

# 材料表征方法

岚岫

2019 年 10 月 2 日

## 摘要

大三下学期与大四上学期陆续修读了几门关于材料表征方法的课程，此文档将陆续整理相关知识，可作为考试复习提纲和学习参考。

## 1 X射线衍射分析

## 2 电子显微分析

## 3 同步辐射

## 4 中子科学

## 5 192001材料表征上课考点

### 1. X射线是如何产生的？

- (a) 画出X射线管的结构
- (b) 主要由阴极（W灯丝）和用Cu、Cr、Fe、Mo等纯金属制成的阳极靶组成
- (c) 阴极通电加热，在阴阳两极之间加以直流高压（约数万伏）
- (d) 阴极发射的大量电子高速飞向阳极，与阳极碰撞产生X射线

### 2. X射线的一些基本性质

- (a) X射线是一种波长很短的电磁波
- (b) X射线的波长范围为 $0.01nm$   $0.25nm$
- (c) X射线是一种横波，由交替变化的电场和磁场组成
- (d) X射线具有波粒二象性，因其波长较短，其粒子性较为突出，即可以把X射线看成是一束具有一定能量的光量子流，

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

- (e) X射线穿过不同介质时，折射系数接近于1，几乎不发生折射现象
- (f) X射线肉眼不可见，但可使荧光物质发光、能使照相底板感光、能使一些气体产生电离现象
- (g) X射线的穿透能力强，能穿透对可见光不透明的材料，特别是波长在 $0.1nm$ 以下的硬X射线
- (h) X射线照射到晶体时，将产生散射、干涉、衍射等现象，与光线的绕射现象类似
- (i) X射线具有破坏杀死生物组织细胞的作用

### 3. 管电压、管电流、阳极靶原子序数对连续谱的作用

### 4. 特征X射线谱的产生

- (a) 当X射线管压高于靶材相应的某一特征值 $U_k$ 时，在某些特定波长位置上，将出现一系列强度很高、波长范围很窄的线状光谱，称为特征谱或标识谱。其波长与阳极靶材的原子序数有确定关系，故可作为靶材的标志和特征

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K_2(Z - \sigma)$$

表明阳极靶材的原子序数越大，同一线系的特征谱波长越短。

- (b) 冲向阳极的电子若具有足够能量，将内层电子击出而成为自由电子。此时，原子处于高能不稳定状态，必然自发的向稳态过渡。若 $L$ 层电子跃迁到 $K$ 层填补空位，原子由 $K$ 激发态转为 $L$ 激发态，能量差以X射线的形式释放。这就是特征X射线，称为 $K_\alpha$ 射线。
- (c) 由于 $L$ 层内还有能量差别很小的亚能级，不同亚能级的电子跃迁将辐射 $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 射线。
- (d)

$$\lambda_{K_{\alpha 1}} < \lambda_{K_{\alpha 2}}, \quad I_{K_{\alpha 1}} \approx 2I_{K_{\alpha 2}}$$

### 5. X射线的真吸收

- (a) 光电效应：当入射X射线光子能量等于或略大于吸收体原子某壳层电子的结合能时，电子易获得能量从内层逸出，成为自由电子，成为光电子。这种光子击出电子的现象成为光电效应。光电效应将消耗大部分入射能量，导致吸收系数突增。
- (b) 荧光效应：因光电效应处于相应的激发态的原子，将随之发生如前所述的外层电子向内层跃迁的过程，同时辐射出特征X射线，称X射线激发产生的特征辐射为二次特征辐射，称这种光致发光的现象为荧光效应。
- (c) 俄歇效应：原子 $K$ 层电子被击出后， $L$ 层一个电子跃入 $K$ 层填补空位，而另一个 $L$ 层电子获得能量溢出成为俄歇电子。称这种一个 $K$ 层空位被两个 $L$ 层空位取代的过程为俄歇效应。
- (d) 荧光X射线与俄歇电子均为物质的化学成分信号。荧光X射线用于重元素的成分分析，俄歇电子用于表面轻元素分析。
- (e) X射线穿过物质后强度会产生衰减。强度衰减主要是由于真吸收消耗于光电效应与热效应。强度衰减还有一小部分是X射线偏离了原来的入射方向，即散射。

## 6. X射线的相干散射

- (a) 当入射X射线与受原子核束缚较紧的电子相遇，使电子在X射线在交变电场作用下发生受迫振动，向四周辐射与入射X射线波长相同的辐射
- (b) 因各电子散射的X射线波长相同，有可能相互干涉，因此称相干散射，亦称经典散射
- (c) 物质对X射线的散射可以认为只是电子的散射
- (d) 相干散射仅占入射能量的极小部分
- (e) 相干散射是X射线衍射分析的基础

7. X射线的不相干散射：当X射线与自由电子或受核束缚较弱的电子碰撞时，使电子获得部分能量离开原子核而成为反冲电子，X射线能量损失，而发生波长变长的不相干散射。

## 8. 六方晶系的指数换算：

$$\begin{aligned}U &= u - t, V = v - t, W = w \\u &= (2U - V)/3 \\v &= (2V - U)/3 \\t &= -(u + v) \\w &= W\end{aligned}$$

## 9. 简单点阵的面间距公式：

正交晶系：

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}}$$

正方晶系：

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2}}$$

立方晶系：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

六方晶系：

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2}}$$

## 10. 倒易点阵的性质

## 11. 非晶态物质结构的主要特征

## 12. 布拉格方程的应用：

- (a) 布拉格方程是X射线衍射分析中最重要的基础公式，能简单方便的说明衍射基本关系
- (b) 用已知波长 $\lambda$ 的X射线照射晶体，通过衍射角 $2\theta$ 的测量计算晶体中各晶面的面间距 $d$ ，这就是X射线结构分析

- (c) 用已知面间距 $d$ 的晶体反射样品激发的X射线，通过衍射角 $2\theta$ 的测量计算X射线的波长 $\lambda$ ，这就是X射线光谱分析

13. 几种点阵的结构因子计算结果

- (a) 简单点阵能产生衍射的干涉面指数( $HKL$ )的平方和之比为：1:2:3:4:5: ...

(b) 体心点阵

- i. 当 $H + K + L$ 为奇数时， $|\mathbf{F}_{HKL}|^2 = 0$ ，衍射强度为零
- ii. 当 $H + K + L$ 为偶数时， $|\mathbf{F}_{HKL}|^2 = 4f^2$ ，晶面能产生衍射，这些干涉面的指数平方和之比为2:4:6:8: ...

(c) 面心点阵

- i. 当 $H, K, L$ 奇偶混合时， $|\mathbf{F}_{HKL}|^2 = 0$ ，衍射强度为零
- ii. 当 $H, K, L$ 全奇全偶时， $|\mathbf{F}_{HKL}|^2 = 16f^2$ ，晶面能产生衍射，这些干涉面的指数平方和之比为3:4:8:11:12: ...

(d) 消光规律

- i. 简单立方： $h, k, l$ 为任意整数时，均无消光现象
- ii. 面心立方： $h, k, l$ 为异性数时，会产生消光，如110100210等面族
- iii. 体心立方： $h + k + l$ 为奇数时，会产生消光，如100111221等面族
- iv. 密排六方： $h + 2k = 3n$ ，且 $l$ 为奇数时，会产生消光，如00111221等面族

14. 多重因子：某种晶面的等同晶面数增加，参与衍射的几率随之增大，相应衍射强度也随之增加。晶面的等同晶面数对衍射强度的影响，称为多重因子 $P$ ，多重因子与晶体的对称性及晶面指数有关。各晶系晶面族的多重因子可见下表：

15. 非晶态物质结构的主要特征

16. 识别PDF

17. 光学显微镜的分辨率： $\Delta r_0 \approx \frac{1}{2}\lambda$

18. 在200kV的加速电压下，电子波的波长为0.00251nm，随加速电压上升，电子波波长下降，分辨率上升

19. 电磁透镜的像差

- (a) 几何像差：又称为单色光引起的像差

- i. 球差：由于透镜中心区域和边缘区域对电子的折射能力不同形成的。球差大小为

$$\Delta r_s = \frac{1}{4}C_s\alpha^3$$

公式中 $C_s$ 是球差系数， $\alpha$ 为孔径半角，从公式可以看出，减小球差的途径是减小球差系数与小孔径角成像。

ii. 像散：由于透镜磁场非旋转对称性引起不同方向的聚焦能力出现差别。像散大小为

$$\Delta r_A = \Delta f_A \alpha$$

式中 $\Delta f_A$ 为磁场出现非旋转对称时的焦距差，故可通过引入强度和方位均可调节的矫正磁场消除像散

(b) 色散：波长不同的多色光引起的像差。是透镜对能量不同电子的聚焦能力的差别引起的。色差大小为  $\Delta r_c = C_c \alpha \left| \frac{\Delta E}{E} \right|$  式中 $C_s$ 是色差系数， $\Delta E/E$ 是电子能量变化率，可通过稳定加速电压和单色器来减小色差

(c) 球差系数与色差系数是电磁透镜的指标之一，其大小除了与透镜结构、极靴形状和加工精度等有关外，还受激磁电流的影响。球差系数与色差系数均随透镜激磁电流的增大而减小。故若要减少电磁透镜的像差，透镜线圈应尽可能通以大的激磁电流

20. 分辨率：电磁透镜的分辨率由衍射效应和球面像差决定

(a) 衍射效应对分辨率的影响：

$$\Delta r_0 = \frac{0.61\lambda}{N \sin \alpha}$$

式中 $\lambda$ 是波长， $N$ 是介质的相对折射率， $\alpha$ 是透镜的孔径半角，波长 $\lambda$ 越小，孔径半角 $\alpha$ 越大，衍射效应限定的分辨率半径就越小，透镜的分辨率就越高

(b) 由球差、像散、色差所限定的分辨率分别为 $\Delta r_s$ 、 $\Delta r_A$ 、 $\Delta r_C$ ，其中球差是限制透镜分辨率的主要因素。可通过减小孔径半角 $\alpha$ 减小球差，但会使衍射效应限制的分辨率变大，故关键在于确定最佳的孔径半角。

(c) 提高电磁透镜分辨率的主要途径是减小电子束波长，如提高加速电压，和减小球差系数。

21. 透射电镜的组成

(a) 电子光学系统

i. 照明系统

A. 电子枪：分为热发射电子枪与场发射电子枪。热发射电子枪由阴极，栅极，阳极组成。栅极可控制阴极发射电子的有效区域，自偏压回路的作用是稳定和调节束流。场发射电子枪性能优异，具有束斑尺寸小，亮度高，能量分散度小等特点

B. 聚光镜：高性能透射电镜采用双聚光镜系统。第一透光镜是强励磁透镜，作用是缩小或调节束斑尺寸。第二聚光镜是弱励磁透镜，以调节照明强度。聚光镜的作用是以最小的损失，减小和调节束斑尺寸，调节照明强度和照明孔径半角。

ii. 成像系统

A. 物镜：强励磁、短焦距，用来形成第一幅图像的透镜，在物镜背焦面上形成衍射花样，在像平面上形成显微图像，所以透射电镜分辨率的高低主要取决于物镜，物镜是最核心的部件。物镜的分辨率主要取决于极靴形状和加工精度，极靴内孔和上下极靴之间的距离越小，物镜的分辨率越高。

B. 中间镜：弱励磁、长焦距、变倍率。可控制电镜的总放大倍数，可实现透射电镜成像操作与衍射操作的转换：将中间镜的物平面与物镜像平面重合，则为成像操作；将中间镜物平面与物镜背焦面重合，则为衍射操作

C. 投影镜：强励磁、短焦距。进一步放大中间镜的像

iii. 观察记录系统

(b) 电源与控制系统

(c) 真空系统

## 22. 几种光阑的主要作用

(a) 聚光镜光阑：限制和改变照明孔径半角，改变照明强度；安装在第二聚光镜下方

(b) 物镜光阑：减小物镜的球差，选择成像电子束以获得明场像或暗场像，可提高图像衬度；安装在物镜的背焦面上；也称为衬度光阑

(c) 选区光阑：衍射分析时，限制和选择样品分析区域，实现选区电子衍射；安放在物镜的像平面上；也称为视场光阑

## 23. 晶带轴的计算

正点阵中同时平行于某一晶向 $[uvw]$ 的所有晶面构成一个晶带，这个晶向称为晶带轴。通过倒易原点(000)的倒易平面称为零层倒易面，因为  $r = [uvw]$  与零层倒易面 $(uvw)_0^*$ 垂直，所以位于 $(uvw)_0^*$ 上的倒易矢量 $g_{hkl}$ 也与 $r$ 垂直，故有 $g_{hkl} \cdot r = 0$ ，即 $hu + kv + lw = 0$ ，上式即为晶带轴定理。晶带定理给出了晶面指数 $(hkl)$ 和晶带轴指数 $[uvw]$ 之间的关系。用晶带定理可求解已知两晶面的交线，即晶带轴指数。例如：已知两个晶面指数分别为 $(h_1k_1l_1)$ 、 $(h_2k_2l_2)$ ，带入晶带轴定理有：

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

，解此方程组有：

$$\begin{cases} u = k_1l_2 - k_2l_1 \\ v = l_1h_2 - l_2h_1 \\ w = h_1k_2 - h_2k_1 \end{cases}$$

图片

## 24. 衍射斑点的存在与标定

## 25. 若衍射斑点不对称，则倾转样品使其对称

## 26. 晶体结构衍射花样的标定

27. 电子衍射的基本公式：样品安放在反射球心 $O$ 处，在其下方距离 $L$ 处时荧光屏或底片， $O'$ 是透射斑点， $G'$ 是衍射斑点，因为 $2\theta$  很小， $g_{hkl}$ 与 $k$ 接近垂直，故可得 $\triangle OO^*G \sim \triangle OO'G'$ ，所以有 $R/L = g/k$ ，即 $Rd = L\lambda$ 。上式即为电子衍射的基本公式。式中， $L$ 是相机长度， $\lambda$ 是电子束波长， $d$ 是衍射晶面间距。 $K = L\lambda$  称为电子衍射相机常数。

图片

28. 选区电子衍射：入射电子束穿过样品后，在物镜背焦面上形成衍射花样，在物镜像平面上形成图像。若在物镜像平面处加一光阑，只允许 $A'B'$ 范围内的电子通过，而挡住 $A'B'$ 范围以外的电子，最终到达荧光屏形成衍射花样的电子只来自于样品的 $AB$ 区域。此光阑起到的作用起到了限制和选择形成最终衍射花样的样品区域的作用。利用选区电子衍射可在多晶样品中获得单晶衍射花样，可实现组织形貌观察和晶体结构分析的微区对应。

图片

29. 衍射斑点缩小，周期加大????

30. 相位衬度（高分辨电子显微镜成像原理）

31. 透射电镜最重要的三部分：样品、物镜、电子束

32. 电子衍射与X射线的比较：

- (a) 电子波波长 $\lambda$ 很小，故衍射角 $2\theta$ 很小，约为 $0.01$ 弧度、发射球半径 $1/\lambda$ 很大，在倒易原点附近的反射面接近平面
- (b) 透射电镜的样品厚度 $t$ 很小，导致倒易点阵扩展量 $1/t$ 很大，使略偏于布拉格条件的晶面也能发生衍射
- (c) 当晶带轴 $[uvw]$ 与入射线平行时，在与反射球面相切的零层倒易面上，倒易原点附近的阵点均能与反射球相截，从而产生衍射，所以单晶衍射花样是二维倒易平面的投影
- (d) 原子对电子的散射因子比对X射线的散射因子约大4个数量级，故电子衍射强度较高，适用于微区结构分析，且拍摄衍射花样所需时间很短

33.

## 6 192001材料表征文档考点

1. 解释X射线的产生及X射线谱
2. 解释特征X射线谱
3. 解释X射线与物质相互作用的几种主要效应
4. 解释X射线的散射
5. 导出布拉格方程
6. 六方晶系的指数变换
7. 布拉格方程的应用
8. 厄瓦尔德图解倒易空间的衍射方程
9. X射线衍射的几种主要方法

- (a) 劳厄法：劳厄法是最早的X射线方法，采用连续X射线照射不动的单晶体，用垂直于入射线的平板记录衍射线而得到劳厄斑点，连续谱的波长范围为  $\lambda_0 \sim \lambda_m$ ，其中波长满足布拉格条件晶面将发生衍射，主要用于单晶取向测定及晶体对称性研究。
- (b) 周转晶体法：周转晶体法采用单色X射线照射转动的单晶体，并用以晶体旋转轴为轴线的圆筒板记录衍射花样。晶体转动时，某晶面与X射线间夹角 $\theta$ 将连续变化，而在某些特定位置满足布拉格方程条件而产生衍射斑点，衍射花样呈层线分布。主要用于单晶取向测定及对称性研究。
- (c) 粉末法：粉末法用单晶X射线照射多晶试样。粉末法是X射线中最常用的方法，可以用粉末试样或块状样品，其衍射花样能提供多种信息。可用于晶体结构测定、物相定性和定量分析、精确测定点阵常数以及材料内应力、织构、晶粒尺寸等。粉末法是各种多晶体X射线分析的总称。其中德拜-谢乐最具典型性，目前最实用的方法是X射线衍射仪法。

## 10. 几种基本点阵的消光规律

11. X射线衍射仪的基本组成：20世纪50年代以前，X射线衍射分析基本上是利用底片记录衍射花样，即各种照相技术。目前，X射线衍射仪已经基本取代了照相法，广泛应用于诸多研究领域。衍射仪具有测量方便、快速、准确等优点，它与计算机结合，使其操作、数据测量和处理大体上实现了自动化。X射线衍射仪主要由X射线发生器、测角仪、辐射探测器、记录单元和自动控制单元组成，其中测角仪是仪器的核心部件。

- (a) X射线测角仪：平板试样 $D$ 安装在可绕轴 $O$ 旋转的试样台 $H$ 上， $S$ 处发射的一束发散X射线照射到试样上时，满足布拉格条件的晶面，其反射线形成一收敛光束，计数管 $C$ 连同狭缝 $F$ 随支架 $E$ 绕 $O$ 旋转，在适当位置接收反射线。测角仪保持试样-计数管转动，即样品转过 $\theta$ ，计数管恒转过 $2\theta$ 。当试样和计数管连续转动时，衍射仪将自动绘出衍射强度随 $2\theta$ 的变化曲线

图片

- i. 试样：粉末试样压在样品框内，其粒度约为微米至几十微米，过粗时衍射强度不稳定，过细时衍射线宽化，也可采用块状样品，照磨面需磨平浸蚀。
- ii. 光学布置： $S$ 为线焦点， $K$ 为发散狭缝， $L$ 为防散射狭缝， $F$ 为接受狭缝，作用是限制射线的水平发散度。 $S_1, S_2$ 为梭拉狭缝，用以限制射线在竖直方向的分散度

图片

- iii. 衍射几何：发散的入射线和平板试样的相对位置，使衍射线刚好在测角仪圆周上收敛。为使聚焦良好的X射线进入计数管，要求X射线管焦斑 $S$ 、试样被照射表面 $MON$ 、衍射线汇聚点 $F$ ，必须位于同一聚焦圆上。聚焦圆直径随 $\theta$ 变而改变， $\theta$ 较小时其直径较大。工作时试样和探测器保持 $\theta - 2\theta$ 联动，在X射线照射的大量晶粒中，只有平行于试样表面的晶面( $HKL$ )才可能发生衍射

图片

- iv. 弯晶单色器：

- (b) 探测与记录系统



i. 探测器

- A. 正比计数器：反应快、能量分辨率高、背景脉冲低、计数率高、性能稳定；但对温度比较敏感，电压稳定度要求高
- B. 闪烁计数器：分辨时间短，计数效率高；缺点是背底脉冲热噪声较高，晶体易受潮而失效

ii. 计数测量的主要电路：

- A. 脉冲高度分析器
- B. 定标器
- C. 计数率计

12. X射线定性分析基本原理：

- (a) X射线衍射分析以晶体结构为基础，每种结晶物质都有其特定的结构参数，包括点阵类型、单胞中原子种类，数目和位置及单胞大小等。
- (b) 这些结构参数在X射线衍射花样中必有所反映。多晶体物质衍射线条的数目、位置以及强度，是该种物质的特征，因而可以成为鉴别物相的标志。
- (c) 世界上不存在衍射花样完全相同的两种物质，因此可以利用衍射花样与标准物质衍射卡片对照进行物相鉴定。
- (d) 衍射线条的位置由 $2\theta$ 决定，而 $\theta$ 取决于波长 $\lambda$ 及晶面间距 $d$ ，其中 $d$ 是晶体结构决定的基本量。应用时，将待测花样和标准花样 $d$ 及 $I$ 系列对照，即可确定物相。

13. X射线衍射PDF卡片的说明

图片

- (a) 第一栏为物质的化学式和英文名称
- (b) 第二栏为获得衍射数据的实验条件
- (c) 第三栏为物质的晶体学数据
- (d) 第四栏为样品来源、制备和化学分析等数据，还有获得数据的温度以及卡片的替换说明等
- (e) 第五栏为物质的面间距、衍射强度以及对应的晶面指数
- (f) 第六栏为卡片号
- (g) 第七栏为卡片的质量标记

14. 内应力的分类、分布与衍射效应

内应力指产生应力的各种因素不复存在时，由于形变、体积变化不均匀而残留在构件内部并自身保持平衡的应力

(a) 第一类应力

- i. 分类：指在物体宏观体积内存在并平衡的内应力。当其被释放后，物体的宏观体积或形状将会发生变化

- ii. 分布：存在于各个晶粒的内应力在很多晶粒范围内的平均值，是较大体积宏观变形不协调的结果
- iii. 衍射效应：又称为宏观应力或残余应力，使衍射线位移

(b) 第二类应力

- i. 分类：指在数个晶粒范围内存在并平衡的内应力。这种平衡被破坏时也会出现尺寸变化
- ii. 分布：在晶粒尺度范围内应力的平均值，为各个晶粒或晶粒区域之间变形不协调的结果
- iii. 衍射效应：又称为微观应力，引起衍射线线型变化。第二类应力是一种十分重要的中间环节，通过它可将第一类应力与第三类应力联系起来，构成一个完整的应力系统

(c) 第三类内应力

- i. 分类：指在若干个原子范围内存在并平衡的内应力，如各种晶体缺陷：空位、间隙原子、位错等。这种平衡被破坏时不会产生尺寸的变化
- ii. 分布：晶粒内局部内应力相对第二类内应力值的波动，与晶体缺陷形成的应变场有关
- iii. 衍射效应：又称为晶格畸变应力或超微观应力，使衍射强度降低

15. 对电子显微分析的理解：

- (a) 利用电子显微镜观察和分析材料的组织结构，称为电子显微分析术
- (b) 电子显微镜是以电子束为光源的显微分析仪器，主要包括：透射电子显微镜、扫描电子显微镜和电子探针
- (c) 电子显微镜的分辨率很高，目前透射电子显微镜的分辨率已优于 $0.1nm$ ，达到了原子尺度
- (d) 电子显微镜的分析功能很多，目前一台电子显微镜可兼有微观组织形貌观察、晶体结构、微区成分等多种分析功能
- (e) 第一台电子显微镜于20世纪30年代问世，经历了几个阶段的发展，使电子显微分析技术已成为材料科学等研究领域中最重要分析手段之一

16. 对分辨率的理解

17. 对电磁透镜像差的理解

18. 电子显微镜的基本组成

19. 几种光阑的主要作用