

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列图书

材料研究方法

Materials Research Methods

● 黄新民 等编著

非·外借



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列图书

材料研究方法

Materials Research Methods

● 黄新民 等编著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书主要介绍材料分析研究的新方法,包括典型透射电子显微镜,扫描电子显微镜,扫描探针显微镜,X射线衍射分析技术,X射线光电子能谱原理与应用,X射线荧光光谱分析,等离子体发射光谱,红外吸收光谱法和激光拉曼光谱法。

本书是材料科学与工程学科必备的研究和测试类图书,也是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,2017.11

ISBN 978 - 7 - 5603 - 6724 - 8

I. ①材… II. ①黄… III. ①材料科学-研究方法
IV. ①TB3 - 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 125443 号

策划编辑 杨 桦 张秀华

责任编辑 张秀华

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 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×960mm 1/16 印张 23.5 字数 400 千字

版 次 2017 年 11 月第 1 版 2017 年 11 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5603 - 6724 - 8

定 价 68.00 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、生产和使用新材料都是必须的。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。

本书主要介绍近年发展起来的,比较现代的和常用的分析测试方法,主要包括三个部分。第一部分是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 章由黄新民撰写,第 2 章和第 5 章由解挺撰写,第 3 章由黄新民、吴玉程撰写,第 4 章由袁晓敏撰写,第 6 章由黄新民、吴国胜撰写,第 7 章和第 8 章由谢跃勤、刘少民撰写,第 9 章由吴晓静撰写。全书由黄新民统稿定稿。

由于编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,如蒙指正,不胜感谢。

编 者

2016 年 9 月

目 录

第 1 章 透射电子显微镜	1
1.1 分析型透射电子显微镜	1
1.1.1 AEM 的结构与功能	1
1.1.2 AEM 的成像方式	2
1.1.3 AEM 的成分分析	4
1.2 透射电子显微镜样品制备	8
1.2.1 复型样品的制备	9
1.2.2 粉末样品的制备	12
1.2.3 大块材料上制备薄膜样品	12
1.2.4 大块表层材料的薄膜层样品制备	16
1.2.5 大块脆性材料的薄膜层样品制备	17
1.2.6 超薄切片制备透射电镜样品	17
参考文献	19
第 2 章 扫描电子显微镜	20
2.1 扫描电子显微镜的结构和工作原理	21
2.1.1 扫描电子显微镜的结构	21
2.1.2 扫描电子显微镜的工作原理	24
2.1.3 扫描电子显微镜的主要性能	24
2.1.4 扫描电子显微镜的样品制备	28
2.2 场发射扫描电子显微镜	28
2.2.1 场发射电子枪	29
2.2.2 场发射扫描电子显微镜的特点	31
2.2.3 场发射扫描电子显微镜的应用	31
2.3 低真空扫描电子显微镜	32
2.3.1 低真空扫描电镜(环境扫描电镜)的工作原理	32
2.3.2 低真空扫描电镜的主要特征与应用	33

2.4	低电压扫描电子显微镜	34
2.4.1	低电压扫描电子显微镜的特点	34
2.4.2	低电压扫描电子显微镜的应用	36
2.5	电子背散射衍射技术	37
2.5.1	电子背散射衍射的工作原理	38
2.5.2	电子背散射衍射技术的应用	40
2.5.3	EBSD 与其他衍射技术的比较	44
2.5.4	EBSD 技术的特点	44
	参考文献	45
第3章 扫描探针显微镜		46
3.1	扫描隧道显微镜	46
3.1.1	扫描隧道显微镜的工作原理	47
3.1.2	扫描隧道显微镜的工作模式	49
3.1.3	扫描隧道显微镜的特点与应用	52
3.2	原子力显微镜	54
3.2.1	原子力显微镜的结构与工作原理	54
3.2.2	原子力显微镜的工作模式	59
3.2.3	原子力显微镜的应用	62
3.3	磁力显微镜	67
3.3.1	磁力显微镜的结构与工作原理	67
3.3.2	磁力显微镜的应用	69
3.4	电化学原子力显微镜	71
3.4.1	电化学原子力显微镜的结构	71
3.4.2	电化学原子力显微镜的应用	72
	参考文献	74
第4章 X射线衍射分析技术		75
4.1	X射线的物理学基础	75
4.1.1	X射线的本质	75
4.1.2	X射线的产生	76
4.1.3	X射线谱	78
4.1.4	X射线的性质	80

4.2	X射线的衍射原理	83
4.2.1	晶体结构	84
4.2.2	晶体学表示方法:晶体学指数	86
4.2.3	X射线的衍射	89
4.3	X射线衍射仪的结构与工作原理	93
4.3.1	多晶体X射线研究方法	93
4.3.2	X射线衍射仪	94
4.4	X射线衍射仪的发展	97
4.4.1	测角仪	97
4.4.2	探测器	98
4.5	定性物相分析	99
4.5.1	基本原理	99
4.5.2	索引	100
4.5.3	物相定性分析方法和表示方法	102
	参考文献	106
第5章	X射线光电子能谱原理与应用	107
5.1	X射线光电子能谱仪结构与工作原理	107
5.1.1	X射线光电子能谱仪结构	107
5.1.2	XPS的基本原理	109
5.2	X射线光电子能谱分析特点与应用	113
5.2.1	X射线光电子能谱分析特点	113
5.2.2	X射线光电子能谱的应用	114
5.3	X射线光电子能谱图分析	121
5.3.1	谱图特征	121
5.3.2	谱图分析	123
5.4	X射线光电子能谱与电子探针及其他能谱的比较	129
	参考文献	130
第6章	X射线荧光光谱分析	132
6.1	X射线荧光光谱基本原理	132
6.1.1	波长色散型X射线荧光光谱仪的结构与工作原理	133

6.1.2	能量色散 X 射线荧光光谱仪	137
6.2	X 射线荧光光谱定性和定量分析	140
6.2.1	X 射线荧光光谱定性分析和半定量分析	140
6.2.2	X 射线荧光光谱定量分析	143
6.2.3	X 射线荧光仪器分析误差的来源	145
6.3	X 射线荧光光谱分析的样品制备	147
6.3.1	固体样品的制备方法	148
6.3.2	液体样品的制备方法	153
6.3.3	制备微量和痕量元素分析的样品	154
6.4	X 射线荧光光谱的应用领域	156
	参考文献	158
第 7 章 等离子体发射光谱		159
7.1	引言	159
7.1.1	等离子体	159
7.1.2	等离子体发射光谱分析	160
7.1.3	等离子体发射光谱的特点	161
7.2	ICP 光源物理化学特性	161
7.2.1	电感耦合等离子体的形成	162
7.2.2	ICP 的物理特性	164
7.3	ICP 光谱仪	173
7.3.1	高频发生器	173
7.3.2	进样装置	178
7.3.3	分光装置	181
7.3.4	测光装置	185
7.3.5	光电光谱仪简介	189
7.4	光谱分析原理	192
7.4.1	原子发射光谱的产生	192
7.4.2	定量分析原理	196
7.4.3	光谱分析条件	202
7.4.4	基体干扰效应及其校正	205
7.5	ICP 光谱的应用与进展	213
7.5.1	ICP 光谱的应用	213

7.5.2	ICP-AES 的进展	214
	参考文献	215
第 8 章	红外吸收光谱法	217
8.1	引言	217
8.1.1	红外光区的划分	217
8.1.2	红外光谱的表示方法	217
8.1.3	红外光谱法的特点和应用	218
8.2	基本原理	219
8.2.1	红外光谱的产生	219
8.2.2	分子振动的形式	220
8.2.3	影响红外吸收峰强度的因素	224
8.3	基团频率与特征吸收峰	224
8.3.1	官能团区和指纹区	225
8.3.2	主要基团的特征吸收峰	226
8.3.3	影响基团频率的因素	228
8.4	红外吸收光谱解析	231
8.4.1	红外吸收光谱中的重要区段	231
8.4.2	红外吸收光谱的解析	256
8.5	红外光谱仪的结构与工作原理	265
8.5.1	色散型红外吸收光谱仪	265
8.5.2	傅里叶变换红外吸收光谱仪(FT-IR)	268
8.6	试样的制备	269
8.6.1	红外光谱法对试样的要求	269
8.6.2	制备方法	270
8.7	红外光谱法的分析与应用	272
8.7.1	分析步骤	272
8.7.2	定性分析	273
8.7.3	定量分析	274
8.7.4	在有机分析方面的应用	278
8.7.5	在无机分析方面的应用	280
8.7.6	在高分子方面的应用	281
	参考文献	283

第9章 激光拉曼光谱法	284
9.1 引言	284
9.2 拉曼光谱基本原理	285
9.2.1 拉曼散射	285
9.2.2 红外光谱与拉曼光谱的关系	287
9.2.3 偏振度的测定	293
9.3 仪器和装置	296
9.3.1 光源	297
9.3.2 试样装量和缝前透射系统	304
9.3.3 单色器	305
9.3.4 检测器	305
9.3.5 制备技术及放置方式	305
9.4 激光拉曼光谱法的应用	307
9.4.1 有机物结构分析	307
9.4.2 高聚物的分析	310
9.4.3 无机体系的研究	311
9.4.4 生物高分子方面的研究	313
9.4.5 拉曼光谱在高分子材料中的应用	314
9.4.6 定量分析	319
参考文献	320
附录	321
附录1 立方系晶面间夹角	321
附录2 立方与六方晶体可能出现的反射	325
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	331
附录5 常见晶体结构倒易点阵平面基本数据表	340
附录6 常见晶体的标准电子衍射花样	352
名词索引	361

第 1 章 透射电子显微镜

随着科学技术的发展,透射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 分析型透射电子显微镜

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)的发展趋势是追求高分辨率与多功能集成。所谓分析型透射电子显微镜(Analytical Transmission Electron Microscopy, AEM)就是将晶体结构分析、形貌分析、成分分析等多种功能集成在一起,实现对观察分析微区的原位分析,这种原位分析功能是其其他分析仪器所不具备的。

1.1.1 AEM 的结构与功能

AEM 的组成结构如图 1.1 所示。AEM 的多种功能是在 TEM 的基础上增加附件实现的。常见的扩展功能的附件有:

扫描附件(SEM)是在样品上方安装二次电子(背散射电子)探测器,接收二次电子(背散射电子)调制成像实现对样品表面形貌的观察。

能谱仪(EDS)是以安装在样品上方的锂漂移硅探头接收样品中被激发出的特征 X 射线,实现样品成分分析。

透射扫描成像(STEM)装置是在样品下表面接收透射扫描电子成像,分析样品内部组织形貌。

电子能量损失谱(EELS)装置是在电镜下部(成像部位),其作用是接收经过样

品损失后的一定能量的电子,根据损失的特征能量分析微区成分及元素价态等。

能量过滤器(FEG)是在样品与成像位置中间安装 Ω 形能量过滤器,以损失了特征能量的电子成像。

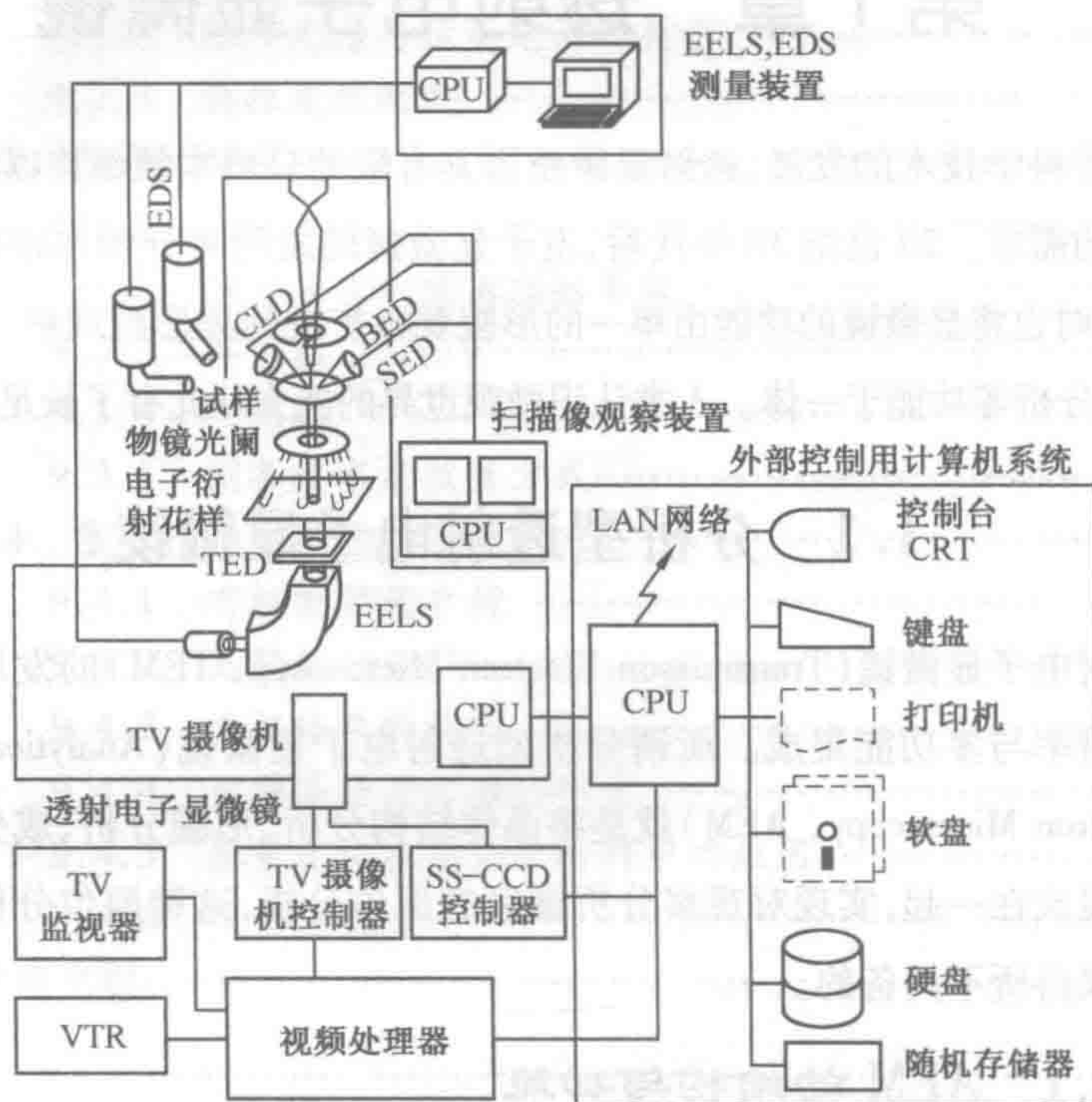


图 1.1 AEM 的组成结构图

另外,AEM 还能通过样品台的设计,实现对样品的连续加热、冷却与拉伸,扩展 TEM 的动态研究。通常加热台温度可达 $800 \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$,实现对样品材料在加热状态下及相变过程中组织成分的分析。冷却台一般是注入液态 N_2 进行降温,冷却温度通过冷质传递到样品,因此冷却温度在 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。拉伸台可以对样品进行拉伸过程中裂纹起源及扩展路径的观察分析。

1.1.2 AEM 的成像方式

在分析型透射电子显微镜中有多种成像方式,通过这些不同的成像方式可

以从不同角度去观察分析材料的组织形貌。

(1) TEM 像。TEM 像显示的是样品晶体组织与缺陷形貌。

(2) SEM 像。AEM 中的 SEM 装置是一台扫描电镜,获得的是一幅二次电子图像,给出的是样品表面组织形貌。虽然两者同为 SEM,但 AEM 中的 SEM 附件与 SEM 还是有一定的区别。首先是加速电压不同,AEM 中电压在 35 ~ 200 kV(以 H-800 电镜为例),而常见 SEM 中的加速电压小于等于 30 kV,高电压下图像分辨率更高。其次,AEM 中的样品是透射电镜的薄样品或小样品,所以对材料导电性能要求较低。由于薄样品或小样品表面电荷累积程度低,所以导电性能不好的样品,可以在 AEM 中观察,而在 SEM 中的大样品则必须喷镀导电层才能进行观察。

(3) STEM 像。这种成像方式是以聚焦电子束来扫描样品,在样品下方接收透过样品的扫描电子成像。STEM 像衬度与 TEM 像衬度原理相同,但是 STEM 成像不存在色差,所以在样品较厚的区域,TEM 成像很差或不能成像时,STEM 仍然可以成一幅清晰度满意的像。STEM 像在同等条件下比 TEM 像的分辨率低。STEM 也可以通过接收大散射角的电子成暗场像(DSTEM)。

(4) 成分像。这是以某一特征能量的电子束成像,对应于 SEM 或 STEM 图像,在含有该特征能量元素的区域显示亮点。这是 EDS 分析方法中的一种,即元素分布面扫描。

(5) 能量过滤图像。这种方法成像是通过能量过滤器将弹性散射、非弹性散射的各种能量损失的电子区分开,有选择地接受特征能量损失的电子成像。能量过滤像分为零损失像、Z-衬度像、元素分布像。

零损失像是过滤掉非弹性散射电子成像,可以有效地提高图像的衬度与分辨率。

Z-衬度像是原子弹性散射截面与弹性散射截面的比值像,Z-衬度像强度正比于原子序数 Z ,常用于显示单个原子位置。

仅接收损失了特定能量的电子成像,从而显示该特征能量损失的原子在样品中的位置,给出含有该元素的物相形貌,就是元素分布像,如图 1.2 所示。能

量过滤像通过 C-K 边能量和 N-K 边能量能很好地显示样品中 SiC 和 SiN 相的形态与分布。其作用虽与 EDS 像相同,但像的清晰度、完整性、立体感是 EDS 像无法比拟的。由于 EDS 与 EELS 分析元素的范围、灵敏度等的不同,两者可以互补不足。



(a) 零损失像

(b) C-K

(c) N-K(0.1 nm)

图 1.2 SiN-SiC 的能量过滤像

1.1.3 AEM 的成分分析

AEM 的成分分析是由两个附件实现的,一个是 EDS,一个是 EELS。

1. EDS

EDS 是探测电子束激发样品产生的特征 X 射线进行成分分析,EDS 是以 Si(Li) 半导体探测器接收特征 X 射线的能量,根据特征 X 射线能量分析样品中含有什么元素? 这些元素含量是多少? EDS 的特点是效率高,几分钟就能分析一个样品,并能给出定量或半定量结果。但是 EDS 分析范围通常在 $Z:11 \sim 92$,分辨率大于 133 eV,定量精度不高。当 Si(Li) 探头的铍窗打开后,EDS 可分析 $Z:5 \sim 92$ 的元素,但对轻元素的分析精度较差。近年来 EDS 在分析软件方面有较大改进,使得 EDS 分析精度大大提高,使之成为 TEM 中最基本、最可靠、最重要的分析方法。

2. EELS

电子能量损失谱是 AEM 中另一种成分分析方法。以往人们认为 EELS 在轻元素分析上比 EDS 强,而定量分析效果不佳。近年来随探测器的改进和场发射电子枪的应用,分析精度有显著提高,所以 EELS 越来越广泛地作为 TEM

的附件应用于样品的深入分析。

透射电子显微镜的结构和光路图如图 1.3 所示。由图可见,透过样品的电子在电镜成像面下部,以扇形磁场进行色散,通过探测器接收展开线 EELS 谱图。最早接收装置是以底片记录 EELS 谱,到 20 世纪 20~70 年代,采用的是闪烁体和光电倍增管组合探测器,这是一种串行探测器。今天接收 EELS 的是由连

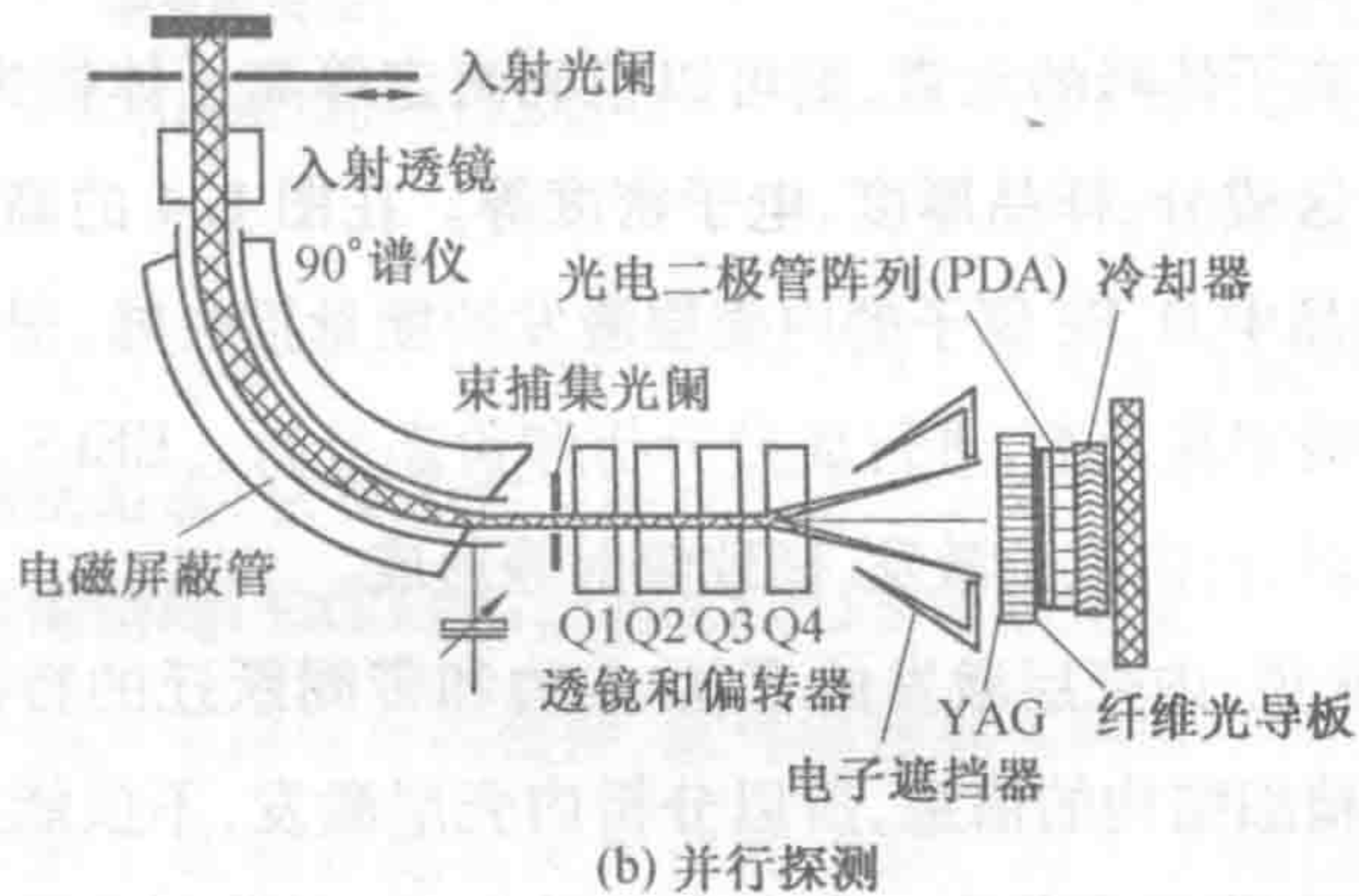
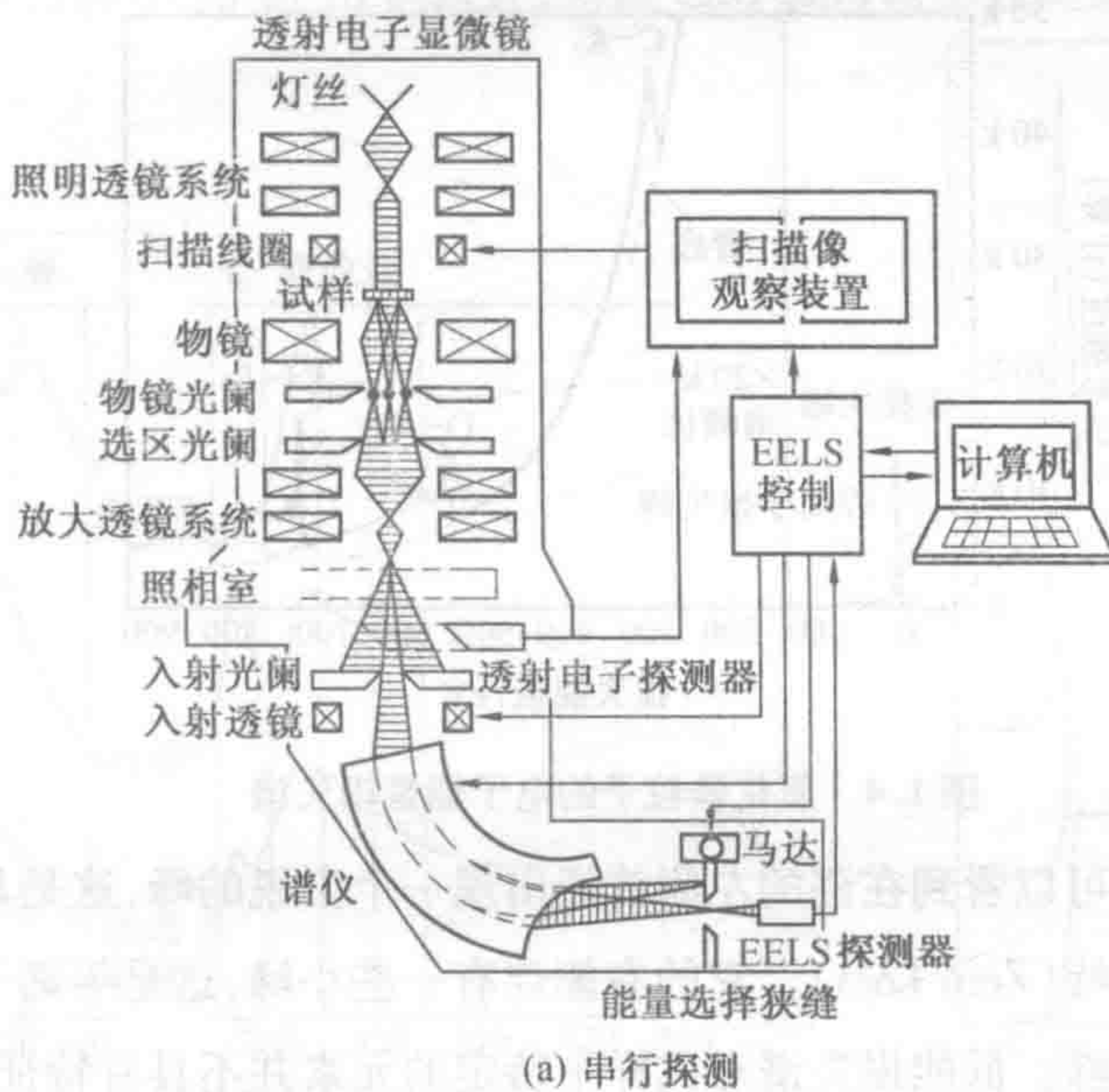


图 1.3 透射电子显微镜的结构和光路图

接钇榴石(YAG)晶体和纤维光导板的半导体并行探测器元件,以及光电二极管阵列(1 024 或2 048通道的)构成的探测器,与串行探测相比,效率提高了数倍。

电子束射到样品中与样品原子发生相互作用,产生了弹性散射与非弹性散射,将发生能量损失的非弹性散射电子接收起来,并按损失的能量展开就是EELS。图 1.4 是一个氧化铁粒子的电子能量损失谱。

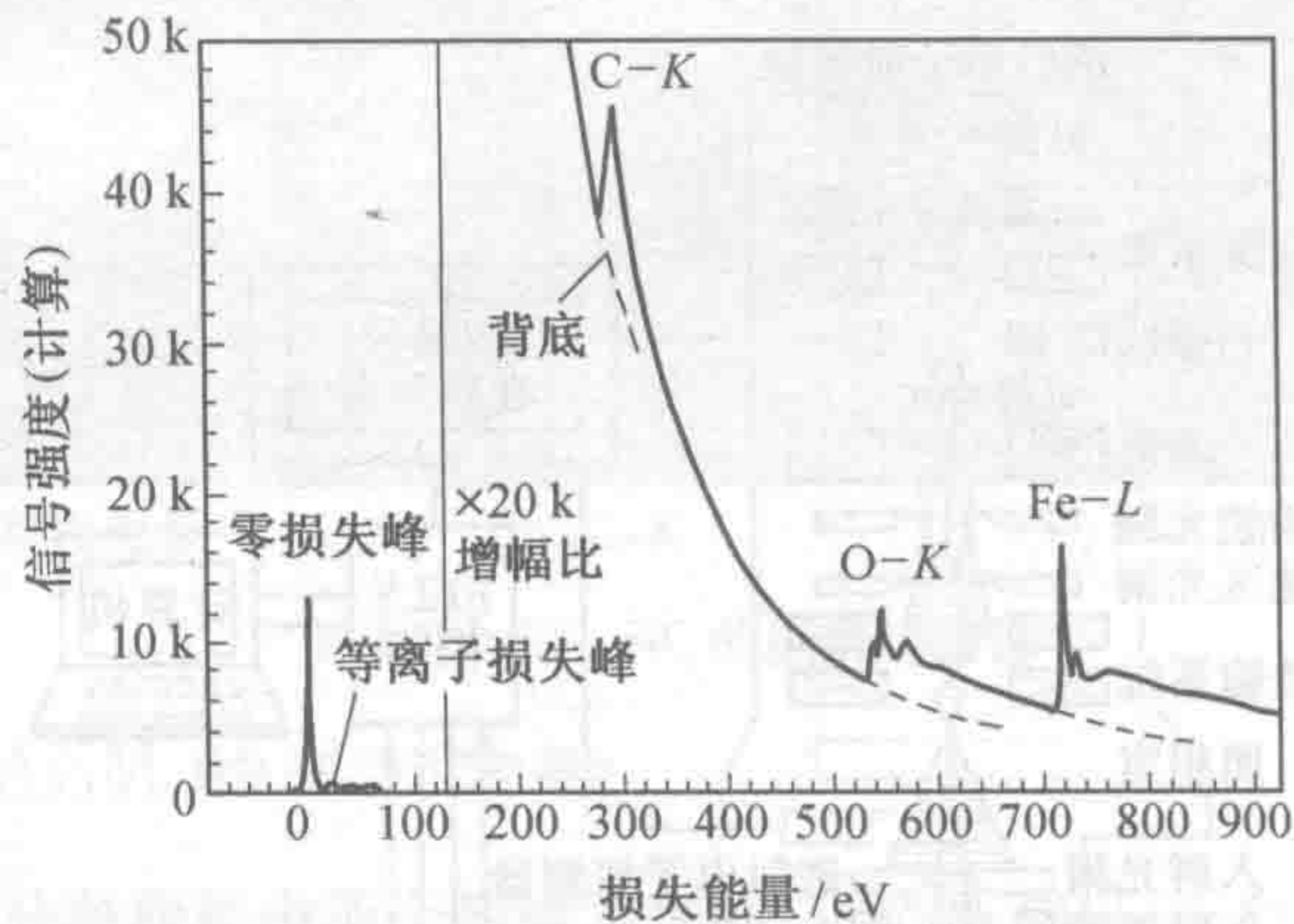


图 1.4 氧化铁粒子的电子能量损失谱

在图 1.4 中可以看到在谱的左侧首先出现一个尖锐的峰,这是具有入射电子能量的零损失峰(Zero Loss)。它的右侧伴有一些小峰,这是等离子体激发的电子能量损失的峰。低能损失谱对试样中特定的元素并不具有特征性,但对某些能给出尖锐等离子体峰的元素,则可以精确测定等离子体损失峰的能量,以分析样品中的微区成分、样品厚度、电子密度等。在图 1.4 的高能一侧是支持膜中 C 原子和样品中 O、Fe 原子的内壳层激发的能量损失峰,根据它的能量值和强度分布可以确定其元素,进行成分分析和价态分析。EELS 的背底则是晶格振动引起的散射、自由电子激发、韧致辐射等形成。

对于 EELS 来说,内壳层激发的 K 边、L 边和带间跃迁的特征能量损失含有更丰富的原子精细结构的信息,所以分析内壳层激发,不仅能给出样品所含元素,而且还可以获得元素价态。在电离边以上 50 eV 范围内的 EELS 谱图,称之为近边结构(XANES)。在这 50 eV 范围内由 2~3 个明显的峰组成,它和 X

射线吸收谱的近边结构(XANES)相当,简单的解释是费密能级上态密度有起伏。图1.5是C不同结构的EELS谱图,可以明显地看出近边结构的差异。完整的金刚石结构不存在 π^* 峰(π^* 峰对应的是石墨层与层间的原子结合键, σ^* 是层内原子结合键)。图1.6是Cu与铜化合物的EELS谱图。由图可以看出纯铜没有2p到3d跃迁产生的尖锐峰,但铜化合物的3d电子一部分给了氧,空出一些便可以提供2p到3d的跃迁,所以CuO就可以形成能量损失峰。

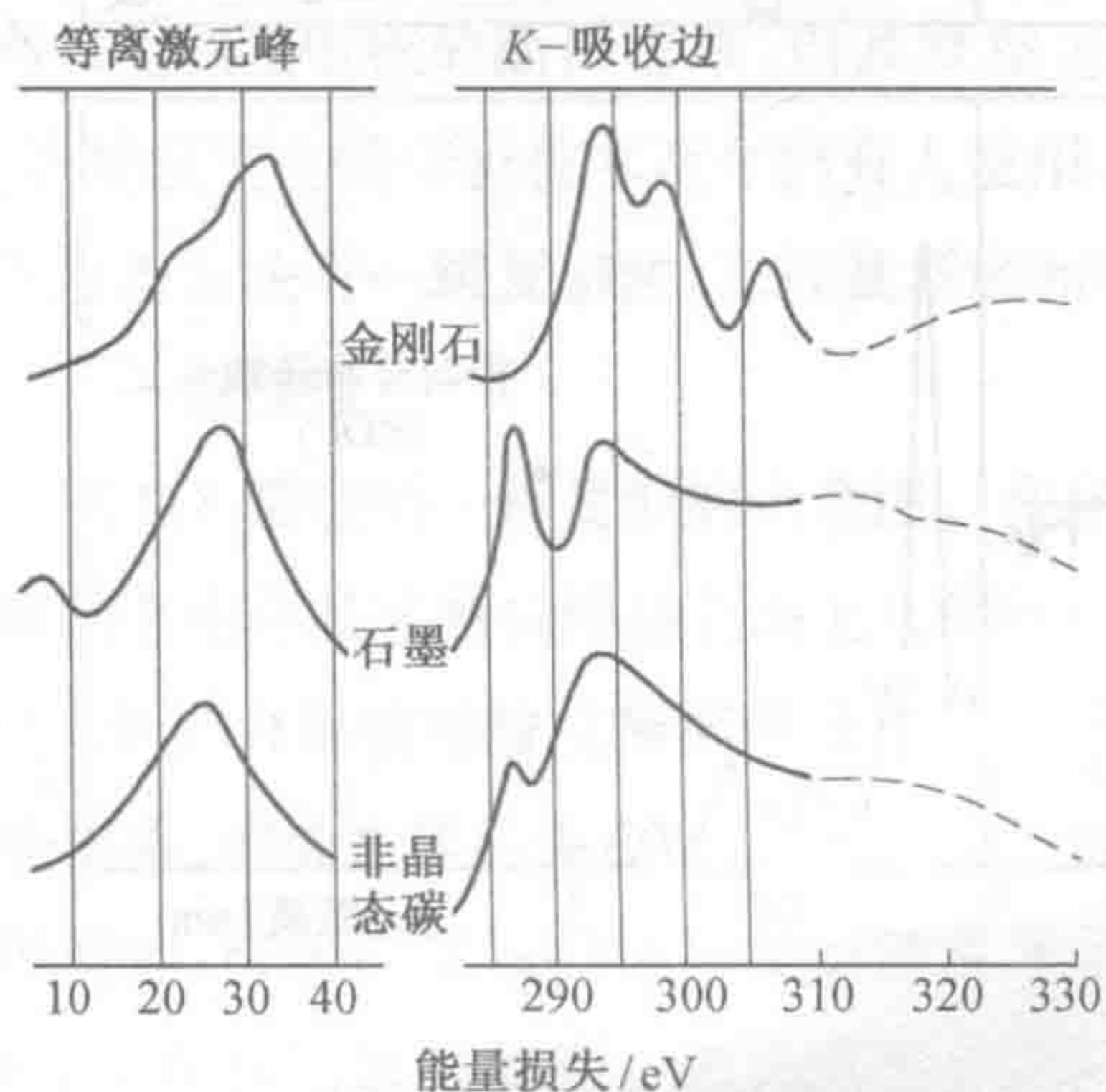


图 1.5 C 不同结构的 EELS 谱图

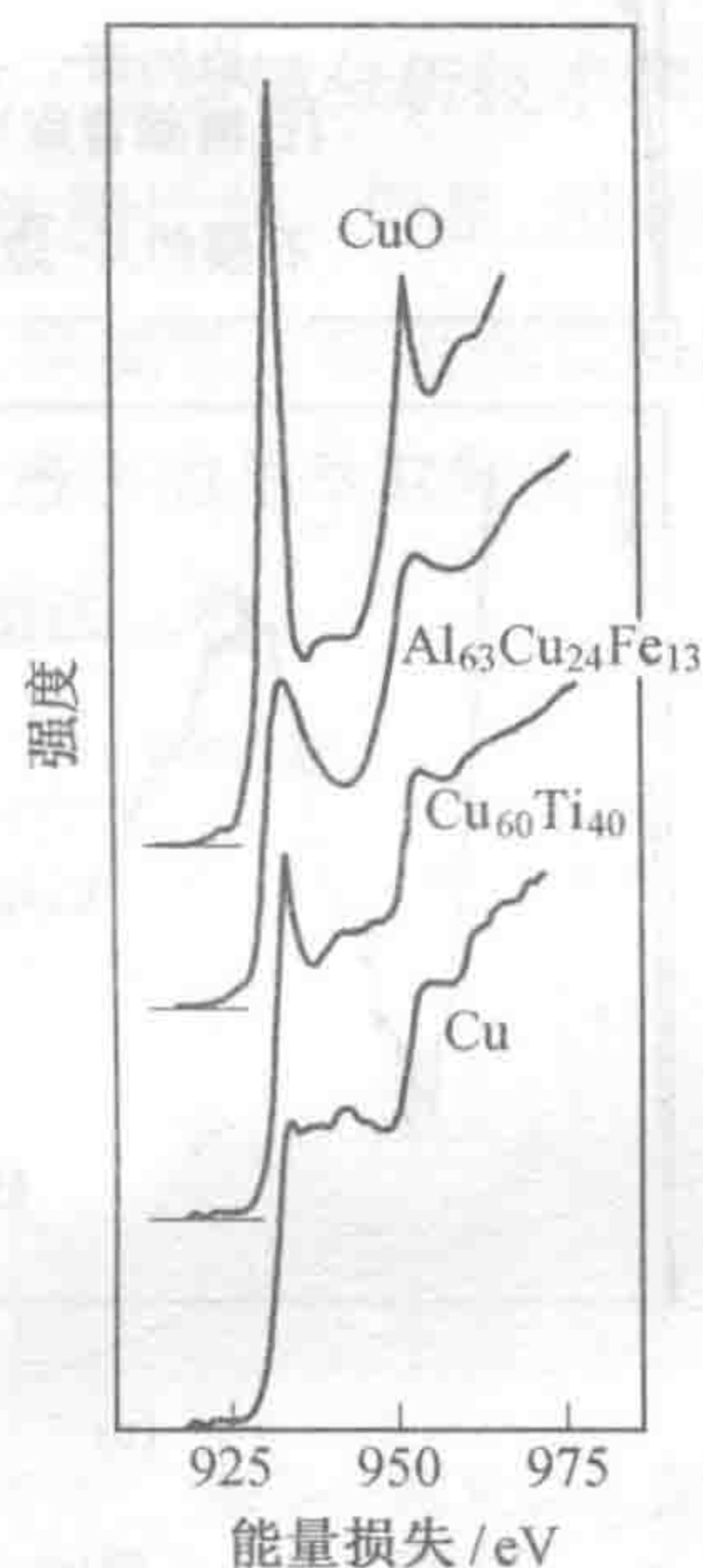


图 1.6 Cu 和铜化合物的 EELS 谱图

在电离边以上延伸几百 eV 的范围的 EELS 谱图是由芯电子激发强度的较弱的周期性调制组成,它和 X 射线吸收谱的近边结构(XANES)相似,称之为广延能量损失精细结构(EXELFS)。在 EXELFS 中把强度中的振荡分量分离出来进行傅里叶变换并考虑应有的相移,就可以得到径向分布函数(RDF),给出特定元素的配位原子数和其他有关配位的信息。图 1.7 给出了对有关石墨的 C-K 边高能区域 EXELFS 的分析结果。图中分布函数主峰对应的是石墨碳原