

1、 电子显微镜分析法分辨率优先于光学微分分析法的主要原因是什么？	1
2、 透射电子显微镜需要真空的原因是什么？	1
3、 TEM 通常将式样制成薄膜、单晶或切成超薄切片的原因主要是什么？	1
4、 TEM 萃取复型的基本原理是什么？	1
5、 能谱仪的工作原理是什么？	1
6、 扫描电电子显微镜主要由几部分组成？	1
7、 制备 SEM 样品应考虑那些问题？	1
8、 举例说明电镜在科学研究中的作用：	2
9、 产生 X 射线需具备什么条件？	2
10、 X 射线衍射物相定性分析和定量分析的原理分别是什么？	2
11、 如何利用 X 射线衍射方法研究晶体的有序—无序转变（举例说明）	2
12、 试述布拉格公式及其各参数的含义，以及该公式有哪些应用？	2
13、 简要说明多晶（纳米晶体）、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。	3
14、 说明影响光学显微镜和电磁透镜分辨率的关键因素是什么？如何提高电磁透镜的分辨率？	3
15、 说明透射电镜的工作原理及在材料科学研究中的应用	3
16、 何谓衬度？TEM 能产生哪几种衬度象，是怎样产生的，都有何用途？	3
17、 说明衍衬成像原理，并说明什么是明场像、暗场像和中心暗场像。	4
18、 为啥投射电镜的样品要求非常薄 而扫描电镜没有此要求？	4
19、 要在观察断口形貌的同时，分析断口上粒状夹杂物的化学成分，选择什么仪器？简述具体的分析方法。	4
20、 扫描电镜的成像原理与透射电镜有何不同？	4
21、 表面形貌衬度和原子序数衬度各有什么特点？	4
22、 扫描电镜的分辨率受哪些因数的影响，如何提高？	5
23、 扫描电镜的工作原理及其在材料研究中的应用	5
24、 简述透射电镜成像的四种衬度及产生机理。	5
25、 简述扫描电镜中二次电子像以及背散射电子像的成像机理，其图像衬度分别反映哪些信息？	6

26、在一块冷轧钢板中可能存在哪几种内应力？它们的衍射谱有什么特点？	6
27、实验中选择 X 射线管以及滤波片的原则是什么？已知一个以 Fe 为主要成分的样品，试选择合适的 X 射线管和合适的滤波片？	6
28、衍射线在空间的方位取决于什么？而衍射线的强度又取决于什么？	6
29、磁透镜的像差是怎样产生的？如何来消除和减少像差？	6
30、别从原理、衍射特点及应用方面比较 X 射线衍射和透射电镜中的电子衍射在材料结构分析中的异同点。	7
31、电子束入射固体样品表面会激发哪些信号？它们有哪些特点和用途？	7
32、宏观应力对 X 射线衍射花样的影响是什么？衍射仪法测定宏观应力的方法有哪些？	7
33、请说明多相混合物物相定性分析的原理与方法？	7
34、二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处？	8
35、简要说明多晶（纳米晶体）、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。	9
36、XRD 衍射峰出现移动的因素有哪些？	9
37、XRD 衍射峰出现宽化的因素有哪些？	9
38、为什么采用高角度 XRD 谱区来计算晶格常数值较为精确？	10
39、一种混有二氧化硅和炭黑的聚四氟乙烯结构。1) 确定结构中二氧化硅和碳黑的含量；2) 如何研究无机填料填充聚四氟乙烯的表面结构？	10
40、试简述 Raman 光谱法、红外光谱法和紫外 - 可见吸收光谱法在结构分析中的特点。CS2	10
41、采用什么方法可以区分 $n \rightarrow n^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁类型？	10
42、以面心立方为例，结合布拉格方程和晶面间距公式，分析利用 X 射线衍射（XRD）测量晶格常数时，为什么采用高角度 XRD 谱区来计算的晶格常数值较为精确？而不是采用各个线条测量结果的平均值？	11
43、分析一下 X 射线衍射（XRD）图谱中：	11
(1) XRD 衍射峰出现移动（左移或右移）的因素有哪些？	11
(2) XRD 衍射峰出现宽化的因素有哪些？	11
44、当基体中有数十至数百纳米的第二相粒子析出时，可采用哪几种方法进行测试分析？阐述各种方法的特点。	11
45、已知 Cu_3Au 为面心立方结构，可以以有序和无序两种结构存在，请画出其有序和无序结构[001]晶带的电子衍射花样，并标定出其指数。	12

46、热分析应用对比等	13
47、熔点的测定：DSC/DTA	14
48、测玻璃化转变温度的原理：DSC/DTA、TMA、DMTA	14
DSC 测 Tg 原理：	14
TMA 测 Tg 原理：	14
DMTA 测 Tg 原理：	14
49、比热容的测定：DSC/DTA	14
(1) 直接法（误差较大）	14
(2) 间接法（三线法）	15
50、纯度的测定：DSC/DTA	15
51、结晶度的测定：DSC/DTA	16
52、固化反应的测定：DSC/DTA、TG/DTG	16
固化度：	16
固化反应动力学：	17
TG/DTG：	17
53、热氧化稳定性——氧化诱导期的测定：DSC/DTA、TG/DTG	17
氧化诱导时间（等温 OIT）：	18
氧化诱导温度（动态 OIT）：	18
TG/DTG：	18
54、形状记忆合金——相转变测试、测定相图：DSC/DTA	18
55、共聚和共混物中的成分检测：DSC/DTA	19
56、增塑剂有效性的测定：DSC/DTA	19
57、材料热稳定性：TG/DTG	19
58、测定样品中有机物、无机物的含量，共混物组成：TG/DTG	19
59、热膨胀仪（DIL）、TMA、DMTA 应用范围	20
60、热膨胀系数	20

61、尺寸稳定性/结构稳定性.....	20
二、材料的化学组成及物质结构分析	20
62、紫外可见光谱 (UV-VIS)	20
63、红外光谱.....	21
64、拉曼光谱.....	22
65、分散情况.....	22
三、X 射线相关.....	23
66、物相分析: XRD.....	23
67、点阵常数的精确测定: XRD.....	23
68、应力的测定: XRD	23
69、晶粒尺寸和点阵畸变的测定: XRD	23
70、单晶取向和多晶织构测定: XRD	24
71、结晶度的测定: XRD	24
72、XRD 相关其他应用.....	24
73、同步辐射.....	24
近代生物学:	24
固体物理学:	25
表面物理学和表面化学:	25
结构化学:	25
医学:	25
光刻技术:	25
74、中子衍射和非弹性中子衍射	25
晶体单色器:	25
②极化中子中子束:	25
③晶体空间结构测定:	25
④磁结构方面的应用:	25

75、小角 X 射线散射 (SAXS)	26
测定亚微观粒子的大小与分布:	26
②研究反应粒子的体积和表面积;	26
③研究颗粒、纤维、微生物的截面形状与分布;	26
④测定分子平均距离;	26
⑤区别非完整晶体的点阵畸变与电子密度不均匀效应;	26
⑥研究固溶体的时效;	26
⑦精确测定液体的密度;	26
⑧测定高分子的分子量;	26
⑨金属的缺陷:	26
⑩合金中的析出相:	26
⑪非晶合金:	27
76、X 射线光电子谱 (XPS)	27
元素的定性分析:	27
②元素的定量分析:	27
③固体表面分析:	27
④化合物的结构:	27
⑤分子生物学中的应用:	27
77、俄歇电子能谱 (AES)	27
材料失效分析:	27
②表面元素定性分析:	27
③表面元素半定量分析:	28
④表面元素价态分析:	28
⑤表面元素分布分析:	28
⑥元素沿深度方向的分布分析:	28
⑦固体表面清洁程度的测定:	28

⑧表面吸附和化学反应的研究：	28
⑨薄膜厚度测定：	28
⑩薄膜的界面扩散反应研究：	29
78、二次离子质谱 (SIMS)	29
①杂质沾污的分析：	29
②微区分析：	29
③失效与解剖分析：	29
④其他：	29
四、电镜	30
79、扫描电镜.....	30
观察纳米材料：	30
②材料断口的分析：	30
③直接观察大试样的原始表面：	30
④观察厚试样：	30
⑤观察试样的各个区域的细节：	30
⑥在大视场、低放大倍数下观察样品，用扫描电镜观察试样的视场大：	30
⑦进行从高倍到低倍的连续观察：	30
⑧观察生物试样：	30
⑨进行动态观察：	31
晶体材料进行结构分析：	31
橡胶：	31
纤维：	31
钢铁产品质量和缺陷分析：	31
机械零部件失效分析：	31
质量监控与工艺诊断：	32
器件分析：	32

失效分析和可靠性研究:	32
80、透射电镜.....	32
表面形貌观察:	32
②纳米材料分析:	32
③晶体缺陷分析:	32
④组织分析:	33
⑤原位观察:	33
2018-2019 期末考试题	33
81、透射电子显微学分析技术在材料分析中的用途.....	33
82、简述透射电镜中高分辨率图像和扫描电镜中二次电子图像的分辨率由哪些因素决定？如何提高其分辨率？	34
83、有晶格常数相等的两种晶体相 A 和 B，分别具有简单立方和体心立方点阵结构，如何通过透射电子显微学实验区分两相？	34
84、以环氧树脂（EP）为基体，使用经硅烷偶联剂表面改性的氧化镁（MgO）为填料，结合碳纤维（CF），制备环氧树脂复合材料，请解答.....	34
1) 如何表征 MgO 的表面改性处理效果:	34
2) 如何研究 MgO 用量对 MgO/EP 复合材料的固化动力学的影响:	35
3) 如何测试 CF/MgO/EP 复合材料的热性能（熔点、比热容、热氧化稳定性、热稳定性和热膨胀系数）	35
4) 简述以上测试方法的原理:	36

1、电子显微镜分析法分辨率优先于光学微分分析法的主要原因是什么？

答：光学显微镜的分辨率受限于光的衍射，即受限于光的波长，当入射光为可见光（390—760nm）时，光学显微镜的分辨率本领极限为 200nm，相应的有效放大倍数为 1000 倍。要想进一步提高显微镜的分辨极限和有效放大倍数，途径是寻找波长更短的照明源。

2、透射电子显微镜需要真空的原因是什么？

答：（1）因为高速电子与气体分子相遇和相互作用导致随机电子散射引起炫光和减低像衬度。（2）照明系统中的电子枪会发生电离和放电，使电子束不稳定（3）残余气体会腐蚀电子枪的灯丝，缩短其寿命，而且会严重污染样品。

3、TEM 通常将试样制成薄膜、单晶或切成超薄切片的原因主要是什么？

答：试样制备是为了使所要观察的材料结构经过电镜放大后不失真，并能得到所需的信息。透射电镜是利用样品对入射电子的散射能力的差异而形成衬度的，这要求制备出对电子束“透明”的样品。电子束穿透样品的能力主要取决于加速电压、样品的厚度以及原子序数。一般来说，加速电压愈高，原子序数越低，电子束可穿透的样品厚度就愈大。

4、TEM 萃取复型的基本原理是什么？

使用粘着力较大的复型膜，在复型膜与试样分离时，试样表层某些物质随着复型膜离开试样，因此，试样表面起伏特征被印在复型膜上，又萃取了试样物质，这样可分析试样的形貌结构，并且萃取物质保留了在原试样中的相对位置。

5、能谱仪的工作原理是什么？

答：每一种元素都有它自己的特征 X 射线，特征波长的大小取决于能级跃迁过程释放出的特征能量 ΔE ，根据特征 X 射线的波长和强度就能得出定性与定量的分析结果，能谱仪就是利用不同元素 X 射线光子特征能量不同这一特点来进行成分分析的。定性分析依据：试样中不同元素的特征 X 射线峰，由于能量不同，会在能谱图中不同位置出现。定量分析依据：被测未知元素的特征 X 射线强度与已知标样特征 X 射线强度相比而得到它的含量。

6、扫描电子显微镜主要由几部分组成？

答：扫描电子显微镜主要有电子光学系统、真空系统、电器系统三部分，另外还有信号检测系统。如果配置了能谱仪，则还有包括特征 X 射线处理系统。

7、制备 SEM 样品应考虑那些问题？

答：（1）观察样品一定是固体，在真空中能保持长期稳定。含水样品应先行干燥或予抽真空。（2）导电性不好或不导样品，在电镜观察时，电子束打在试样上，多余的电荷不能流走，形成局部充电现象，干扰了电镜观察。为此要在非导体材料表面喷涂一层导电物质（如碳、金），涂层厚度 0.01-0.1 μ m，并使喷涂层与试样保持良好的接触，使累积的电荷可流走。（3）扫描电镜样品的尺寸不像 TEM 样品那样要求小和薄，扫描电镜样品可以是粉末状的，也可以是块状的，只要能放到扫描电镜样品台上即可，一般 SEM 最大允许尺寸为 ϕ 25mm，高 20mm。（4）将样品放入样品室观察前先用丙酮、酒精或甲苯这类溶剂清洗掉样品表面的油污，因为这些物质分解后会在样品表面沉积一层碳和其他产物，当放大倍数缩小时，图像中原视域就成为暗

色的方块。(5) 在 SEM 里, 是用特征 X 射线谱来分析材料微区的化学成分。X 射线谱的测量与分析主要有能谱仪 (EDS)。

8、举例说明电镜在科学研究中的作用:

答: 1) 断口形貌分析 2) 纳米材料形貌分析

微电子工业方面的作用 4) 可实现微区物相分析

高的图像分辨率 6) 获得丰富的信息

单壁碳纳米管吸附对三联苯的研究、没食子酸还原法制备金银合金纳米粒子及其吸收光谱研究

9、产生 X 射线需具备什么条件?

答: 实验证实: 在高真空中, 凡高速运动的电子碰到任何障碍物时, 均能产生 X 射线, 对于其他带电的基本粒子也有类似现象发生。

电子式 X 射线管中产生 X 射线的条件可归纳为: 1, 以某种方式得到一定量的自由电子; 2, 在高真空中, 在高压电场的作用下迫使这些电子作定向高速运动; 3, 在电子运动路径上设障碍物以急剧改变电子的运动速度。

10、X 射线衍射物相定性分析和定量分析的原理分别是什么?

答: 物相定性分析的原理: X 射线在某种晶体上的衍射必然反映出带有晶体特征的特定的衍射花样 (衍射位置 θ 、衍射强度 I), 而没有两种结晶物质会给出完全相同的衍射花样, 所以我们才能根据衍射花样与晶体结构——对应的关系, 来确定某一物相。

根据 X 射线衍射强度公式, 某一物相的相对含量的增加, 其衍射线的强度亦随之增加, 所以通过衍射线强度的数值可以确定对应物相的相对含量。由于各个物相对 X 射线的吸收影响不同, X 射线衍射强度与该物相的相对含量之间不成线性比例关系, 必须加以修正。

11、如何利用 X 射线衍射方法研究晶体的有序—无序转变 (举例说明)

解: 某些固溶体在发生有序化转变后, 不同元素的原子将固定地占据单胞中某些特定位置, 晶体的衍射线条分布亦将随之变化。可利用 X 射线衍射时, 衍射线的出现与消失来研究晶体的有序—无序转变。如对于 TiAl, 高温时为无序的体心立方晶体, 低温时为有序的体心立方晶体。无序时: Ti 或 Al 占据 A 或 B 点的几率各为 50%, $f_{\text{平均}} = 0.5f_{\text{Ni}} + 0.5f_{\text{Al}}$; 注: A 为顶点, B 为体心点。有序时: Ti 100% 占据 A 位, Al 100% 占据 B 位, 则 $F_{hkl} = f_{\text{Ni}} \pm f_{\text{Al}}$ 则: $F_{hkl} = f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}} \neq 0$, 由本该消光的地方, 重新出现衍射条纹, 可判断无序向有序的转变, 反之亦然。

12、试述布拉格公式及其各参数的含义, 以及该公式有哪些应用?

答: d_{HKL} 表示 HKL 晶面的面网间距, θ 角表示掠过角或布拉格角, 即入射 X 射线或衍射线与面网间的夹角, λ 表示入射 X 射线的波长。该公式有二个方面用途:

(1) 已知晶体的 d 值。通过测量 θ , 求特征 X 射线的 λ , 并通过 λ 判断产生特征 X 射线的元素。这主要应用于 X 射线荧光光谱仪和电子探针中。

(2) 已知入射 X 射线的波长，通过测量 θ ，求晶面间距。并通过晶面间距，测定晶体结构或进行物相分析。

13、简要说明多晶（纳米晶体）、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。

解：多晶体的电子衍射花样是一系列不同半径的同心圆环

单晶衍射花样是由排列得十分整齐的许多斑点所组成的

非晶态物质的衍射花样只有一个漫散中心斑点

单晶花样是一个零层二维倒易截面，其倒易点规则排列，具有明显对称性，且处于二维网络的格点上。因此表达花样对称性的基本单元为平行四边形。单晶电子衍射花样就是 $(uvw)^*0$ 零层倒易截面的放大像。

多晶试样可以看成是由许多取向任意的小单晶组成的。故可设想让一个小单晶的倒易点阵绕原点旋转，同一反射面 hkl 的各等价倒易点（即 (hkl) 平面族中各平面）将分布在以 $1/d_{hkl}$ 为半径的球面上，而不同的反射面，其等价倒易点将分布在半径不同的同心球面上，这些球面与反射球面相截，得到一系列同心圆环，自反射球心向各圆环连线，投影到屏上，就是多晶电子衍射图。

非晶的衍射花样为一个圆斑

14、说明影响光学显微镜和电磁透镜分辨率的关键因素是什么？如何提高电磁透镜的分辨率？

解：光学显微镜的分辨本领取决于照明光源的波长，主要受衍射效应影响。

电磁透镜的分辨率由衍射效应和球面像差来决定，球差是限制电磁透镜分辨本领的主要因素。

若只考虑衍射效应，在照明光源和介质一定的条件下，孔径角 α 越大，透镜的分辨本领越高。若同时考虑衍射和球差对分辨率的影响，关键在确定电磁透镜的最佳孔径半角，使衍射效应斑和球差散焦斑的尺寸大小相等。

15、说明透射电镜的工作原理及在材料科学研究中的应用

解：工作原理：电子枪发射的电子束在阳极加速电压作用下加速，经聚光镜会聚成平行电子束照明样品，穿过样品的电子束携带样品本身的结构信息，经物镜、中间镜、投影镜接力聚焦放大，以图像或衍射谱形式显示于荧光屏。

应用：早期的透射电子显微镜功能主要是观察样品形貌，后来发展到可以通过电子衍射原位分析样品的晶体结构。具有能将形貌和晶体结构原位观察的两个功能是其它结构分析仪器（如光镜和 X 射线衍射仪）所不具备的。

透射电子显微镜增加附件后，其功能可以从原来的样品内部组织形貌观察（TEM）、原位的电子衍射分析（Diff），发展到还可以进行原位的成分分析（能谱仪 EDS、特征能量损失谱 EELS）、表面形貌观察（二次电子像 SED、背散射电子像 BED）和透射扫描像（STEM）

16、何谓衬度？TEM 能产生哪几种衬度象，是怎样产生的，都有何用途？

答：衬度是指图象上不同区域间明暗程度的差别。TEM 能产生质厚衬度象、衍射衬度象及相位衬度象。质厚衬度是由于样品不同微区间存在的原子序数或厚度的差异而形成的，适用于对复型膜试样电子图象作出解释。晶体试样在进行电镜观察时，由于各处晶体取向不同和(或)晶体结构不同，满足布拉格条件的程度不同，使得对应试样下表面处有不同的衍射效果，从而在下表面形成一个随位置而异的衍射振幅分布，这样形成的衬度，称为衍射衬度。衍衬技术被广泛应用于研究晶体缺陷。如果透射束与衍射束可以重新组合，从而保持它们的振幅和位相，则可直接得到产生衍射的那些晶面的晶格象，或者一个个原子的晶体结构象。这就是相位衬度象，仅适于很薄的晶体试样($\approx 100\text{\AA}$)。

17、说明衍衬成像原理，并说明什么是明场像、暗场像和中心暗场像。

答：晶体的衍射衬度及形成原理：由样品各处衍射束强度的差异形成的衬度称为衍射衬度，或是由样品各处满足布拉格条件程度的差异造成的。

晶体样品成像操作方式有三种

明场成像：只让中心透射束穿过物镜光栏形成的衍衬像称为明场镜。

暗场成像：只让某一衍射束通过物镜光栏形成的衍衬像称为暗场像。

中心暗场像：入射电子束相对衍射晶面倾斜角，此时衍射斑将移到透镜的中心位置，该衍射束通过物镜光栏形成的衍衬像称为中心暗场成像。

18、为啥投射电镜的样品要求非常薄 而扫描电镜没有此要求？

答：透射电子显微镜成像时，电子束是透过样品成像。由于电子束的穿透能力比较低，用于透射电子显微镜分析的样品必须很薄。

由于扫描电镜是依靠高能电子束与样品物质的交互作用，产生了各种信息：二次电子、背散射电子、吸收电子、X射线、俄歇电子、阴极发光和透射电子等。且这些信息产生的深度不同，故对厚度无明确要求

19、要在观察断口形貌的同时，分析断口上粒状夹杂物的化学成分，选择什么仪器？简述具体的分析方法。

答：要在观察断口形貌的同时，分析断口上粒状夹杂物的化学成分，应选用配置有波谱仪或能谱仪的扫描电镜。具体的操作分析方法是：先扫描不同放大倍数的二次电子像，观察断口的微观形貌特征，选择并圈定断口上的粒状夹杂物，然后用波谱仪或能谱仪定点分析其化学成分（确定元素的种类和含量）。

20、扫描电镜的成像原理与透射电镜有何不同？

答：两者完全不同。投射电镜用电磁透镜放大成像，而扫描电镜则是以类似电视机摄影显像的方式，利用细聚焦电子束在样品表面扫描时激发出的各种物理信号来调制而成。

21、表面形貌衬度和原子序数衬度各有什么特点？

答：表面形貌衬度是由于试样表面形貌差别而形成的衬度。利用对试样表面形貌变化敏感的物理信号调制成像，可以得到形貌衬度图像。形貌衬度的形成是由于某些信号，如二次电子、背散射电子等，其强度是试样表面倾角的函数，而试样表面微区形貌差别实际上就是各微区表面相对于入射电子束的倾角不同，因此电子束在试样上扫描时任何两点的形貌差别，表现为信号强度的差别，从而在图像中形成显示形貌的衬度。

二次电子像的衬度是最典型的形貌衬度。由于二次电子信号主要来自样品表层 5-10nm 深度范围，它的强度与原子序数没有明确的关系，而仅对微区刻面相对于入射电子束的位向十分敏感，且二次电子像分辨率比较高，所以特别适用于显示形貌衬度。

原子序数衬度是由于试样表面物质原子序数（或化学成分）差别而形成的衬度。利用对试样表面原子序数（或化学成分）变化敏感的物理信号作为显像管的调制信号，可以得到原子序数衬度图像。背散射电子像、吸收电子像的衬度都含有原子序数衬度，而特征 X 射线像的衬度就是原子序数衬度。粗糙表面的原子序数衬度往往被形貌衬度所掩盖，为此，对于显示原子序数衬度的样品，应进行磨平和抛光，但不能浸蚀。

22、扫描电镜的分辨率受哪些因数的影响，如何提高？

答：因素及提高：

- 1) 扫描电子束的束斑直径：束斑直径越小，分辨率越高。
- 2) 入射电子束在样品中的扩展效应：与样品原子序数有关，轻元素样品，梨形作用体积；重元素样品，半球形作用体积。
- 3) 操作方式及所用的调制信号
- 4) 还受信噪比、杂散磁场、机械振动等因素影响。

23、扫描电镜的工作原理及其在材料研究中的应用

答：工作原理：由电子枪发射出来的电子束，经栅极聚焦后，在加速电压作用下，经过二至三个电磁透镜所组成的电子光学系统，电子束会聚成一个细的电子束聚焦在样品表面。在末级透镜上边装有扫描线圈，在它的作用下使电子束在样品表面扫描。

应用：扫描电镜就是这样采用逐点成像的方法，把样品表面不同的特征，按顺序、成比例地转换为视频传号，完成一帧图像，从而使我们在荧光屏上观察到样品表面的各种特征图像。

24、简述透射电镜成像的四种衬度及产生机理。

①相位衬度，除透射束外还同时让一束或多束衍射束参加成像，就会由于各束的相位相干作用而得到晶格（条纹）像和晶体结构（原子）像，前者是晶体中原子面的投影，而后者是晶体中原子或原子集团电势场的二维投影。用来成像的衍射束越多，得到的晶体结构细节越丰富。相位衬度像能提高小于 1.5nm 的细节，因此被称为高分辨像。

②质厚衬度，由于试样的质量和厚度不同，各部分对入射电子发生相互作用，产生的吸收与散射程度不同，而使得透射电子束的强度分布不同，形成反差，称为质-厚衬度。

③衍射衬度：衍射衬度主要是由于晶体试样满足布拉格反射条件程度差异以及结构振幅不同而形成电子图像反差。

④原子序数衬度，由于试样表面物质原子序数（或化学成分）差异而形成的衬度，利用对试样表面原子序数（或化学成分）变化敏感的物理信号作为显像管的调制信号，可以得到原子序数衬度图像、被散射电子像、吸收电子像的衬度都包含有原子序数衬度，而特征 x 射线像的衬度是原子序数衬度。

25、简述扫描电镜中二次电子像以及背散射电子像的成像机理，其图像衬度分别反映哪些信息？

二次电子像：二次电子产率与电子束入射角度有关，且二次电子信号主要来自样品表层 5~50nm 深度范围，角度越大，作用体积越大。因此，在尖端、小粒子以及较陡的斜面处，二次电子的产额多，图像比较亮。在深的凹槽底部虽然也能产生较多的二次电子，但较难被检测器接收，因此槽底衬度也会显得较暗。而且二次电子对原子序数的变化不敏感。因此，二次电子像可以反应样品的表面形貌。

背散射电子像：主要特点是原子序数衬度，对表面形貌的变化不如二次电子像，且分辨率不高。原子序数衬度，又称化学成分衬度，它是利用对样品微区原子序数变化敏感的物理信号，检测这些信号成像，得到显示微区化学成分差别的像衬度。背散射电子像信息从表面 0.1~1 微米层内发射出来，因此背散射电子像能反映试样表层较深处的情况；对原子序数变化敏感，适合观察成分的空间分布。

26、在一块冷轧钢板中可能存在哪几种内应力？它们的衍射谱有什么特点？

答：在一块冷轧钢板中可能存在三种内应力，它们是：第一类内应力是在物体较大范围内或许多晶粒范围内存在并保持平衡的应力。称之为宏观应力。它能使衍射线产生位移。

第二类应力是在一个或少数晶粒范围内存在并保持平衡的内应力。它一般能使衍射峰宽化。

第三类应力是在若干原子范围存在并保持平衡的内应力。它能使衍射线减弱。

27、实验中选择 X 射线管以及滤波片的原则是什么？已知一个以 Fe 为主要成分的样品，试选择合适的 X 射线管和合适的滤波片？

答：实验中选择 X 射线管的原则是为避免或减少产生荧光辐射，应当避免使用比样品中主元素的原子序数大 2~6（尤其是 2）的材料作靶材的 X 射线管。

选择滤波片的原则是 X 射线分析中，在 X 射线管与样品之间一个滤波片，以滤掉 K_{β} 线。滤波片的材料依靶的材料而定，一般采用比靶材的原子序数小 1 或 2 的材料。

分析以铁为主的样品，应该选用 Co 或 Fe 靶的 X 射线管，它们的分别相应选择 Fe 和 Mn 为滤波片。

28、衍射线在空间的方位取决于什么？而衍射线的强度又取决于什么？

答：衍射线在空间的方位主要取决于晶体的面网间距，或者晶胞的大小。

衍射线的强度主要取决于晶体中原子的种类和它们在晶胞中的相对位置。

29、磁透镜的像差是怎样产生的？如何来消除和减少像差？

答：像差分为球差，像散，色差。

球差是磁透镜中心区和边沿区对电子的折射能力不同引起的。增大透镜的激磁电流可减小球差。

像散是由于电磁透镜的周向磁场不非旋转对称引起的。可以通过引入一强度和方位都可以调节的矫正磁场来进行补偿。

色差是电子波的波长或能量发生一定幅度的改变而造成的。稳定加速电压和透镜电流可减小色差。

30、别从原理、衍射特点及应用方面比较 X 射线衍射和透射电镜中的电子衍射在材料结构分析中的异同点。

答：原理：X 射线照射晶体，电子受迫振动产生相干散射；同一原子内各电子散射波相互干涉形成原子散射波；晶体内原子呈周期排列，因而各原子散射波间也存在固定的位相关系而产生干涉作用，在某些方向上发生相长干涉，即形成衍射。

- 特点：
- 1) 电子波的波长比 X 射线短得多
 - 2) 电子衍射产生斑点大致分布在一个二维倒易截面内
 - 3) 电子衍射中略偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射
 - 4) 电子衍射束的强度较大，拍摄衍射花样时间短。

应用：硬 X 射线适用于金属部件的无损探伤及金属物相分析，软 X 射线可用于非金属的分析。透射电镜主要用于形貌分析和电子衍射分析（确定微区的晶体结构或晶体学性质）

31、电子束入射固体样品表面会激发哪些信号？它们有哪些特点和用途？

答：主要有六种：1)背散射电子：能量高；来自样品表面几百 nm 深度范围；其产额随原子序数增大而增多.用作形貌分析、成分分析以及结构分析。

2)二次电子：能量较低；来自表层 5—10nm 深度范围；对样品表面化状态十分敏感。不能进行成分分析，主要用于分析样品表面形貌。

3)吸收电子：其衬度恰好和 SE 或 BE 信号调制图像衬度相反；与背散射电子的衬度互补。

吸收电子能产生原子序数衬度，即可用来进行定性的微区成分分析。

4)透射电子：透射电子信号由微区的厚度、成分和晶体结构决定。可进行微区成分分析。

5)特征 X 射线：用特征值进行成分分析，来自样品较深的区域。

6)俄歇电子：各元素的俄歇电子能量值很低；来自样品表面 1-2nm 范围。它适合做表面分析。

32、宏观应力对 X 射线衍射花样的影响是什么？衍射仪法测定宏观应力的方法有哪些？

答：宏观应力对 X 射线衍射花样的影响是造成衍射线位移。衍射仪法测定宏观应力的方法有两种，一种是 0° - 45° 法。另一种是 $\sin^2\psi$ 法。

33、请说明多相混合物物相定性分析的原理与方法？

答：多相分析原理是：晶体对 X 射线的衍射效应是取决于它的晶体结构的，不同种类的晶体将给出不同的衍射花样。假如一个样品内包含了几种不同的物相，则各个物相仍然保持各自特征的衍射花样不变。而整个样品的衍射花样则相当于它们的迭合，不会产生干扰。这就为我们鉴别这些混合物样品中和各个物相提供了可能。关键是如何将这几套衍射线分开。这也是多相分析的难点所在。

多相定性分析方法

(1) 多相分析中若混合物是已知的，无非是通过 X 射线衍射分析方法进行验证。在实际工作中也能经常遇到这种情况。

(2) 若多相混合物是未知且含量相近。则可从每个物相的 3 条强线考虑，采用单物相鉴定方法。

1) 从样品的衍射花样中选择 5 相对强度最大的线来，显然，在这五条线中至少有三条是肯定属于同一个物相的。因此，若在此五条线中取三条进行组合，则共可得出十组不同的组合。其中至少有一组，其三条线都是属于同一个物相的。当逐组地将每一组数据与哈氏索引中前 3 条线的数据进行对比，其中必可有一组数据与索引中的某一组数据基本相符。初步确定物相 A。

2) 找到物相 A 的相应衍射数据表，如果鉴定无误，则表中所列的数据必定可为实验数据所包含。至此，便已经鉴定出了一个物相。

3) 将这部分能核对上的数据，也就是属于第一个物相的数据，从整个实验数据中扣除。

4) 对所剩下的数据中再找出 3 条相对强度较强的线，用哈氏索引进比较，找到相对应的物相 B，并将剩余的衍射线与物相 B 的衍射数据进行对比，以最后确定物相 B。

假若样品是三相混合物，那么，开始时应选出七条最强线，并在此七条线中取三条进行组合，则在其中总会存在有这样一组数据，它的三条线都是属于同一物相的。对该物相作出鉴定之后，把属于该物相的数据从整个实验数据中除开，其后的工作便成为一个鉴定两相混合物的工作了。

假如样品是更多相的混合物时，鉴定方法原理仍然不变，只是在最初需要选取更多的线以供进行组合之用。

在多相混合物的鉴定中一般用芬克索引更方便些。

(3) 若多相混合物中各种物相的含量相差较大，就可按单相鉴定方法进行。因为物相的含量与其衍射强度成正比，这样占大量的那种物相，它的一组衍射线强度明显地强。那么，就可以根据三条强线定出量多的那种物相。并属于该物相的数据从整个数据中剔除。然后，再从剩余的数据中，找出在条强线定出含量较从的第二相。其他依次进行。这样鉴定必须是各种间含量相差大，否则，准确性也会有问题。

(4) 若多相混合物中各种物相的含量相近，可将样品进行一定的处理，将一个样品变成二个或二个以上的样品，使每个样品中有一种物相含量大。这样当把处理后的各个样品分析作 X 射线衍射分析。其分析的数据就可按 (3) 的方法进行鉴定。

样品的处理方法有磁选法、重力法、浮选，以及酸、碱处理等。

(5) 若多相混合物的衍射花样中存在一些常见物相且具有特征衍射线，应重视特征线，可根据这些特征性强线把某些物相定出，剩余的衍射线就相对简单了。

(6) 与其他方法如光学显微分析、电子显微分析、化学分析等方法配合。

34、二次电子像和背散射电子像在显示表面形貌衬度时有何相同与不同之处？

答：二次电子像：1) 凸出的尖棱，小粒子以及比较陡的斜面处 SE 产额较多，在荧光屏上这部分的亮度较大。

2) 平面上的 SE 产额较小，亮度较低。

3) 在深凹槽底部尽管能产生较多二次电子，使其不易被控制到，因此相应衬度也较暗。

背散射电子像：1) 用 BE 进行形貌分析时，其分辨率远比 SE 像低。

2) BE 能量高，以直线轨迹逸出样品表面，对于背向检测器的样品表面，因检测器无法收集到 BE 而变成一片阴影，因此，其图象衬度很强，衬度太大会失去细节的层次，不利于分析。因此，BE 形貌分析效果远不及 SE，故一般不用 BE 信号。

35、简要说明多晶（纳米晶体）、单晶及非晶衍射花样的特征及形成原理。

答：单晶花样是一个零层二维倒易截面，其倒易点规则排列，具有明显对称性，且处于二维网络的格点上。因此表达花样对称性的基本单元为平行四边形。单晶电子衍射花样就是 $(uvw)^*$ 零层倒易截面的放大像。

多晶面的衍射花样为：各衍射圆锥与垂直入射束方向的荧光屏或照相底片的相交线，为一系列同心圆环。每一族衍射晶面对应的倒易点分布集合而成一半径为 $1/d$ 的倒易球面，与 Ewald 球的相贯线为圆环，因此，样品各晶粒 $\{hkl\}$ 晶面族晶面的衍射线轨迹形成以入射电子束为轴、 2θ 为半锥角的衍射圆锥，不同晶面族衍射圆锥 2θ 不同，但各衍射圆锥共顶、共轴。

非晶的衍射花样为一个圆斑。

36、XRD 衍射峰出现移动的因素有哪些？

XRD 峰值向左偏移通常是指向小角度偏移，意味着晶格常数变大，常见是掺入了比主体原子半径大的杂原子。向右偏移通常是指相高角度偏移，意味着晶格常数变小，常见是掺入了比主体原子半径小的杂原子。

如果不是全谱所有峰都发生位移而只是少数或个别高角度衍射峰发生位移，则不是掺杂原子引起晶格常数变化所致，很可能是存在宏观残余应力引起晶格畸变的反映。宏观残余应力可能引起晶格各向异性收缩，对某些衍射为压应力时衍射峰向高角度发生位移，反之为拉应力时衍射峰向低角度发生位移。

37、XRD 衍射峰出现宽化的因素有哪些？

①仪器宽化：由于射线的不平行、不单一，试样的吸收、光阑尺寸等仪器因素引起的。

②物理宽化：包括晶块细化引起的宽化和晶格畸变引起的宽化。

晶块细化：三维尺寸很小的晶体所对应的倒易点阵变为具有一定立体的倒易体元。在多晶体衍射的瓦尔德球图解中，倒易球成为具有一定厚度的面壳层，倒易球与反射球相交成一环带，从反射球心向该环带连线成为一定厚度的衍射圆锥，所以衍射线宽化。

晶格畸变：晶块尺寸范围内的微观应力或晶格畸变，能导致晶面间距发生对称性的改变 $d \pm \Delta d$ 。晶面间距等于倒易矢量的倒数，晶面间距改变 Δd ，必然导致倒易矢量产生相应的波动，即在多晶体的衍射德沃尔德球图解中，倒易球变成具有一定厚度的面壳层。当反射球和倒易球相交时，可以直观地看出衍射宽化。

晶体中的各类缺陷也可能导致谱线宽化效应，包括空位、间隙原子、位错、层错等。

38、为什么采用高角度 XRD 谱区来计算晶格常数值较为精确？

当衍射角较高时，由 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \cot\theta\Delta\theta$ 可知，随 θ 增加，分辨率 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ 提高。因为 $\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta$ ，所以在测量误差 $\Delta\theta$ 一定的条件下， θ 越大，点阵常数的相对误差越小。所以进行点阵常数的精确测定时要选择高角度的衍射线。

39、一种混有二氧化硅和炭黑的聚四氟乙烯结构。1) 确定结构中二氧化硅和炭黑的含量；2) 如何研究无机填料填充聚四氟乙烯的表面结构？

1) 利用 TG 测量无机填料的含量，因为树脂分解后无机填料仍残留。

2) 利用 SEM、TEM 表征纳米粒在复合材料中分散情况。表征综合情况，界面特征。

利用红外表征表面的官能团情况。利用拉曼光谱强度测量纳米粒子分散浓度、含量。

40、试简述 Raman 光谱法、红外光谱法和紫外 - 可见吸收光谱法在结构分析中的特点。CS₂

是线性分子，试画出它的基本振动类型，并指出哪些振动是红外活性的？哪些振动是拉曼活性的？

答：拉曼光谱与红外光谱同属分子振动光谱。前者中的 Raman 位移相当于后者中的吸收频率，两种光谱中每条谱带都相应于分子中某官能团的振动。

但要注意，拉曼光谱与红外光谱产生的机制有着本质的区别。前者是散射光谱，后者是吸收光谱。前者是由于诱导偶极矩的变化而产生的，后者是由于固有偶极矩的变化而产生的，因此，前者对分子中的非极性基团敏感，而后者对极性基团敏感。

一些对称性较高的基团，极性很小，红外吸收很弱，但在拉曼光谱中却有较强谱带。总的来说，红外光谱更适合表征聚合物的侧基和端基，而拉曼光谱更多用于研究聚合物的骨架结构。

紫外-可见吸收光谱法：

紫外可见吸收光谱法是利用某些物质的分子吸收 10 ~ 800nm 光谱区的辐射来进行分析测定的方法，这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁，广泛用于有机和无机物质的定性和定量测定。该方法具有灵敏度高、准确度高、选择性优操作简便、分析速度好等特点。

41、采用什么方法可以区分 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁类型？

答：用不同极性的溶剂溶解待测物质，扫描紫外—可见吸收光谱，根据 λ_{\max} 红移还是蓝移的方法可以区别 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁类型。溶剂极性越大， $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁向短波方向移动， $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁向长波方向移动。

42、以面心立方为例，结合布拉格方程和晶面间距公式，分析利用 X 射线衍射（XRD）测量晶格常数时，为什么采用高角度 XRD 谱区来计算的晶格常数值较为精确？而不是采用各个线条测量结果的平均值？

$$\lambda = 2d \sin \theta; \quad a = \frac{\lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{2 \sin \theta}。$$

根据 $2d \sin \theta = \lambda$ ，求微分可得 $\Delta \lambda = 2 \Delta d \sin \theta + 2 d \cos \theta \Delta \theta$ ，从而

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \cot \theta \Delta \theta$$

不考虑波长误差，则计算精度 $\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta (= \frac{\Delta a}{a})$

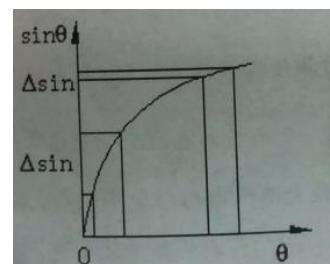
当 $\theta \rightarrow 90^\circ$ ， $\cot \theta \rightarrow 0$

所以在测量误差 $\Delta \theta$ 一定的条件下， θ 越大，晶面间距相对误差越小，晶格常数的相对误差越小，所以进行晶格常数计算的精确测定时要选择高角度的衍射线。

可知点阵的晶格常数可以通过 X 射线衍射位置(θ)的测量中获得。因此 a 的精度主要取决于 $\sin \theta$ 的精度。 θ 角的测试精度 $\Delta \theta$ 一定时， $\sin \theta$ 的变化与 θ 的范围有很大关系。

可以看出高 θ 角时所测 $\sin \theta$ 值比低 θ 角时精确得多。

因此，应选择接近 90° Cn 线条进行测量。



43、分析一下 X 射线衍射（XRD）图谱中：

(1) XRD 衍射峰出现移动（左移或右移）的因素有哪些？

(2) XRD 衍射峰出现宽化的因素有哪些？

(1) ①时间常数和扫描速度增大会令峰向入射方向移动；②宏观应力会引起可产生衍射的同名晶面发生均匀应变，因此衍射峰的角度也会发生变化，图谱上的峰整体移动；③可能参入杂质，用 $2d \sin \theta = n\lambda$ ， λ 不变，峰右移动， θ 变大，说明混入了晶面间距比样品小的物质，反过来左移也是。

(2) ①时间常数和扫描速度变大，引起不对称宽化；②晶粒过细，会导致峰宽化；③微观应力引起晶格畸变，导致峰宽化。

实际晶体中由于存在晶体缺陷等破坏晶体完整性的因素，导致衍射谱线的峰值强度降低，峰形变宽。

44、当基体中有数十至数百纳米的第二相粒子析出时，可采用哪几种方法进行测试分析？阐述各种方法的特点。

答：SEM、AFM、TEM、EMPA

SEM：①仪器分辨本领较高。二次电子像分辨本领可达 1.0nm(场发射)，3.0nm(钨灯丝)；

②仪器放大倍数变化范围大（从几倍到几十万倍），且连续可调；

③图像景深大，富有立体感。可直接观察起伏较大的粗糙表面（如金属和陶瓷的断口等）；

④试样制备简单。块状或粉末的试样不加处理或稍加处理，就可直接放到 SEM 中进行观察，比透射电子显微镜（TEM）的制样简单；

⑤电子束对样品的损伤与污染程度较小；

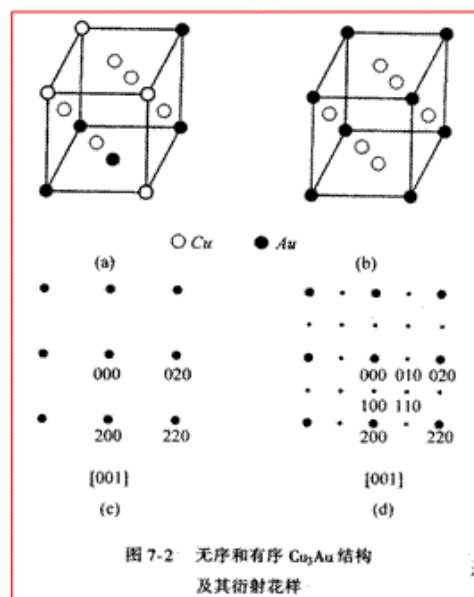
⑥在观察形貌的同时，还可利用从样品发出的其他信号作微区成分分析

AFM：可以测试绝缘体的表面形貌和性能，测量探针与样品表面的相互作用力。

TEM：TEM 常用于研究纳米材料的结晶情况，观察纳米粒子的形貌、分散情况及测量和评估纳米粒子的粒径。是常用的纳米复合材料微观结构的表征技术之一。

EMPA：①显微结构分析；②元素分析范围广；③定量分析准确度高；④不损坏试样、分析速度快；⑤微区离子迁移研究

45、已知 Cu_3Au 为面心立方结构，可以以有序和无序两种结构存在，请画出其有序和无序结构[001]晶带的电子衍射花样，并标定出其指数。



46、热分析应用对比等

DTA/DSC曲线峰的物理、化学来源

物理变化				化学变化					
现象	热效应		可逆性	峰形	现象	热效应		可逆性	峰形
	吸热	放热				吸热	放热		
晶型转变	√	√	√	尖锐峰	脱水	√		×	尖锐峰
熔融	√		√	尖锐峰	燃烧		√	×	不定
析晶		√	√	尖锐峰	聚合		√	×	不定
蒸发	√		×	平缓峰	催化		√	×	不定
吸附		√	×√	平缓峰	树脂固化		√	×	不定
脱附	√		×√	平缓峰	氧化降解		√	×	不定
玻璃化转变	√		√	台阶	气氛还原	√		×	不定
热容转变	√	√	√	台阶	热裂解	√	√	×	不定
液晶转变	√		√	尖锐峰	固相反应	√	√	×	不定

性能	DS C	DT A	TG A	TM A	DM A
比热容	▲	△			
焓变，转化焓	▲	△			
熔化焓，结晶度	▲	△			
熔点，熔融行为（液体分数）	▲	△		△	
结晶非聚合物质的纯度	▲		▲		
结晶行为，过冷	▲	△			
汽化，升华，解吸	▲	△	▲		
固-固过渡，多态	▲	▲		△	
玻璃化转变，无定形软化	▲	△		▲	▲
热分解，热解，解聚和降解	△	△	▲	△	
温度稳定性	△	△	▲	△	
化学反应，例如。聚合	▲	△	△		
研究反应动力学和应用动力学（预测）	▲	△	▲		
氧化降解，氧化稳定性	▲	▲	▲	△	
成分分析	▲		▲		
比较不同批次和批次的竞争产品	▲	△	▲	△	△
线膨胀系数				▲	
弹性模量				△	▲
剪切模量					▲
机械阻尼					▲

粘弹性行为

△

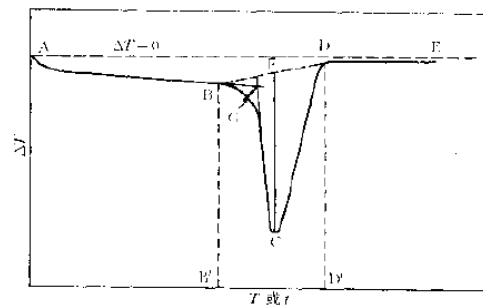
▲

▲表示“非常合适”，△表示“不太合适”

47、熔点的测定：DSC/DTA

B: 起始温度 G: 外推起始温度 (峰的前沿最大斜率出的切线与前基线延长线的交点处温度) C: 峰顶温度 D: 终止温度

ICTAC 规定 G 点对应温度为熔点, 其温度准确且不受升温速率的影响



如果用峰顶温度代表熔点, 则必须作一组升温速率下的熔点, 外推到升温速率为零时的温度才是真正的熔点

48、测玻璃化转变温度的原理：DSC/DTA、TMA、DMTA

DSC 测 T_g 原理:

根据聚合物在 T_g 前后比热会发生较大变化, 使用 DSC 等可检测到这种热效应, 在等速升温时表现在曲线上是一个吸热方向的台阶。以台阶前后两条外推基线分别与曲线拐点处切线的两个交点的温度平均值作为 T_g。

TMA 测 T_g 原理:

TMA 是测定材料膨胀系数常用的一种方法。根据聚合物在 T_g 前后膨胀系数发生明显变化来测定 T_g。在 TMA 曲线上表现为在某温度区间内的一个弧线, 该弧线前后切线的交叉点即为 T_g。

DMTA 测 T_g 原理:

DMTA 是对试样施加恒定振幅的正弦交变应力, 观察应变随温度或时间的变化规律, 从而计算力学参数用以表征材料粘弹性的一种试验方法。在聚合物玻璃化转变过程中, 其粘弹性有很大改变, 从而可用 DMTA 测定 T_g。DMTA 曲线通常有储能模量、损耗模量、损耗因子这三个信号, 对应的 T_g 也可有三种取法, 分别为存储模量的台阶式下降曲线部分的起始点、损耗模量的峰值温度、损耗因子的峰值温度。

玻璃化转变温度受聚合物分子量, 增塑剂用量、共聚物或共混物组分比例、交联度的多少以及聚合物中相邻分子之间的作用力影响。

49、比热容的测定：DSC/DTA

(1) 直接法 (误差较大)

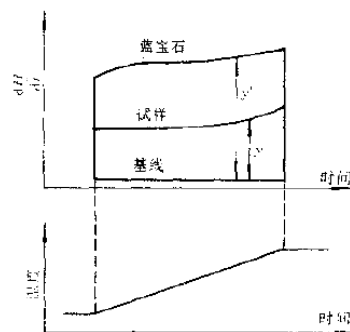
$$C_p = c \cdot m = \frac{dH}{dT} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\beta} \therefore c = \frac{dH/dt}{m \cdot \beta}$$

左侧为曲线纵坐标, 将试样质量和升温速率代入即可求出比热容

误差原因：1) 在测定的温度范围内，升温速率不是绝对线性的

2) 仪器校正常数在整个测定区不是一个恒定值

3) 在整个测定范围内，基线不可能完全平直



(2) 间接法 (三线法)

用试样和一标准物质在其他条件相同下进行扫描，然后量出二者的纵坐标进行计算。标准物质要求在所测的温度范围内没有化学和物理变化，并且比热容已知。常用的标准物是蓝宝石。

具体做法：

1. 先用两个空样品皿，以一定的升温速度做一条基线

2. 放入蓝宝石样品，用同样的条件做一条 DSC 曲线

3. 再用同样条件，做未知试样的 DSC 曲线

试样热焓变化： $y = cm\beta$ 蓝宝石热焓变化： $y' = c'm'\beta$

$$c = c' \frac{m' y}{m y'}$$

两式相除整理得：

测定比热容后，可以用下列方程的图解积分法，计算物质的热力学参数

焓 ΔH ：

$$H_T - H_0 = \int_0^T c_p dT$$

熵 ΔS ：

$$S_T - S_0 = \int_0^T c_p \frac{dT}{T}$$

自由能 ΔF ：

$$F_T - F_0 = (H_T - H_0) - T(S_T - S_0)$$

50、纯度的测定：DSC/DTA

纯度越高，熔点越高，熔融峰越尖锐。

熔点下降法：材料不纯导致熔点下降

$$T_0 - T_m = \frac{RT_0^2 X_2}{\Delta H_{\text{融化}}}$$

T_0 为纯物质的熔点， T_m 为已掺杂材料的熔点。

T_m 一般用作图法求 $f = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_s}$ 定义 f 为试样在温度为 T_s 时已融化的分数，将 T_s 对 $1/f$ 作图应为直线

$T_s = T_0 - \frac{T_0 - T_m}{f}$ ，斜率为 $T_0 - T_m$ ，即熔点下降值，将其带入方程可得纯度

51、结晶度的测定：DSC/DTA

聚合物熔融热与其结晶度成正比，
$$\theta = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\%$$

测定 100%结晶度时的熔融热的方法：直接测、外推、采用模拟物代替

利用等速降温结晶热可以计算结晶性线型均聚物的分子量，计算依据：1.过冷度，过冷度越大结晶速率越快，2.分子量，在一定范围内，分子量越大，分子链的迁移越困难，结晶速率越慢。

avrami 方程：描述等温结晶总速率变化的动力学关系式

$$1 - \theta = \exp(-zt^n)$$

θ ：结晶度 z ：结晶速率常数 t ：结晶时间 n ：表征成核及其生长方式的整数

用 DSC 研究高聚物的结晶过程一般有两种方法：非等温降温法（操作简单，理论处理复杂）、等温法（操作要求严格，理论处理方便）

(1) 100%结晶试样，用 DSC(DTA)测 ΔH_f^*

(2) 已知结晶度（10%，20%，30%等），用 DSC(DTA)测 ΔH_f ，作 $\theta \sim \Delta H_f$ 关系图，外推得到 $\theta = 100\%$ 时的 ΔH_f

(3) 用模拟物代替；(C₃₂H₆₆→100%结晶的 PE)

52、固化反应的测定：DSC/DTA、TG/DTG

固化度：

由于固化反应为放热反应，因此可根据 DSC 曲线上的固化反应放热峰的面积来估算聚合物的固化程度。

分别取一定量的样品及完全未固化的树脂上机测试，得到具有反应热峰的 DSC 曲线，通过曲线上的反应热(ΔH)来计算固化率：

$$\alpha = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_R}{\Delta H_0} \times 100\%$$

ΔH_0 ：完全未固化的树脂体系进行完全固化时放出的总热量

ΔH_R ：固化后剩余反应热

热固化材料的**固化工艺温度**的确定：因为 DSC 曲线峰值温度随升温速率而变，因此，在测定某一热固性材料的固化温度时，会因为升温速率不同而得出不同的固化温度（放热峰），采用 T- β 图外推法，外推到升温速率为 0 时的温度，即固化工艺温度的近似值。

热塑性材料的注射成型温度的确定：利用 DSC 技术可以测出各种塑料的 T_g （玻璃化转变温度）、 T_m （熔点）、 T_d （分解温度）

对非晶态塑料而言，加工温度约为 $T_p = \frac{1}{2}(T_g + T_d)$

对结晶态热塑性塑料而言，加工温度约为 $T_p = \frac{1}{2}(T_m + T_d)$

固化反应动力学：

通过改变 DSC 测试中的升温速率，测出不同的 DSC 曲线，再通过数据处理，可计算固化反应动力学参数，如反应活化能 E ，反应级数 n 和反应速率常数 k 。

非等温多重速率扫描法：环氧树脂和固化剂按照理论配比计算好后混合均匀制样，取样品 5-8 毫克，放入坩埚中，密封后进行 DSC 测试。DSC 测试时最好选择四个扫描速率的，扫描速率要根据样品的情况而定，通常有 5、10、15、20K/min，也有 2.5、5、10、20K/min 等；扫描范围也需要根据样品而定，常温固化的固化剂，扫描起始温度选择低些，最好低于室温 20℃左右，高温固化的固化剂可以选择从室温开始扫描，一般就从 25℃扫，最高扫描温度可以设置到 260℃，一般环氧树脂容易在 260℃后发生分解，所以一般扫描到 210℃就行，除非必须扫描到高温，只要固化峰出完全即可结束扫描。

对 DSC 曲线进行基线校正，并使得基线归零。利用归零后的 DSC 曲线获得 $\alpha \sim t$ 曲线或者 $\alpha \sim T$ 曲线。获取 $d\alpha/dT \sim T$ 曲线，对 $\alpha \sim T$ 曲线取微分获得对应的 $d\alpha/dT \sim T$ 曲线。代入相关拟合方程。

$$d\alpha/dt = K_1 \alpha (1 - \alpha)^2 (1 + 2\alpha \Delta r) \quad (12)$$

在 α 较小时， $2\alpha \Delta r \ll 1$ ；所以

$$d\alpha/dt = K_1 \alpha (1 - \alpha)^2 \quad (13)$$

(12)、(13) 两式为环氧树脂与二胺固化的动力学方程。

读取峰值温度和对应的扫描速率，此时可以进行外推法的数据处理，以升温速率为横坐标，以峰顶温度为纵坐标，做直线，外推到升温速率为 0 的地方获得的温度即为固化反应的温度。关于起始固化温度、后固化温度的选择也可以采用外推法获得。起始固化温度和后固化温度的选择方法比较多，一种是偏离基线 5% 的可以认为是起始固化温度，还有一种是做峰的切线，就是峰形起始位置切线相交点的温度为起始固化温度，后固化温度的确定同样可以采用该方法。

TG/DTG:

酚醛树脂固化，最佳固化温度（固化度最大），固化度 $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$ ， m_0 反应初始质量， m_t 时的质量， m_∞ 反应结束时的质量。

53、热氧化稳定性——氧化诱导期的测定：DSC/DTA、TG/DTG

氧化诱导期法是一种简便可行的加速老化的试验方法，虽然不能代表材料在复杂使用环境下的事实结果，但是可以在一定程度下预测材料的热氧稳定性，从而用来指导生产选材，优化产品。

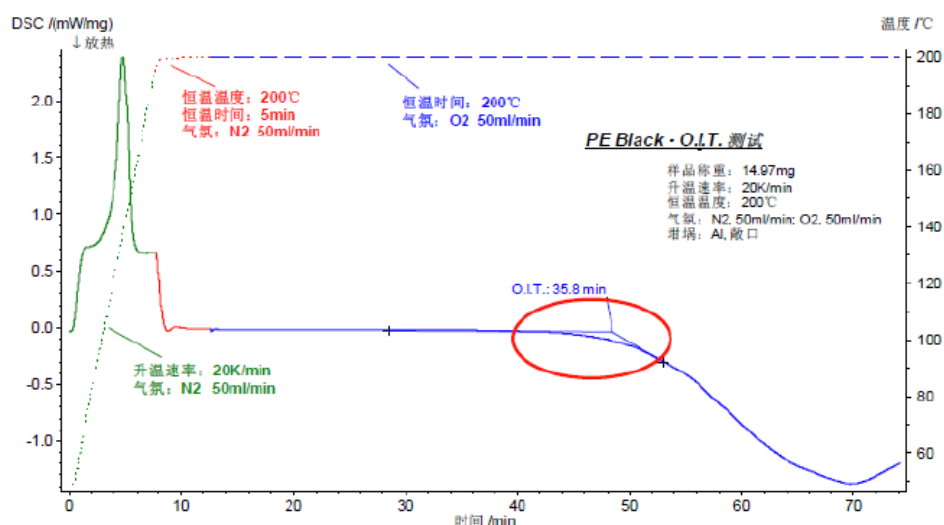
目前普遍采用的方法是利用 DSC 测定高聚物的氧化诱导期。该法是在给定的温度条件下测定聚合物开始氧化所需的时间。利用这种方法，对具有不同含量的抗氧化剂的高聚物作一系列的温度测定，再利用外推法可求出高分子聚合物在室温下的估计寿命。

氧化诱导时间（等温 OIT）：

试样和参比物在惰性气氛中以恒定的速率升温。达到规定温度时，切换到相同流速的氧气或者空气。然后将试样保持在该恒定的温度下，直到在热分析曲线上显示出氧化反应。等温 OIT 就是开始通氧气或空气到氧化反应开始的时间间隔。氧化的起始点是由试样的突然放热来表明的。具体体现在 DSC 曲线上（台阶）。

氧化诱导温度（动态 OIT）：

试样和参比物在氧气或者空气气氛中以恒定的速率升温，直到在热分析曲线上显示出氧化反应。动态 OIT 就是氧化反应开始的温度。氧化的起点是由试样放热的突增来表明的，可通过 DSC 曲线来观察。

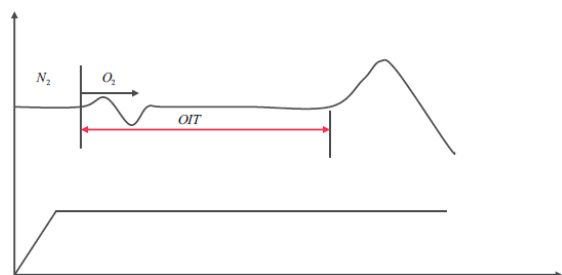


①等温 OIT 点的标定是以通氧前的一段平稳的曲线与试样氧化后的一段平稳的曲线的交点（切线分析法）

②试样温度越高，氧化诱导时间越短；升温速率越快氧化诱导期温度也越高。氧化诱导时间和氧化诱导温度还和试样承受氧化的表面积有关。

TG/DTG:

在恒定温度下，从通氧开始，直到 TG 曲线上发生增重的时间。



54、形状记忆合金——相转变测试、测定相图：DSC/DTA

测相变温度（加热过程吸热峰，冷却过程放热峰）

55、共聚和共混物中的成分检测：DSC/DTA

聚合物共混的相容性往往用 T_g 测定来研究，相容性好的两聚合物的 T_g 在共混物中表示出相互靠近或称一个统一的 T_g 。相反，不相容的两聚合物的 T_g 在共混后仍表现出远离的 T_g 。

相容性越好，熔点越相互靠近，结晶度（峰面积）降低越大。

56、增塑剂有效性的测定：DSC/DTA

在塑料中添加增塑剂的目的是改善塑料的熔融流动性能和加工性能。由于增塑剂的加入可降低聚合物的熔点，熔点可通过 DSC 进行测试。DSC 曲线横坐标为温度，熔点可从 DSC 曲线的熔融吸热峰位置得到，熔点下降即熔融吸热峰对应的温度降低。

57、材料热稳定性：TG/DTG

①简单相同条件比较法，采用相同的实验条件，比较开始的失重温度。

②关键温度表示法，用一个特征温度来说明材料热稳定性。包括起始分解；外推起始分解；外推终止；终止温度；失重率 5%、10%、50%；ISO 法，失重率 20%，50%连线基线交点；ASTM 法。

③最大失重速度法，比较失重速率。测 TG 曲线下降段的转折点温度，或微商热重分析曲线的峰顶温度。最大失重速度点温度。

58、测定样品中有机物、无机物的含量，共混物组成：TG/DTG

挥发性的添加剂和杂质，在树脂分解前析出，可测增塑剂含量，无机填料在树脂分解后仍然残留

其他：固体表面的气体吸附过程研究；氧化或分解反应及其动力学研究；材料的老化和寿命测定

59、热膨胀仪 (DIL)、TMA、DMTA 应用范围

热膨胀仪 (DIL) 可以广泛应用于陶瓷材料、金属材料、聚合物、建筑材料、耐火材料、复合材料等领域

TMA 应用范围

- | | | | |
|------------|-------------|-------------|------------|
| • 线膨胀与收缩 | • 软化点检测 | ✓ 线性膨胀 / 收缩 | ✓ 力 / 形变分析 |
| • 玻璃化温度 | • 相转变过程 | ✓ 线膨胀系数 | ✓ 模量 |
| • 致密化和烧结过程 | • 添加剂和原材料影响 | ✓ 烧结 | ✓ 粘弹性 |
| • 热处理工艺优化 | • 反应动力学研究 | ✓ 速率控制烧结 | ✓ 蠕变 |

为什么使用DMA?

使用DMA可以用来评估温度、频率对材料机械性能影响。

- | | | |
|--------------|------------|------------------------|
| ◆ 模量 (刚性) | ◆ 固化速率和固化度 | ◆ 特定频率范围内的力学性能 |
| ◆ 阻尼 (损耗模量) | ◆ 材料的吸音效果 | ◆ 模量信息 |
| ◆ 相转变温度和软化温度 | ◆ 抗冲击强度 | ◆ 测试松弛过程 |
| ◆ 粘弹性 | ◆ 蠕变 | ◆ 与DSC相比可以更灵敏地测量 T_g |
| | | ◆ 固化反应 |
| | | ◆ 填料的影响 |
| | | ◆ 分子间相互作用 |

60、热膨胀系数

当物体的温度从 T_1 上升到 T_2 时, 其体积也从 V_1 变化为 V_2 , 则该物体在 $T_1 - T_2$ 的温度范围内, 温度每上升一个单位。单位体积物体的平均增长量为平均体膨胀系数。线膨胀系数, 其意义是温度升高 1°C 时单位长度上所增加的长度, 单位为 $\text{cm} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。按下式计算由室温至试验温度的各温度间隔的线膨胀系数:

$$\alpha(t_0; t) = \frac{1}{L_0} \times \frac{L - L_0}{t - t_0}$$

式中: t_0 ——初始温度, $^\circ\text{C}$; t ——实际 (恒定或变化) 的试样温度, $^\circ\text{C}$; L_0 ——受测玻璃试样, 在温度为 t_0 时的长度, mm; L ——温度为 t 时的试样长度, mm。

若标称初始温度 t_0 为 20°C ; 因此平均线性热膨胀系数就应表示为 $\alpha(20^\circ\text{C}; t)$ 。

61、尺寸稳定性/结构稳定性

通过 DIL/TMA/DMTA 进行表征, 测试试样分子对热能引起变化的响应, 包括晶体结构、晶格振动及物理和化学状态改变。

DIL, 尺寸大且不均匀; TMA, 薄膜、纤维样品。需要作用力灵活可调, 需要作用力反位宽精度高。

二、材料的化学组成及物质结构分析

62、紫外可见光谱 (UV-VIS)

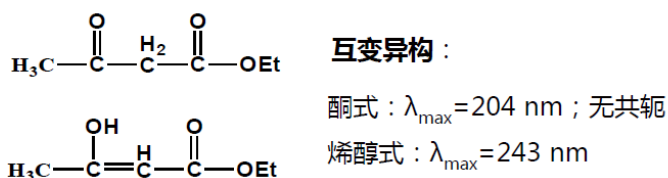
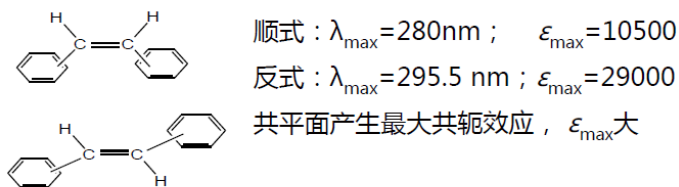
- ◆ 定性分析、结构分析和定量分析；以及物理化学参数（相对分子质量、配合物的稳定常数等）

1. 定性分析

- ◆ 无机元素：应用较少，可用发射光谱法或化学分析法
- ◆ 有机化合物：有一定的局限性；鉴定不饱和有机化合物（共轭体系），推知未知物的骨架结构
- ◆ 辅助方法
- ◆ 分析方法：比较吸收光谱曲线；用经验规则计算最大吸收波长，然后与实测值进行比较

- ◆ 吸收光谱曲线的形状、吸收峰的数目及最大吸收波长的位置 λ_{\max} 和相应的摩尔吸收系数 ϵ_{\max}
 - 定性鉴定的依据
- ◆ λ_{\max} 和 ϵ_{\max}
 - 定量鉴定的主要参数
- ◆ 不同分子结构可能有相同的UV-VIS

2. 立体结构和互变结构的确定



3. 定量分析

- ◆ 朗伯 - 比耳定律
- ◆ 吸收强度大， ϵ 达 $10^4 \sim 10^5 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ◆ 灵敏度高， $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ ；准确度好
- (1) 单组分物质
 - ◆ 工作曲线法
 - ◆ 标准对比法
- (2) 多组分
 - ◆ 在最大吸收波长处测定其吸光度的加和值——解一次方程组——得各组分含量

63. 红外光谱

(一) 定性分析

1. 已知物的鉴定

- ◆ 将试样的谱图与标准的谱图进行对照，或者与文献上的谱图进行对照
 - 如用计算机谱图检索，则采用相似度来判别
 - 使用文献上的谱图应当注意试样的物态、结晶状态、溶剂、测定条件以及所用仪器类型均应与标准谱图相同

确定未知物的不饱和度



由元素分析的结果可求出化合物的经验式，由相对分子质量可求出其化学式，并求出不饱和度——可推出化合物可能的范围

- 不饱和度表示有机分子中碳原子的不饱和程度
- 计算不饱和度 Ω 的经验公式为

$$\Omega = 1 + n_4 + (n_3 - n_1)/2$$

式中 n_4 、 n_3 、 n_1 分别为分子中所含的四价、三价和一价元素原子的数目。二价原子如S、O等不参加计算

2. 未知物结构的测定



- ◆ 若未知物不是新化合物，可通过两种方式利用标准谱图进行查对
 - (1) 查阅标准谱图的谱带索引，与寻找试样光谱吸收带相同的标准谱图
 - (2) 进行光谱解析，判断试样的可能结构，然后在由化学分类索引查找标准谱图对照核实

当计算得

- $\Omega=0$ 时，表示分子是饱和的，应为链状烃及其不含双键的衍生物
- 当 $\Omega=1$ 时，可能有一个双键或脂环
- 当 $\Omega=2$ 时，可能有两个双键或脂环，也可能有一个叁键
- 当 $\Omega=4$ 时，可能有一个苯环等

(二) 定量分析



通过对特征吸收谱带强度的测量来求出组份含量

- 理论依据是朗伯-比耳定律

红外光谱的谱带较多，选择的余地大

- 能方便地对单一组份和多组份进行定量分析

该法不受样品状态的限制

- 能定量测定气体、液体和固体样品

红外光谱定量分析应用广泛

- 但定量灵敏度较低，尚不适用于微量组份的测定

64、拉曼光谱

定性分析

- 不同的物质有不同的特征光谱，可通过光谱进行定性分析

结构分析

- 对光谱谱带的分析是进行物质结构分析的基础

定量分析

- 根据物质的光谱的吸光度，可进行物质的量的分析。在一定条件下，拉曼信号强度与产生拉曼散射的待测物浓度成正比

- ①测定物质的空间结构，鉴别离子的种类
- ②有色配位化合物测定，相态变化和相转变研究
- ③矿物质的研究：珠宝的鉴定
- ④表面和催化的研究：涂料、金属、腐蚀化学、胶体化学、催化
- ⑤表面吸附：表面增强拉曼光谱（SERS），它是测量吸附在Ag、Cu等某些特定金属表面的分子拉曼光谱，一方面使信号大大增强，另一方面，可以从大分子水平上研究一些电化学的过程、药物作用的机理等
- ⑥玻璃和石英：光通信材料

65、分散情况

利用拉曼光谱强度测量纳米粒子分散浓度、含量。

利用 SEM、TEM 表征纳米粒子在复合材料中分散情况。表征其综合情况，界面特征。

(2) 吸光度的测定

a. 一点法

- ◆ 该法不考虑背景吸收，直接从谱图中分析波数处读取谱图纵坐标的透过率，再由公式 $\lg 1/T=A$ 计算吸光度

b. 基线法

- ◆ 通过谱带两翼透过率最大点作光谱吸收的切线，作为该谱线的基线，则分析波数处的垂线与基线的交点，与最高吸收峰顶点的距离为峰高，其吸光度 $A=\lg(I_0/I)$

化合物的结构和某些官能团的确定；聚合物和有机化合物的测试

电化学研究和腐蚀研究

化学反应中催化剂作用的研究

对半导体芯片上微小复杂结构的应力及污染或缺陷的鉴定

金刚石镀膜和复合材料的测试

超导体测试、晶体的振动和结构

碳纳米管的生长和不同条件下特性的变化等

- ①化学结构和组分分析，特别是一些含硫的聚合物例：

- ◆ C-S伸缩振动模在756和724 cm^{-1}
- ◆ C-S-C弯曲振动模在337和317 cm^{-1}

- ②立规度

- ◆ 可以通过测量退偏性来区分样品的立规结构

- ③通过拉曼光谱的声振动模（低频）测定链长

- ④几何构型和碳链骨架结构

三、X 射线相关

66、物相分析：XRD

晶体的 X 射线衍射图像实质上是晶体微观结构的一种精细复杂的变换，每种晶体的结构与其 X 射线衍射图之间都有着——对应的关系，其特征 X 射线衍射图谱不会因为它种物质混聚在一起而产生变化，这就是 X 射线衍射物相分析方法的依据。制备各种标准单相物质的衍射花样并使之规范化，将待分析物质的衍射花样与之对照，从而确定物质的组成相，就成为物相定性分析的基本方法。鉴定出各个相后，根据各相花样的强度正比于该组分存在的量（需要做吸收校正者除外），就可对各种组分进行定量分析。目前常用衍射仪法得到衍射图谱，用“粉末衍射标准联合会（JCPDS）”负责编辑出版的“粉末衍射卡片（PDF 卡片）”进行物相分析。

67、点阵常数的精确测定：XRD

点阵常数是晶体物质的基本结构参数，测定点阵常数在研究固态相变、确定固溶体类型、测定固溶体溶解度曲线、测定热膨胀系数等方面都得到了应用。点阵常数的测定是通过 X 射线衍射线的位置 (θ) 的测定而获得的，通过测定衍射花样中每一条衍射线的位置均可得出一个点阵常数值。

知道每根反射线的密勒指数后就可以根据不同的晶系用相应的公式计算点阵常数。晶面间距测量的精度随 θ 角的增加而增加， θ 越大得到的点阵常数值越精确，因而点阵常数测定时应选用高角度衍射线。误差一般采用图解外推法和最小二乘法来消除，点阵常数测定的精确度极限处在 1×10^{-5} 附近。

68、应力的测定：XRD

X 射线测定应力以衍射花样特征的变化作为应变的量度。宏观应力均匀分布在物体中较大范围内，产生的均匀应变表现为该范围内方向相同的各晶粒中同名晶面间距变化相同，导致衍射线向某方向位移，这就是 X 射线测量宏观应力的基础；微观应力在各晶粒间甚至一个晶粒内各部分间彼此不同，产生的不均匀应变表现为某些区域晶面间距增加、某些区域晶面间距减少，结果使衍射线向不同方向位移，使其衍射线漫散宽化，这是 X 射线测量微观应力的基础。超微观应力在应变区内使原子偏离平衡位置，导致衍射线强度减弱，故可以通过 X 射线强度的变化测定超微观应力。测定应力一般用衍射仪法。

X 射线测定应力具有非破坏性，可测小范围局部应力，可测表层应力，可区别应力类型、测量时无需使材料处于无应力状态等优点，但其测量精确度受组织结构的影响较大，X 射线也难以测定动态瞬时应力。

69、晶粒尺寸和点阵畸变的测定：XRD

在晶粒尺寸和点阵畸变测定过程中，需要做的工作有两个：(1)从实验线形中得出纯衍射线形，最普遍的方法是傅里叶变换法和重复连续卷积法。(2)从衍射花样适当的谱线中得出晶粒尺寸和缺陷的信息。这个步骤主要是找出各种使谱线变宽的因素，并且分离这些因素对宽度的影响，从而计算出所需要的结果。主要方法有傅里叶法、线形方差法和积分宽度法。

70、单晶取向和多晶织构测定：XRD

单晶取向的测定就是找出晶体样品中晶体学取向与样品外坐标系的位向关系。X 衍射法不仅可以精确地单晶定向，同时还能得到晶体内部微观结构的信息。一般用劳埃法单晶定向，其根据是底片上劳埃斑点转换的极射赤面投影与样品外坐标轴的极射赤面投影之间的位置关系。透射劳埃法只适用于厚度小且吸收系数小的样品；背射劳埃法就无需特别制备样品，样品厚度大小等也不受限制，因而多用此方法。

多晶材料中晶粒取向沿一定方位偏聚的现象称为织构，常见的织构有丝织构和板织构两种类型。为反映织构的概貌和确定织构指数，有三种方法描述织构：极图、反极图和三维取向函数，这三种方法适用于不同的情况。对于丝织构，要知道其极图形式，只要求出其丝轴指数即可，照相法和衍射仪法是可用的方法。板织构的极点分布比较复杂，需要两个指数来表示，且多用衍射仪进行测定。

71、结晶度的测定：XRD

结晶度定义为结晶部分重量与总的试样重量之比的百分数。非晶态合金应用非常广泛，如软磁材料等，而结晶度直接影响材料的性能，因此结晶度的测定就显得尤为重要了。测定结晶度的方法很多，但不论哪种方法都是根据结晶相的衍射图谱面积与非晶相图谱面积决定。

72、XRD 相关其他应用

基于衍射位置的应用：①点阵参数的精确测定，膨胀系数的测定；②第一类（即宏观残余）应力的测定；③由点阵参数测定相平衡图中的相界；④晶体取向的测定；⑤固溶体类型的测定，固溶体组分的测定；⑥多晶材料中层错几率的测定；⑦点缺陷引起的 Bragg 峰的漂移。

基于衍射强度测量的应用：①物相的定量分析，结晶度的测定；②平衡相图的相界的测定；③第三类应力的测定；④有序固溶体长程有序度的测定；⑤多晶体材料中晶粒择优取向的极图、反极图和三维取向分布的测定；⑥薄膜厚度的测定。

基于衍射线型分析的应用：①多晶材料中位错密度的测定，层错能的测定，晶体缺陷的研究；②第二类（微观残余）应力的测定；③晶粒大小和微应变的测定。

基于衍射位置和强度的测定：①物相的定性分析；②相消失法测定相平衡图中的相界；③晶体(相)结构，磁结构，表面结构，界面结构的研究。

同时基于衍射位置、强度和线型的 Rietveld 多晶结构测定：需输入原子参数（晶胞中各原子的坐标、占位几率和温度因子）、点阵参数、波长、偏正因子、吸收系数、择优取向参数等。

73、同步辐射

近代生物学：

例如测定蛋白质的结构和蛋白质的分子结构，通过 X 射线小角散射可研究蛋白质生理活动过程和神经作用过程等的动态变化，通过 X 射线荧光分析可测定生物样品中原子的种类和含量，灵敏度可达 10^{-9} 克/克。

固体物理学：

可用于研究固体的电子状态、固体的结构、激发态寿命及晶体的生长和固体的损坏等动态过程。

表面物理学和表面化学：

可用于研究固体的表面性质，如半导体和金属表面的光特性；物质的氧化、催化、腐蚀等过程的表面电子结构和变化。

结构化学：

可用于测定原子的配位结构、大分子之间的化学键参数等，如对催化剂、金属酶的结构测定。

医学：

可用于肿瘤的诊断和治疗，如测定血液内一些元素的含量、血管造影、诊断人体内各种肿瘤和进行微型手术以除去人体特殊部位的一些异常分子等。

光刻技术：

由于衍射效应，普遍采用的紫外线光刻的最小线宽约 2 微米，而同步辐射光近似平行光束，用于光刻时其线宽可降至 20 埃，使分辨率提高几个数量级；这对计算机、自动控制和光通信技术等意义重大。

74、中子衍射和非弹性中子衍射**晶体单色器：**

从反应堆引出的热中子是连续谱。如果再引出孔道外面安置一单晶片，中子束以掠射角 θ 射向单晶片。根据布拉格条件 $\sigma = 2d \sin \theta$ ，在与入射方向成 2θ 角的方向上可接受到波长为 γ 的单能中子， d 是反射晶面的间距。改变不同的 θ ，就可以得到不同波长 γ 的单能中子。

②极化中子中子束：

选取适当的铁磁晶体，通过相干衍射可以有效地得到极化中子束。对于任一非极化中子束，我们都可以看成两个相反方向极化中子束之和。将中子束射到铁磁晶体表面，在某一晶面上发生布拉格反射。由于磁散射振幅的大小与反射面和掠射角有关，因此对于某种晶体，反射束中只有自旋朝上的中子存在，才能达到产生极化中子束的目的。

③晶体空间结构测定：

根据布拉格衍射公式，要测定晶面间距 d 和其它有关参量，要求中子波长 γ 和 d 同数量级。一般晶体晶面间距在 $(0.1 \sim 1) \text{ nm}$ 之间，从反应堆出来的热中子能量在 $(0.1 \sim 0.0001) \text{ eV}$ 之间，相应的波长为 $(0.03 \sim 3) \text{ nm}$ ，正好满足要求。

首先是轻元素的定位工作。例如各种无机碳氢、氧化物、 NaH 、 $\text{TiHZrHHfHPdHWCMoCThC}$ 、 UC 、 PbO 、 BaSO 、 SnO 等结构中轻元素的位置，主要都是靠中子衍射定出的，近期以来已经扩展到有机分子方面如氨基酸维生素 B，以至肌红蛋白等较复杂大分子的结构研究；对近邻元素研究方面，可以举出对 3d 过渡族合金 Fe-CoFe-Co-VFe-Cr 、 Ni-Mn 、 Ni-Cr 等样品有序度的研究，这也是用 X 射线很难作的；

④磁结构方面的应用：

用中子衍射研究磁结构最早的工作是液氮温度下 MnO 的反铁磁结构探讨，确定了 Mn 原子在(111)面内近邻的磁矩方向相反 20 世纪 50 年代曾对许多反铁磁体如 FeONiOCoO[kg1]-FeO 等进行了中子衍射研究，对尖晶石型铁氧体如 FeOMnFeO 及石榴石型铁氧体如 YFeO[kg2]等也作了测量，证明了 L.-E.F.奈耳提出的磁结构模型是正确的。

利用中子在磁性物质上的磁散射，还可以确定物质中原子磁距的大小、取向和分布。螺旋磁结构的发现就是中子衍射测量的结果。50 年代末首先在 MnO 中发现螺旋磁结构，继后在稀土及其合金中发现了各种各样螺旋磁结构，近年来还在一些反铁磁体中发现非共线反铁磁结构，此外还用中子衍射方法研究了晶胞中各晶位的磁矩大小磁电子密度分布磁。

75、小角 X 射线散射 (SAXS)

测定亚微观粒子的大小与分布：

小角 X 射线散射技术被广泛用来测定纳米粉末的粒度分布，其粒度分析结果所反映的既非晶粒亦非团粒，而是一次颗粒的尺寸。在测定中参与散射的颗粒数一般高达数亿个，因此，在统计上有充分的代表性。

②研究反应粒子的体积和表面积；

③研究颗粒、纤维、微生物的截面形状与分布；

④测定分子平均距离；

⑤区别非完整晶体的点阵畸变与电子密度不均匀效应；

⑥研究固溶体的时效；

⑦精确测定液体的密度；

⑧测定高分子的分子量；

通过 Guinier 散射测定高分子胶中胶粒的形状、粒度以及粒度分布等；通过 Guinier 散射研究结晶高分子中的晶粒、共混高分子中的微区（包括分散相和连续相）、高分子中的空洞和裂纹形状、尺寸及分布等；通过长周期的测定研究高分子体系中片晶的取向、厚度、结晶百分数以及非晶层的厚度等；高分子体系中的分子运动和相变；通过 Porod - Debye 相关函数法研究高分子多相体系的相关长度、界面层厚度和总表面积等；通过绝对强度的测量，测定高分子的分子量。

⑨金属的缺陷：

金属经辐照或从较高温度淬火产生空位聚集，会引起相当强的小角散射。由于粒子体系和孔洞体系是互补体系，二者产生的散射是相同的。在 306 ~ 319°C 退火空洞会被部分地退火消除，旋转半径迅速增大；而在 306°C 之前，空洞则非常稳定。

⑩合金中的析出相：

利用原位小角 X 射线散射观察 Fe - 25%Co - 9%Mo（原子分数）合金在不同时效温度和时间下析出相的变化。结果发现，淬火态试样的小角 X 射线散射强度随散射矢量的增大而递减并逐渐趋于一个常数，这说明材料是非常均匀的；随着时效时间的延长，散射强度出现了明显的增强，在 $h=2.4\text{nm}^{-1}$ 处出现了峰值，说明有小的析出物出现。随着时效时间的延长，其最大散射强度的位置逐渐由 2.4nm^{-1} 移动到 1.3nm^{-1} ，表明析出物不断长大，且数量也在不断增加。

⑪非晶合金：

非晶合金也称金属玻璃，它是急冷得到的亚稳定合金，在加热过程中会产生一系列的转变，逐渐由亚稳态转变到稳定态。在这个过程中会发生相分离以及晶化过程。已有许多学者利用小角 X 射线散射技术来研究非晶合金中的这些转变。

76、X 射线光电子谱 (XPS)

元素的定性分析：

各种元素都有它的特征电子结合能，因此在能谱图中就出现特征谱线，可以根据这些谱线在能谱图中的位置来鉴定周期表中除 H 和 He 以外的所有元素。通过对样品进行全扫描，在一次测定中就可以检出全部或大部分元素。

②元素的定量分析：

根据能谱图中光电子谱线强度（光电子峰的面积）反应原子的含量或相对浓度。在实际分析中，采用与标准样品相比较的方法对元素进行定量分析，其分析精度达 1%~2%。

③固体表面分析：

固体表面是指最外层的 1~10 个原子层，其厚度大概是(0.1~1)nm。人们早已认识到在固体表面存在有一个与团体内部的组成和性质不同的相。表面研究包括分析表面的元素组成和化学组成，原子价态，表面能态分布，测定表面原子的电子云分布和能级结构等。

解析基板表层附着物，解析金属薄膜等的氧化状态，计算自然氧化膜厚度，解析 CF 系醋酸膜，评价金属材料的腐蚀，测定磁盘润滑膜厚度，解析各种反应生成物，鉴别表面石墨或碳化物的碳。

④化合物的结构：

可以对内层电子结合能的化学位移精确测量，提供化学键和电荷分布方面的信息。

⑤分子生物学中的应用：

比如利用 XPS 鉴定维生素 B12 中的少量的 Co。

77、俄歇电子能谱 (AES)

材料失效分析：

运用俄歇电子能谱仪可以分析断口的化学成分和元素分布，从而了解断裂的原因。盛国裕等通过俄歇电子能谱仪，分析了高温回火的 40Cr 合金结构钢的脆性断口和非脆性断口。由于脆性断口的俄歇电子谱上 P 和 Sn 谱线的峰值比非脆性断口的峰值强得多，说明 P 和 Sn 元素在脆性断口晶界处严重偏析，使金属材料变脆，造成合金结构钢脆断。

②表面元素定性分析：

俄歇电子的能量仅与原子的轨道能级有关，与入射电子能量无关，也就是说与激发源无关。对于特定的元素及特定的俄歇跃迁过程，俄歇电子的能量是特征性的。因此可以根据俄歇电子的动能，定性分析样品表面的元素种类。由于每个元素会有多个俄歇峰，定性分析的准确度很高。AES 技术可以对除 H 和 He 以外的

所有元素进行全分析，这对于未知样品的定性鉴定非常有效。元素表面定性分析，主要是利用俄歇电子的特征能量值来确定固体表面的元素组成。能量的确定，在积分谱中是指扣除背底后谱峰的最大值，在微分谱中通常是指负峰对应的能量值。为了增加谱图的信倍比，习惯上用微分谱进行定性分析。

③表面元素半定量分析：

样品表面出射俄歇电子强度与样品中该原子的浓度有线性关系，利用这种关系可以进行元素的半定量分析。俄歇电子强度不仅与原子多少有关，还与俄歇电子的逃逸深度、样品的表面光洁度、元素存在的化学状态有关。因此，AES 技术一般不能给出所分析元素的绝对含量，仅能提供元素的相对含量。

④表面元素价态分析：

轨道结合能的微小差异可以导致俄歇电子能量的变化，称为俄歇化学位移。一般来说，俄歇电子涉及到三个原子轨道能级，其化学位移要比 XPS 的化学位移大得多。利用俄歇化学位移可以分析元素在该物质中的化学价态和存在形式。

⑤表面元素分布分析：

俄歇电子能谱表面元素分布分析，也称为俄歇电子能谱元素分布图像分析。它可以把某个元素在某一区域内的分布以图像方式表示出来，就象电镜照片一样。只不过电镜照片提供的是样品表面形貌，而俄歇电子能谱提供的是元素的分布图像。结合俄歇化学位移分析，还可以获得特定化学价态元素的化学分布图像。

⑥元素沿深度方向的分布分析：

AES 的深度分析功能是俄歇电子能谱最有用的分析功能。一般采用 Ar 离子束进行样品表面剥离的深度分析方法。该方法是一种破坏性分析方法，会引起表面晶格的损伤，择优溅射和表面原子混合等现象。但当其剥离速度很快时和剥离时间较短时，以上效应就不太明显，一般可以不用考虑。

其分析原理是先用 Ar 离子把表面一定厚度的表面层溅射掉，然后再用 AES 分析剥离后的表面元素含量，这样就可以获得元素在样品中沿深度方向的分布。由于俄歇电子能谱的采样深度较浅，因此俄歇电子能谱的深度分析比 XPS 的深度分析具有更好的深度分辨率。由于离子束与样品表面的作用时间较长时，样品表面会产生各种效应。为了获得较好的深度分析结果，应当选用交替式溅射方式，并尽可能地降低每次溅射间隔的时间。此外，为了避免离子束溅射的坑效应，离子束/电子束的直径比应大于 100 倍以上，这样离子束的溅射坑效应基本可以不予考虑。

⑦固体表面清洁程度的测定：

一般对于金属样品可以通过加热氧化除去有机物污染，再通过真空热退火除去氧化物而得到清洁表面。而最简单的方法则是离子枪溅射样品表面来除去表面污染物。样品的表面清洁程度可以用俄歇电子能谱来实时监测。

⑧表面吸附和化学反应的研究：

由于俄歇电子能谱具有很高的表面灵敏度，可以检测到 10^{-3} 原子单层，因此可以很方便和有效地用来研究固体表面的化学吸附和化学反应。

⑨薄膜厚度测定：

通过俄歇电子能谱的深度剖析,可以获得多层膜的厚度。由于溅射速率与材料的性质有关,这种方法获得的薄膜厚度一般是一种相对厚度。但在实际过程中,大部分物质的溅射速率相差不大,或者通过基准物质的校准,可以获得薄膜层的厚度。这种方法对于薄膜以及多层膜比较有效。对于厚度较厚的薄膜可以通过横截面的线扫描或通过扫描电镜测量获得。

⑩薄膜的界面扩散反应研究:

在薄膜材料的制备和使用过程中,不可避免会产生薄膜层间的界面扩散反应。对于有些情况下,希望薄膜之间能有较强的界面扩散反应,以增强薄膜间的物理和化学结合力或形成新的功能薄膜层。而在另外一些情况则要降低薄膜层间的界面扩散反应。如多层薄膜超晶格材料等。通过俄歇电子能谱的深度剖析,可以研究各元素沿深度方向的分布,因此可以研究薄膜的界面扩散动力学。同时,通过对界面上各元素的俄歇线形研究,可以获得界面产物的化学信息,鉴定界面反应产物。

78、二次离子质谱 (SIMS)

SIMS 主要应用于对掺杂、杂质沾污和材料成份的定量分析。由于它具有极高的灵敏度,特别适合于对半导体材料的分析。由于理论上还不能对二次离子数与浓度的关系进行计算,定量分析是通过对标准样品的测量来进行的。在浓度低于 1% 的情况下,离子的产额与浓度呈线性关系。通过标准样品可以计算出所分析元素相对于材料的元素离子产额的相对系数。利用这一系数便可将分析样品的二次离子数转换成元素的浓度。

①杂质沾污的分析:

与金属材料不同,在半导体材料中微量元素的沾污可以导致器件性能的退化甚至失效。所谓微量是指在百万分之一 (ppm) 数量级。对如此低浓度的杂质进行测量,特别是还要找出它的分布, SIMS 是唯一的选择。特别是过渡族金属沾污,它们在禁带中产生深能级成为复合中心,导致漏电流升高、击穿电压下降、等一系列后果,因此,对此类元素沾污的控制一直是 IC 制造中的重要考量之一。SIMS 在杂质沾污分析上的另一特点是提供纵向分布的信息。图六是对 SOI 样品的分析结果。

②微区分析:

微区在这里定义为 $10\mu\text{m}$ 左右。SIMS 分析区域的尺度是由一次离子束的聚焦决定的。目前,无论是氧还是铯最小可以聚焦到 $1\mu\text{m}$ 。因此,最小的分析区域一般要大于 $10\mu\text{m}$ 。

③失效与解剖分析:

在失效分析方面 SIMS 能够提供多方面的信息。例如,掺杂与分布是否满足设计要求、工艺过程中是否有源区引入了沾污等等。从这一角度说,与一般 SIMS 的应用没有什么区别。但由于失效分析往往面对的是将要或已制成的样品,因此,在分析前需要先对样品进行处理,使其满足 SIMS 分析对样品的要求。对样品的处理包括化学和机械两个方面。

④其他:

掺杂和杂质深度分析;薄膜的组成和杂质的测量(金属、介电质、SiGe、III-V 和 II-V 材料);浅植入和超薄膜的超高分辨率深度分析(超低能量(ULE)植入和栅极氧化物);块材分析,包括 Si 中的 B, C, O 和 N 元素;制程工具的高精确匹配,例如离子植入器。

四、电镜

79、扫描电镜

观察纳米材料：

所谓纳米材料就是指组成材料的颗粒或微晶尺寸在 0.1-100nm 范围内，在保持表面洁净的条件下加压成型而得到的固体材料。纳米材料具有许多与晶体、非晶态不同的、独特的物理化学性质。纳米材料有着广阔的发展前景，将成为未来材料研究的重点方向。扫描电镜的一个重要特点就是具有很高的分辨率。现已广泛用于观察纳米材料。

②材料断口的分析：

扫描电镜的另一个重要特点是景深大，图象富立体感。扫描电镜所显示断口形貌从深层次，高景深的角度呈现材料断裂的本质，在教学、科研和生产中，有不可替代的作用，在材料断裂原因的分析、事故原因的分析已经工艺合理性的判定等方面是一个强有力的手段。

③直接观察大试样的原始表面：

它能够直接观察直径 100mm，高 50mm，或更大尺寸的试样，对试样的形状没有任何限制，粗糙表面也能观察，这便免除了制备样品的麻烦，而且能真实观察试样本身物质成分不同的衬度（背反射电子象）。

④观察厚试样：

其在观察厚试样时，能得到高的分辨率和最真实的形貌。扫描电子显微的分辨率介于光学显微镜和透射电子显微镜之间，但在对厚块试样的观察进行比较时，因为在透射电子显微镜中还要采用复膜方法，而复膜的分辨率通常只能达到 10nm，且观察的不是试样本身。因此，用扫描电镜观察厚块试样更有利，更能得到真实的试样表面资料。

⑤观察试样的各个区域的细节：

试样在样品室中可动的范围非常大，其他方式显微镜的工作距离通常只有 2-3cm，故实际上只许可试样在两度空间内运动，但在扫描电镜中则不同。由于工作距离大（可大于 20mm）。焦深大（比透射电子显微镜大 10 倍）。样品室的空间也大。因此，可以让试样在三度空间内有 6 个自由度运动（即三度空间平移、三度空间旋转）。且可动范围大，这对观察不规则形状试样的各个区域带来极大的方便。

⑥在大视场、低放大倍数下观察样品，用扫描电镜观察试样的视场大：

在扫描电镜中，能同时观察试样的视场范围 F 由下式来确定： $F=L/M$ 式中 F ——视场范围； M ——观察时的放大倍数； L ——显像管的荧光屏尺寸。若扫描电镜采用 30cm（12 英寸）的显像管，放大倍数 15 倍时，其视场范围可达 20mm，大视场、低倍数观察样品的形貌对有些领域是很必要的，如刑事侦察和考古。

⑦进行从高倍到低倍的连续观察：

放大倍数的可变范围很宽，且不用经常对焦。扫描电镜的放大倍数范围很宽（从 5 到 20 万倍连续可调），且一次聚焦好后即可从高倍到低倍、从低倍到高倍连续观察，不用重新聚焦，这对进行事故分析特别方便。

⑧观察生物试样：

因电子照射而发生试样的损伤和污染程度很小。同其他方式的电子显微镜比较，因为观察时所用的电子探针电流小（一般约为 10^{-10} ~ 10^{-12} A）电子探针的束斑尺寸小（通常是 5nm 到几十纳米），电子探针的能量也比较小（加速电压可以小到 2kV）。而且不是固定一点照射试样，而是以光栅状扫描方式照射试样。因此，由于电子照射面发生试样的损伤和污染程度很小，这一点对观察一些生物试样特别重要。

⑨进行动态观察：

在扫描电镜中，成像的信息主要是电子信息，根据近代的电子工业技术水平，即使高速变化的电子信息，也能毫不困难的及时接收、处理和储存，故可进行一些动态过程的观察，如果在样品室内装有加热、冷却、弯曲、拉伸和离子刻蚀等附件，则可以通过电视装置，观察相变、断裂等动态的变化过程。

扫描电镜技术被广泛应用于**高分子多相体系的形态结构、界面状况、损伤机制及材料性能预测**等方面的研究。用扫描电镜观察 PA/CF 复合材料断口的形貌可看出，碳纤维表面处理对提高复合材料的力学性能起至关重要的作用。

扫描电镜技术在**高分子复合材料微观形貌**研究中发挥了重要作用。用扫描电镜对不同复合体系的微观形态结构进行观察研究，寻找某种复合体能促进晶须的分散，使两相界面结合能力提高，使研制的材料达到更高的强度。

应用扫描电镜及动态拉伸台对碳钢进行动态拉伸试验，跟踪观察碳钢裂纹的萌生、扩展及断裂过程，研究**碳钢的强度与金相组织的关系**及如何提高碳钢的材料强度。

利用扫描电镜可以直接研究**晶体缺陷及其生长过程**。结合计算机分析，可以得到定量的结果。

晶体材料进行结构分析：

用 EBSD 做电子衍射花样，由于电子衍射花样是由晶体的结构和位相决定的，因此用它可以测定晶体的结构，进行单晶的定向以及研究外延层和基体的关系。也可用来检查晶体的缺陷，如在表面机械加工中造成的损伤。

橡胶：

应用扫描电镜对乳胶的粒子大小及形态进行观察研究，可以使生产工艺简化。用扫描电镜可以观察碳黑的形态，研究碳黑在橡胶中的融变、迁移现象以及它的分布规律和聚集的形态，从而可以进一步改进橡胶的性能。

纤维：

应用扫描电镜观察纺织原料纤维的形态，然后依据观察的结果来改进加工工艺，提高质量。

钢铁产品质量和缺陷分析：

如连铸坯裂纹、气泡、中心缩孔；板坯过烧导致的晶界氧化；轧制过程造成的机械划伤、折叠、氧化铁皮压入；过酸洗导致的蚀坑；涂层剥落及其它缺陷等等。由于扫描电镜的分辨率和景深比电子探针的高，因而，可从新鲜断口上获得更为全面的信息，如晶界碳化物、中心疏松等。

机械零部件失效分析：

可根据断口学原理判断断裂性质（如塑性断裂、脆性断裂、疲劳断裂、应力腐蚀断裂、氢脆断裂等），追溯断裂原因，调查断裂是跟原材料质量有关还是跟后续加工或使用情况有关等等。通过用扫描电镜观察金属断口来判断金属断裂的类型（疲劳断裂、应力腐蚀断裂、过载断裂等），然后通过对断裂发生的原因进行研究和分析，查找断裂原因，有可能进一步改进提高材料的性能，或采取有效措施来防止事故的发生。

质量监控与工艺诊断：

检查和鉴定电子器件表面的玷污；在器件加工中，扫描电镜可以检查金属化的质量；用扫描电镜进行工艺检查，将加工精度控制在纳米数量级；检查晶体表面的损伤。

器件分析：

扫描电镜可以对器件的尺寸和一些重要的物理参数进行分析，也就是对器件的设计、工艺进行修改和调整。如确定 PN 结的位置、结的深度。利用扫描电镜束感生电流工作模式，可以得到器件的结深、耗尽层宽度、MOS 管沟道长度等物理参数。

失效分析和可靠性研究：

扫描电镜是失效分析和可靠性研究中最重要分析仪器，可观察研究金属化层的机械损伤、台阶上金属化裂缝和化学腐蚀等问题。用扫描电镜的电压衬度和束感生电流可以观察 PN 结中存在的位错等缺陷，如漏电流大、软击穿、沟道、管道等电性能。

80、透射电镜

表面形貌观察：

能够观察和研究金属及其合金的内部结构和晶体缺陷，成像及电子衍射的研究，把形貌信息与结构信息联系起来；能够进行动态观察，研究在温度改变的情况下相变的形核长大过程，以及位错等晶体缺陷在应力下的运动与交互作用。复型技术和薄膜样品的形貌观察。

由于电子束穿透样品的能力低，因此要求所观察的样品非常薄，对于透射电镜常用 75~200kV 加速电压来说，样品厚度控制在 100~200nm。复型技术是制备这种薄样品的方法之一，而用来制备复型的材料常选用塑料和真空蒸发沉积碳膜，它们都是非晶体。复型技术只能对样品表面形貌进行复制，不能揭示晶体内部组织结构等信息，受复型材料本身尺寸的限制，透射电镜的高分辨本领不能得到充分发挥，萃取复型虽然能对萃取物相作结构分析，但对基体组织仍然是表面形貌的复制。而由金属材料本身制成的金属薄膜样品则可以最有效地发挥透射电镜的极限分辨本领；

②纳米材料分析：

透射电镜不仅可对纳米晶体进行高分辨成像而且可进行电子衍射分析，已成为纳米晶体材料不可或缺的研究方法，包括判断纳米结构的生长方向、解析纳米晶体的晶胞参数及原子的排列结构等。

③晶体缺陷分析：

广义的讲，一切破坏正常点阵周期的结构均称为晶体缺陷，如空位、位错、晶界、析出物等。这些破坏点阵周期性的结构都将导致其所在区域的衍射条件发生变化，使得缺陷所在区域的衍射条件不同于正常区域的衍射条件，从而在荧光屏上显示出相应明暗程度的差别。

④组织分析:

除了各种缺陷可以产生不同的衍射花纹外, 各种不同的晶体微观组织也会对应有不同的像和衍射花纹, 通过它们可以在观察组织形貌的同时进行晶体的结构和取向分析。

⑤原位观察:

利用相应的样品台, 可以在透射电镜中进行原位试验。例如, 利用加热台加热样品观察其相变过程, 利用应变台拉伸样品观察其形变和断裂过程等。

2018-2019 期末考试题

一、问答题 (本题共 30 分)

- 1、简述透射电子显微学相关分析技术及在材料分析中的用途。
- 2、简述透射电镜中高分辨图像和扫描电镜中二次电子图像的分辨率由哪些因素决定? 如何提高其分辨率?
- 3、有晶格常数相等的两种晶体相 A 和 B, 分别具有简单立方和体心立方点阵结构, 如何通过透射电子显微学实验区分两相?

81、透射电子显微学分析技术在材料分析中的用途

电子衍射 (选区电子衍射 SAED、纳米束电子衍射 NBED、会聚束电子衍射 CBED)

衍衬像 (明场像 BF、暗场像 DF)

高分辨成像 (HREM) ----包括负球差系数成像 (NCSI)

X 射线能谱 (EDS)

电子能量损失谱 (EELS)

扫描透射成像 (明场 STEM, 暗场 STEM, 高角度、环形暗场 HAADF, 环形明场像 ABF)

应用: 电子衍射——晶体结构确定、物相分析、缺陷分析等。选区电子衍射 (SAED): 准晶的发现、晶体结构确定、物相分析、缺陷分析、纳米线生长机制研究。纳米束电子衍射——纳米尺度晶体结构分析。会聚束电子衍射 (CBED) ——晶体对称性分析。

电子衍射衬度像——第二相形貌、分布、位错分析等。

高分辨成像 (HREM) ——直观展示晶体结构中的原子排列、界面结构、表面结构、缺陷结构、缺陷研究之氧空位、原子位移。

X 射线能谱分析 (EDS) ——微区成分分析。

电子能量损失谱 (EELS) ——微区电子结构分析、化学键特征分析、元素价态分析。

扫描透射成像: 高角度、环形暗场 HAADF——得到原子序数衬度像。环形明场像 (ABF) ——适用于超轻元素探测, 可同时观察轻重元素。

82、简述透射电镜中高分辨率图像和扫描电镜中二次电子图像的分辨率由哪些因素决定？如何提高其分辨率？

高分辨像成像机制是相位衬度，即在穿过样品后，电子束的强度基本不发生变化，仅仅是电子的相位受到周期晶体势场的调制而改变，从而使得出射电子束携带了晶体结构的细节信息。透射电镜分辨率包括衍射效应和像差两方面，其中主要影响因素为波长 λ 和孔径半角 α 。球差、光阑衍射效应、散焦效应等因素会改变后焦面上衍射波的相位，造成像的畸变，降低分辨率。

提高：降低球差系数、减小电子波长(提高加速电压)、增大电磁透镜孔径角。

扫描电镜二次电子图像分辨率：主要取决于入射电子束直径，电子束直径愈小，产生二次电子的面积越小，分二次电子的空间分辨率越高。但分辨率并不直接等于电子束直径，因为入射电子束与试样相互作用会使入射电子束在试样内的有效激发范围超过入射束的直径。

受电子束直径和接收信号类型的影响外，还受样品原子序数、信噪比、杂散磁场、机械振动等因素影响。

样品原子序数越大，电子束进入样品表面的横向扩展愈大，分辨率愈低；噪音干扰造成图像模糊；磁场的存在改变了二次电子运动轨迹，降低图像质量；机械振动引起电子束斑漂移。

提高：减小电子束直径；提高信噪比（针对不同试样选择合适的电子枪加速电压、增大束流、延长扫描时间、适当增加平面式样倾角）；选择原子序数较小的样品；减弱噪音干扰、杂散磁场和机械振动的影响。

83、有晶格常数相等的两种晶体相 A 和 B，分别具有简单立方和体心立方点阵结构，如何通过透射电子显微学实验区分两相？

体心立方和面心立方的消光规律不同，体心点阵只出现 $h+k+l$ 为偶数的晶面的衍射，面心点阵只出现 h, k, l 同为奇数或偶数的晶面的衍射，对于体心立方，晶面指数的平方和 $N=h^2+k^2+l^2$ 的规律为 2,4,6,8,10,12,14,16...，而对于面心立方， N 的规律为 3,4,8,11,12,16,19,20...，两个衍射斑点中心斑点距离

$R_1 = \sqrt{\frac{N_1}{N_2}} = \sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} = \frac{g_1}{g_2}$ ，其中 g 为倒易矢量长度。根据衍射斑点距离的比值规律和夹角关系即可区分体心立方和面心立方。

84、以环氧树脂（EP）为基体，使用经硅烷偶联剂表面改性的氧化镁（MgO）为填料，结合碳纤维（CF），制备环氧树脂复合材料，请解答

1) 如何表征 MgO 的表面改性处理效果：

硅烷偶联剂水解后产生硅醇基团，与氧化镁表面的羟基发生反应。通过红外分析改性 MgO 的表面官能团，根据是否有硅烷偶联剂的特征峰出现确定是否成功改性。

SEM 看改性 MgO 的表面形貌，确定表面改性是否均匀，改性后粒子尺寸有何变化。

2) 如何研究 MgO 用量对 MgO/EP 复合材料的固化动力学的影响：

选择 MgO 用量不同的 MgO/EP 复合材料试样，通过改变 DSC 测试中的升温速率，测出不同的 DSC 曲线，再通过数据处理，可计算固化反应动力学参数，如反应活化能 E ，反应级数 n 和反应速率常数 k 。

3) 如何测试 CF/MgO/EP 复合材料的热性能（熔点、比热容、热氧化稳定性、热稳定性和热膨胀系数）

熔点：通过 DSC 进行表征，熔点为熔融吸热峰的外推起始温度（峰的前沿最大斜率出的切线与前基线延长线的交点处温度）。

比热容：通过 DSC 进行表征，用试样和一标准物质在其他条件相同下进行扫描，然后量出二者的纵坐标进行计算。标准物质要求在所测的温度范围内没有化学和物理变化，并且比热容已知。常用的标准物是蓝宝石。

具体做法：

- 1.先用两个空样品皿，以一定的升温速度做一条基线
- 2.放入蓝宝石样品，用同样的条件做一条 DSC 曲线
- 3.再用同样条件，做未知试样的 DSC 曲线

试样热焓变化： $y = cm\beta$ 蓝宝石热焓变化： $y' = c'm'\beta$

$$c = c' \frac{m'y}{my'}$$

两式相除整理得：

热氧化稳定性：DSC：在给定的温度条件下测定聚合物开始氧化所需的时间。TG/DTG：在恒定温度下，从通氧开始，直到 TG 曲线上发生增重的时间。

热稳定性：通过 TG 进行表征，①简单相同条件比较法，采用相同的实验条件，比较开始的失重温度。

②关键温度表示法，用一个特征温度来说明材料热稳定性。包括起始分解；外推起始分解；外推终止；终止温度；失重率 5%、10%、50%；ISO 法，失重率 20%，50%连线基线交点；ASTM 法。

③最大失重速度法，比较失重速率。测 TG 曲线下降段的转折点温度，或微商热重分析曲线的峰顶温度。最大失重速度点温度。

热膨胀系数：通过 DIL/TMA 进行表征，测试试样在一定温度程序下的尺寸膨胀情况。按下式计算由室温至试验温度的各温度间隔的线膨胀系数：

$$\alpha(t_0; t) = \frac{1}{L_0} \times \frac{L - L_0}{t - t_0}$$

式中： t_0 ——初始温度，℃； t ——实际（恒定或变化）的试样温度，℃； L_0 ——受测玻璃试样，在温度为 t_0 时的长度，mm； L ——温度为 t 时的试样长度，mm。

4) 简述以上测试方法的原理：

红外光谱：当一束具有连续波长的红外光通过物质，物质分子中某个基团的振动频率或转动频率和红外光的频率一样时，分子就吸收能量由原来的基态振(转)动能级跃迁到能量较高的振(转)动能级，分子吸收红外辐射后发生振动和转动能级的跃迁，该处波长的光就被物质吸收。所以，红外光谱法实质上是一种根据分子内部原子间的相对振动和分子转动等信息来确定物质分子结构和鉴别化合物的分析方法。

扫描电镜：利用聚焦得非常细的高能电子束在试样上扫描，激发出各种物理信息。通过对这些信息的接受、放大和显示成像，获得测试试样表面形貌的观察。

示差扫描量热法 (DSC) 是使试样与参考试样绝热分离，分别输入能量，测量使两者温差为 0 时需的能量差 ΔE 与温度的关系。纵坐标代表单位时间所加的能量，横坐标表示温度或时间。

热重法 (TG) 是在程序温度控制下测量试样的质量随温度或时间变化的一种技术。热重法试验得到的曲线称为热重曲线（即 TG 曲线）。TG 曲线以质量作纵坐标，从上向下表示质量减少，以温度（或时间）作横坐标，自左至右表示温度（或时间）增加。

热机械分析法 (TMA) 是以一定的加热速率加热试样，使试样在恒定的较小负荷下随温度升高发生形变，测量试样温度-形变曲线的方法。TMA 必须施加或多或少的静态外力，测量试样分子对热能引起的变化的响应（包括晶体结构、晶格振动及物理和化学状态的改变），其响应是膨胀行为和粘弹效应的加和。