在阵胞的顶点,还可在阵胞的体内或面上,阵胞的体积也不一定为最小,可能是原胞体积的整数倍。布拉菲阵胞又称晶胞,或惯用胞,或结晶学原胞。图 1-2 为 14 种布拉菲阵胞,基矢设为  $a, b, c$ 。



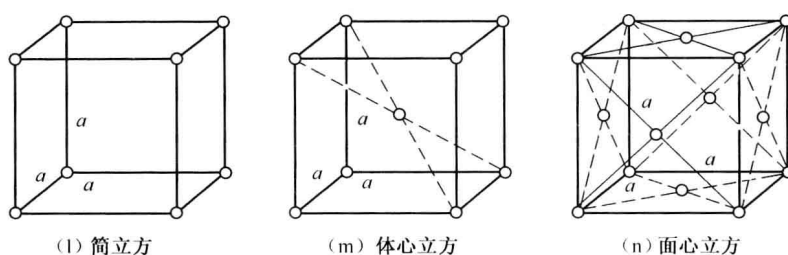


图 1-2 布拉菲点阵示意图

晶胞的形状与大小用相交于某一顶点的三个棱边上的点阵周期  $a, b, c$  以及它们之间的夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  来表征, 其中  $\alpha, \beta, \gamma$  分别为  $b$  与  $c, c$  与  $a, a$  与  $b$  的夹角。  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  称为晶格常数。

14 种布拉菲阵胞根据点阵参数的特点分为立方、正方、斜方、菱方、六方、单斜及三斜七大晶系。根据阵点在阵胞中的位置特点又将其分为简单(P)、底心(C)、体心(I)和面心(F)四大点阵类型。

(1) 简单型。阵点分布于六面体的八个顶点处。符号为 P。

(2) 底心型。阵点除了分布于六面体的八个顶点外, 在六面体的底心或对面中心处仍分布有阵点。符号为 C。

(3) 体心型。阵点除了分布于六面体的八个顶点外, 在六面体的体心处还有一个阵点, 符号为 I。

(4) 面心型。阵点除了分布于六面体的八个顶点外, 在六面体的六个面心处还各有一个阵点, 符号为 F。

晶系及点阵类型见表 1-1。

表 1-1 晶系及点阵类型

晶系	点阵参数	布拉菲点阵	点阵符号	阵胞内基元数	阵点坐标
立方晶系	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单立方	P	1	000
		体心立方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		面心立方	F	4	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
正方晶系	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正方	P	1	000
		体心正方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
斜方晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单斜方	P	1	000
		体心斜方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		底心斜方	C	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
		面心斜方	F	4	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$