



中国科学院研究生院教材

Textbooks of Graduate University of Chinese Academy of Sciences

现代无机材料 组成与结构表征

■ 本书编写组

**Chemical and Structural
Characterization for Advanced
Inorganic Materials**



高等教育出版社

Higher Education Press



中国科学院研究生院教材

Textbooks of Graduate University of Chinese Academy of Sciences

现代无机材料 组成与结构表征

■ 本书编写组

Chemical and Structural Characterization for Advanced Inorganic Materials

■ 参加本书编写人员(按姓氏笔画排列)

王佩玲 李香庭 陆昌伟

陈天裕 陈刚 卓尚军

陶光仪 顾辉 虞玲



高等教育出版社
Higher Education Press

内容简介

本书是以中国科学院上海硅酸盐研究所使用多年的研究生教材为基础编写的。全书共有八章,内容包括:原子吸收及发射光谱分析、X射线荧光光谱分析、辉光放电质谱分析、热分析、X射线衍射分析、透射电子显微分析、扫描俄歇电子能谱分析以及电子探针、扫描电镜显微分析等。书中系统地介绍了常用大型仪器的特点、结构、原理、分析方法的理论基础、最新实验技术及在材料研究中的应用。作者将数十年对先进陶瓷材料的研究结果和分析经验以应用实例的方式介绍给读者,具有较强的参考价值。

本书可供材料及相关学科的研究生、大学本科生及广大的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代无机材料组成与结构表征 / 本书编写组.
—北京: 高等教育出版社, 2006. 12
ISBN 7-04-019946-7

I. 现... II. 本... III. ①无机材料—组成 ②无机材料—结构 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 123032 号

策划编辑 刘剑波 责任编辑 刘剑波 封面设计 王凌波 责任绘图 朱 静
版式设计 范晓红 责任校对 胡晓琪 责任印制 韩 刚

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京中科印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 33
字 数 630 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2006 年 12 月第 1 版
印 次 2006 年 12 月第 1 次印刷
定 价 62.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 19946-00

中国科学院研究生院教材编审委员会

主 任：白春礼

顾 问：余翔林

副主任：马石庄（常务） 刘志鹏 韩兴国 苏 刚

委 员（按姓氏笔画排列）：

石耀霖 刘嘉麒 杨 乐 李伯聪 李 佩 李家春
吴 向 汪尔康 汪寿阳 张文芝 张增顺 徐至展
黄荣辉 黄 钧 阎保平 彭家贵 裴 钢 谭铁牛

化学学科编审组

主 编：汪尔康

副主编：黄明宝

委 员：计国桢 刘春艳 刘 朗 李 嫒 张玉奎 张淑贞

杨院士 施剑林 姚建年

总 序

在中国科学院研究生院和高等教育出版社的共同努力下，凝聚着中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血和汗水的中国科学院研究生院教材面世了。这套教材的出版，将对丰富我院研究生教育资源、提高研究生教育质量、培养更多高素质的科技人才起到积极的推动作用。

作为科技国家队，中国科学院肩负着面向国家战略需求，面向世界科学前沿，为国家作出基础性、战略性和前瞻性的重大科技创新贡献和培养高级科技人才的使命。中国科学院研究生教育是我国高等教育的重要组成部分，在新的历史时期，中国科学院研究生教育不仅要为我院知识创新工程提供人力资源保障，还担负着落实科教兴国战略和人才强国战略，为创新型国家建设培养一大批高素质人才的重要使命。

集成中国科学院的教学资源、科技资源和智力资源，中国科学院研究生院坚持教育与科研紧密结合的“两段式”培养模式，在突出科学教育和创新能力培养的同时，重视全面素质教育，倡导文理交融、理工结合，培养的研究生具有宽厚扎实的基础知识、敏锐的科学探索意识、活跃的思维和唯实、求真、协力、创新的良好素质。

研究生教材建设是研究生教育中重要的基础性工作。由一批活跃在科学前沿，同时又具有丰富教学经验的科学家编写的中国科

学院研究生院教材,适合在校研究生学习使用,也可作为高校教师和专业研究人员的参考书。这套研究生教材内容力求科学性、系统性、基础性和前沿性的统一,使学习者不仅能获得比较系统的科学基础知识,也能体会蕴于其中的科学精神、科学思想、科学方法,为进入科学研究的学术殿堂奠定良好的基础;优秀教材不但是体现教学内容和教学方法的知识载体、开展教学的基本条件和手段,也是深化教学改革、提高教育质量、促进科学教育与人文教育结合的重要保证。

“十年树木,百年树人”。我相信,经过若干年的努力,中国科学院研究生院一定能建设起多学科、多类型、多品种、多层次配套的研究生教材体系,为我国研究生教育百花园增添一枝新的奇葩,为我国高级科技人才的培养作出新的贡献。

中国科学院 常务副院长
中国科学院研究生院 院长
中国科学院 院士

二〇〇六年二月二十八日

序

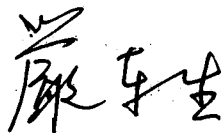
生命科学、信息科学、材料科学和环境科学被认为是将对 21 世纪产生重大影响的四个科学领域,尤其是当前人类文明的发展面临前所未有的挑战,如能源问题、资源短缺问题、环境保护和人类健康问题等,这些问题的解决,很大程度上将依赖于新材料的发展。无机非金属材料作为材料科学的重要领域,应用非常广泛,特别是在极端条件下一些无机非金属材料表现出卓越性能,所以人们对无机非金属材料表现出前所未有的关注。毫无疑问,我国要在 21 世纪实施“可持续发展”和“科教兴国”战略,材料科学必须而且必然要做出重要贡献。

先进材料的研究和发展离不开材料的性能测试与表征,特别是利用现代科学技术和现代分析仪器进行检测和表征。例如,纳米材料是当前材料科学的热点领域之一,而纳米材料需要在纳米尺度内研究和表征其特性,所以必须使用检测分辨力达到纳米水平的先进分析仪器设备。在无机材料研究领域,可以采用的检测和表征设备很多,我国现有的这些设备很多是从国外引进的,价格昂贵,所以必须使用好这些仪器设备,为我国的材料科学研究和发展服务。

经过 40 多年的工作,中国科学院上海硅酸盐研究所已成为一个以基础性研究为先导,以高技术创新和应用发展研究为主体的无机非金属材料综合性研究机构。建所以来,研究所高

度重视无机材料检测技术的研究、开发和应用。建所之初,即成立了化学分析室、结构分析室,建立了无机元素定性、定量分析技术,是国内首批建立的无机非金属材料分析测试技术研究机构之一。1997年组建了中国科学院上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心,主要从事各种材料(特别是无机材料)的检测与表征,以及有关的理论和应用研究工作,并开展检测服务,同时为所内材料专业的博士研究生开设“现代无机材料组成与结构表征”课程。

《现代无机材料组成与结构表征》一书原是中国科学院上海硅酸盐研究所在研究生教育中使用的研究生教材,由该所无机材料分析测试中心组织具有深厚理论基础且经验丰富的研究及检测人员编写。书中不仅系统地介绍了材料检测中常用大型仪器的特点、结构、原理、分析方法的理论基础、最新实验技术及在材料研究中的应用,而且作者还结合自己长期从事无机非金属材料检测的经验及相关的研究成果,以应用实例的形式介绍给读者,使读者可以从中了解材料检测与表征的方法和相关仪器设备的进展,以及在材料研究中的应用等。相信该书的出版能为我国的材料科学发展和研究生教育做出相应贡献。



2006年10月

前 言

本书中的现代无机材料主要指先进无机非金属材料。这些材料具有特殊的力学、光学、电学、磁学等性能,是现代科学技术发展不可缺少的材料。它们的制备工艺、结构等都比较复杂,必须采用现代科学技术和现代分析仪器进行制备和表征。材料的性能测试与表征是材料研究的核心问题,本书所论述的分析测试及表征方法,均为材料研究及表征的常用方法,对先进陶瓷材料的表征起到了重要的作用。

本书原是中国科学院上海硅酸盐研究所“现代无机材料组成与结构表征”课程的研究生教材,该课程是新生的必修课。这门课程已开课 10 余年,所讲授的内容对研究生所承担的材料研究课题的完成、论文的撰写及文章发表都起了重要作用。众所周知,材料的各种性能都与材料的成分、晶体结构及显微结构等特征密切相关,因此,通过材料的成分分析、晶体结构及显微结构分析、价态分析及热性能分析和研究,可以发现并研究材料配方、工艺、结构与材料性能的内在关系,对材料改性、新材料研制及开发等工作,都发挥了重要作用。

本书系统地介绍了常用大型仪器的特点、结构、原理、分析方法的理论基础、最新实验技术及在材料研究中的应用。所介绍的仪器大部分是目前较新型号的现代分析仪器,也是中科院上海硅酸盐研究所近年来更新的仪器。作者将数十年对先进

无机材料的研究成果、分析经验及应用实例介绍给读者。读者不但可以了解材料测试与表征的方法和相关仪器的进展以及在材料研究中的应用,而且可以了解哪些信息是现代无机材料表征所必需的,有何局限性等。书中所涉及的材料包括人工晶体、结构陶瓷、功能陶瓷、生物陶瓷、纳米材料、玻璃、涂层等,不管是初学者还是材料检测与表征专家都会从中得到启发。

本书根据检测与表征方法的不同共分八章。仪器的发展使得成分分析和结构分析方法没有明显界限,所以本书只能大致按成分分析和结构分析的顺序编排,特别是第4章的热分析,既包括了部分成分分析和结构分析的内容,又有热性能检测的内容。本书各章的具体内容和作者分别是:第1章,原子吸收及发射光谱分析(陈天裕);第2章,X射线荧光光谱分析(陶光仪、卓尚军);第3章,辉光放电质谱分析(陈刚);第4章,热分析(陆昌伟);第5章,X射线衍射分析(王佩玲);第6章,透射电子显微分析(顾辉);第7章,扫描俄歇电子能谱分析(虞玲);第8章,电子探针、扫描电镜显微分析(李香庭)。

本书可作为材料学专业的研究生教材,也可供化学、物理等专业研究生、大学本科生、教师及广大的科技人员参考。书中如有错误和不妥之处,敬请读者指正。

上海硅酸盐研究所陈红光老师以及研究生处为本书的出版做了大量工作,盛成女士在文字处理和排版方面也付出了艰辛劳动。作者对他们表示衷心感谢。

编著者

2006年10月

目 录

第 1 章 原子吸收及发射光谱分析 1

§ 1.1 原子吸收光谱法(AAS)	(4)
§ 1.1.1 火焰原子吸收光谱法(FAAS)	(4)
§ 1.1.2 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)	(15)
§ 1.2 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)	(28)
§ 1.2.1 ICP-OES 仪器基本结构	(29)
§ 1.2.2 ICP-OES 的特点	(29)
§ 1.2.3 ICP 炬焰的形成	(30)
§ 1.2.4 ICP 的装置和炬焰结构	(31)
§ 1.2.5 ICP 激发机理	(32)
§ 1.2.6 ICP 光源的分析特性	(33)
§ 1.2.7 高频电源	(35)
§ 1.2.8 进样装置	(36)
§ 1.2.9 ICP 炬管	(37)
§ 1.2.10 ICP-OES 光学系统和检测系统	(38)
§ 1.2.11 ICP-OES 的干扰和干扰消除	(40)
§ 1.2.12 样品分析技术	(44)
§ 1.3 FAAS、GFAAS 和 ICP-OES 性能比较	(47)
参考文献	(50)

第 2 章 X 射线荧光光谱分析 52

§ 2.1 引言	(52)
§ 2.2 X 射线的物理学基础	(53)
§ 2.2.1 X 射线荧光的产生	(53)
§ 2.2.2 X 射线与物质的相互作用	(58)
§ 2.2.3 X 射线荧光的激发因子	(62)
§ 2.3 X 射线荧光光谱仪	(64)
§ 2.3.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪	(64)
§ 2.3.2 能量色散 X 射线荧光光谱仪	(84)
§ 2.3.3 全反射 X 射线荧光光谱仪(TXRF)	(93)

II 目 录

§ 2.4 定性和半定量分析	(99)
§ 2.4.1 概述	(99)
§ 2.4.2 定性分析	(100)
§ 2.4.3 半定量分析	(103)
§ 2.4.4 实际样品半定量分析结果举例	(109)
§ 2.5 定量分析	(111)
§ 2.5.1 XRF 的定量分析基础	(111)
§ 2.5.2 元素间的吸收-增强效应	(112)
§ 2.5.3 克服或校正元素间吸收-增强效应的 方法概述	(115)
§ 2.5.4 经验影响系数法	(118)
§ 2.5.5 基本参数法	(121)
§ 2.5.6 理论影响系数法	(123)
§ 2.5.7 小结	(126)
§ 2.6 样品制备	(126)
§ 2.6.1 概述	(126)
§ 2.6.2 固体样品的制备	(127)
§ 2.6.3 粉末样品及粉末压片的制备	(127)
§ 2.6.4 熔融样品的制备	(128)
§ 2.6.5 薄样的制备	(131)
§ 2.7 应用实例	(131)
§ 2.7.1 镍基、铁基和钴基合金的定量分析	(132)
§ 2.7.2 地质样品中多元素分析	(137)
§ 2.7.3 PZNT 晶体主量元素含量分析	(143)
参考文献	(143)

第 3 章 辉光放电质谱分析	146
----------------	-----

§ 3.1 引言	(146)
§ 3.2 辉光放电基本原理	(147)
§ 3.2.1 辉光放电	(147)
§ 3.2.2 辉光放电的溅射和电离	(148)
§ 3.2.3 辉光放电质谱	(151)
§ 3.3 仪器	(154)
§ 3.3.1 离子源	(156)
§ 3.3.2 质量分析器	(158)

§ 3.3.3 检测系统	(159)
§ 3.4 辉光放电质谱分析及其特点	(161)
§ 3.4.1 样品制备与预处理	(161)
§ 3.4.2 分析参数的选择与分析过程	(162)
§ 3.4.3 半定量和定量分析	(162)
§ 3.4.4 分析特点和性能比较	(166)
§ 3.5 应用	(170)
§ 3.5.1 金属及半导体材料分析	(170)
§ 3.5.2 非导体材料分析	(176)
§ 3.5.3 深度分析	(178)
参考文献	(181)

第 4 章 热分析 184

§ 4.1 热分析的定义	(184)
§ 4.2 热分析的物理基础	(184)
§ 4.2.1 基本概念和基本定律	(184)
§ 4.2.2 热力学基本定律	(185)
§ 4.3 物质受热过程中发生的变化	(187)
§ 4.3.1 热物理性质变化	(187)
§ 4.3.2 热量传递的一般规律	(189)
§ 4.4 热分析方法	(191)
§ 4.4.1 热重法	(191)
§ 4.4.2 差热分析法	(213)
§ 4.4.3 差示扫描量热法	(233)
参考文献	(246)

第 5 章 X 射线衍射分析 249

§ 5.1 X 射线在晶体中的衍射	(249)
§ 5.1.1 晶体的 X 射线衍射和布拉格定律	(249)
§ 5.1.2 衍射线的强度	(252)
§ 5.1.3 倒易点阵	(258)
§ 5.1.4 倒易点阵和晶体的衍射方向	(265)
§ 5.2 X 射线物相分析	(268)
§ 5.2.1 物相的定性分析	(268)

§ 5.2.2 物相的定量分析	(271)
§ 5.3 衍射图谱的指标化和晶胞参数的精确测定	(277)
§ 5.3.1 衍射图谱的指标化和晶胞参数精确测定的意义	(277)
§ 5.3.2 衍射数据指标化和晶胞参数精确测定的方法	(278)
§ 5.3.3 用标准样对比消除误差的方法	(279)
§ 5.3.4 未知相衍射线的指标化	(282)
§ 5.3.5 X 射线衍射线条的指标化和晶胞参数的精密测定(已知近似晶胞参数)	(283)
§ 5.3.6 晶胞中分子数的求算	(285)
§ 5.3.7 衍射数据指标化的可靠性评价	(286)
§ 5.4 Rietveld 方法及其在结构分析、定量相分析中的应用	(287)
§ 5.4.1 粉末衍射法结构解析的困难和全谱拟合结构精修思想(Rietveld 方法)的提出	(287)
§ 5.4.2 全谱拟合的理论要点	(289)
§ 5.4.3 利用 Rietveld 方法进行结构分析的实例	(293)
§ 5.4.4 利用 Rietveld 方法进行定量相分析的实例	(298)
参考文献	(304)
第 6 章 透射电子显微分析	306
§ 6.1 引言——电子显微学发展简介	(306)
§ 6.2 透射电子显微镜构成与功能	(307)
§ 6.2.1 电镜的主要部件和种类	(307)
§ 6.2.2 聚光系统与电镜模式的选择	(308)
§ 6.2.3 电子枪	(309)
§ 6.2.4 磁透镜	(311)
§ 6.2.5 球差、物镜光阑与点分辨率	(312)
§ 6.2.6 像散与高分辨像	(312)
§ 6.2.7 中间镜、物镜光阑和选区光阑	(313)
§ 6.3 电子衍射图	(315)
§ 6.3.1 单原子散射、非相干散射	(315)

§ 6.3.2	相干散射——衍射效应	(316)
§ 6.3.3	Ewald 球与电子衍射图	(316)
§ 6.3.4	主要晶体类型与典型电子衍射图	(318)
§ 6.3.5	多晶衍射环和晶格参数确定	(322)
§ 6.4	晶格缺陷的观察——衍射衬度成像	(323)
§ 6.4.1	双束条件与布洛赫(Bloch)波	(323)
§ 6.4.2	衍射矢量	(325)
§ 6.4.3	消光距离、等厚条纹和等倾轮廓	(326)
§ 6.4.4	层错的条纹衬度与类型识别	(328)
§ 6.4.5	位错消光与伯格矢量	(330)
§ 6.4.6	位错分解与部分位错	(332)
§ 6.4.7	弱束像与位错芯	(333)
§ 6.5	原子结构观察——高分辨像	(334)
§ 6.5.1	多束相位衬度	(334)
§ 6.5.2	晶格条纹像与 Moiré 条纹像	(336)
§ 6.5.3	衬度传递函数 Scherzer 聚焦	(337)
§ 6.5.4	高分辨晶格像的模拟计算	(339)
§ 6.5.5	像散与信息极限	(340)
§ 6.6	分析电子显微学 AEM 简介	(343)
§ 6.6.1	分析电镜的信号	(343)
§ 6.6.2	STEM 成像与探头	(344)
§ 6.6.3	Z 衬度像	(345)
§ 6.6.4	电子能量损失谱 EELS	(347)
§ 6.6.5	空间分辨率	(348)
§ 6.6.6	会聚束电子衍射 CBED	(348)
§ 6.7	薄样品 X 射线能谱分析 EDS	(350)
§ 6.7.1	特征 X 射线激发	(350)
§ 6.7.2	能谱与波谱	(352)
§ 6.7.3	k 因子与成分定量分析	(353)
参考文献		(355)

第 7 章 扫描俄歇电子能谱分析

356

§ 7.1	引言	(356)
§ 7.2	俄歇电子能谱分析的基本原理	(357)
§ 7.2.1	俄歇过程和俄歇电子	(357)

§ 7.2.2	俄歇过程的符号标识与过程的分类	(358)
§ 7.2.3	原子的终态能量和俄歇谱线	(359)
§ 7.2.4	俄歇电子的动能和经验计算公式	(360)
§ 7.2.5	俄歇电子动能峰的强度	(362)
§ 7.3	仪器的基本构造和功能	(364)
§ 7.3.1	电子枪和离子枪	(364)
§ 7.3.2	电子能量分析器和探测器	(365)
§ 7.3.3	超高真空(UHV)系统	(366)
§ 7.4	样品与样品制备	(367)
§ 7.4.1	样品的清洁、大小和其他要求	(367)
§ 7.4.2	样品制备方法	(367)
§ 7.5	俄歇电子能谱分析方法	(370)
§ 7.5.1	定性分析与半定量分析	(370)
§ 7.5.2	多点分析和俄歇电子分布分析	(373)
§ 7.5.3	元素沿样品深度方向分布的分析	(375)
§ 7.6	某些应用实例	(375)
§ 7.6.1	纳米粉体表面包裹层的分析	(376)
§ 7.6.2	某种结构陶瓷的定性和化学状态分析	(377)
§ 7.6.3	某种结构陶瓷的成分像	(379)
§ 7.6.4	某种 α -Sialon 陶瓷的半定量分析	(380)
§ 7.6.5	某些材料的元素随深度分布的分析	(382)
参考文献		(385)
第 8 章	电子探针、扫描电镜显微分析	386
§ 8.1	引言	(386)
§ 8.1.1	概述	(386)
§ 8.1.2	电子与固体试样的交互作用	(387)
§ 8.2	电子探针显微分析	(395)
§ 8.2.1	电子探针的发展	(395)
§ 8.2.2	电子探针显微分析的特点	(397)
§ 8.2.3	电子探针分析的基本原理	(398)
§ 8.2.4	仪器构造	(399)
§ 8.2.5	试样要求及试样制备方法	(408)
§ 8.2.6	分析方法	(419)
§ 8.2.7	定性和定量分析方法	(423)

§ 8.2.8 实验条件的选择	(437)
§ 8.2.9 数据分析	(446)
§ 8.3 扫描电子显微镜	(449)
§ 8.3.1 SEM 的主要特点	(450)
§ 8.3.2 SEM 的仪器构造及成像原理	(452)
§ 8.3.3 场发射 SEM 及低真空 SEM	(453)
§ 8.3.4 SEM 工作条件与图像质量的关系	(457)
§ 8.4 电子探针、扫描电镜在材料研究中的应用	(459)
§ 8.4.1 陶瓷自然表面及抛光面显微结构	(459)
§ 8.4.2 断口分析	(462)
§ 8.4.3 双重结构的特征	(464)
§ 8.4.4 粉体形貌	(466)
§ 8.4.5 生长台阶与晶面消失	(469)
§ 8.4.6 纤维增强复合材料及金属-陶瓷复合 材料	(470)
§ 8.4.7 耐火材料的显微结构	(472)
§ 8.4.8 纳米材料、介孔材料形貌特征	(473)
§ 8.4.9 成分定性和定量分析	(476)
§ 8.4.10 扩散和离子交换研究	(478)
§ 8.4.11 状态分析	(480)
§ 8.4.12 玻璃的显微结构	(484)
§ 8.4.13 高温超导体的显微结构	(486)
§ 8.4.14 相图测定	(488)
§ 8.4.15 微区结构分析	(488)
§ 8.4.16 考古	(489)
§ 8.4.17 失效分析	(489)
§ 8.4.18 图像分析与图像处理	(490)
§ 8.4.19 固体中的离子迁移研究	(490)
参考文献	(495)