

# 单晶 X 射线衍射仪和透射电子显微镜结合测定

## 单晶取向生长方法

李小菊<sup>1,2,1</sup>, 隋海燕<sup>1,2</sup>

(1.山东大学大型仪器公共技术平台, 山东济南 250100; 2.山东大学微生物技术国家重点实验室, 山东青岛 266237)

**摘要:** 晶体结构解析及晶体取向测定是科研工作中经常要进行的一类表征。对于宏观百微米级别的晶体可以利用 X 射线衍射仪手段测定, 对于微观纳米级别的晶体则多是选用透射电子显微镜手段测定。首先, 利用单晶 X 射线衍射仪采集固态电解质中单个晶体的三维 X-ray 衍射数据, 并基于这些衍射数据解析晶体的结构。基于解析的晶体结构, 采用单晶 X 射线衍射仪和透射电子显微镜相结合的方法, 准确分析测定固态电解质晶体物质的生长取向问题。无论是百微米级别的大晶体还是纳米级别的小晶体, 均呈现了沿 b 轴生长的明显取向, 通过两种手段相结合的方式对晶向品质做出精确的表征。

**关键词:** 取向测定; 单晶 X 射线衍射仪; 透射电子显微镜; 纳米晶体

## Measurement of the Crystal Growth Orientation by Combined Single Crystal X-ray Diffractometer and Transmission Electron Microscope

Li Xiaoju<sup>1,2</sup>, Sui Haiyan<sup>1,2</sup>

(1.Large-scale Instruments Public Technology Platform, Shandong University, Jinan Shandong 250100, China; 2.State Key Laboratory of Microbial Technology, Shandong University, Qingdao Shandong 266237, China)

**Abstract:** Crystal structure analysis and crystal orientation measurement are usually needed in some scientific research. The macro-crystals of hundred micrometers can be measured using X-ray diffractometer, while the micro-crystals of several nanometers should be analyzed by transmission electron microscope. Firstly, the crystal structure of solid electrolyte is determined based on collection and analysis of the three-dimensional X-ray diffraction data. Then, the two techniques of single crystal X-ray diffractometer and transmission electron microscope are combined specially to character the crystal growth orientation. Consequently the growth orientation of solid electrolyte materials are accurately determined. Both large crystals at level of micrometers and small crystals at level of nanometers show obviously axial growth along

<sup>1</sup>基金项目: 国家自然科学基金面上项目(32271525); 山东大学青年学者未来计划; 山东大学公共技术平台仪器设备能力项目(No. ts20220209)

作者简介: 李小菊, 博士, 高级实验师, 研究方向为冷冻透射电子显微学、物质结构; 联系方式: E-mail: lixiaoju@sdu.edu.cn; suihaiyan@sdu.edu.cn.

b-axis, suggesting the orientation is accurately measured by a combination of the two characterization methods.

**Keywords:** Orientation measurement; single crystal X-ray diffractometer (XRD); transmission electron microscope (TEM); Nanocrystalline

物质的晶体结构解析及取向测定是很多科研工作中的重要一环。种类繁多的自然界物质,无论是无机物还是有机物,许多物质结构的解析工作是利用 X 射线晶体学手段来完成的<sup>[1-3]</sup>。同时,由于晶体具有各向异性的特点,晶体取向是确定晶体中电学、磁学、光学以及热导率等性能的重要结构参数,因此至今发展了多种手段用于晶体取向的测定,如光学手段<sup>[4-6]</sup>、X 射线衍射手段<sup>[7-9]</sup>和电子衍射手段<sup>[10]</sup>。

其中,X 射线衍射手段是普遍适用和可靠的方法之一,X 射线分析法中的背射劳埃法、透射劳埃法早已被广泛地用来测定晶体取向<sup>[7]</sup>。伴随科技发展,如今现代单晶 X 射线衍射仪设备可以自动、快速、准确地测定各类小分子晶体的单晶结构。其核心部件之一的四圆测角仪装置,可实现晶体大角度的自由转动。四圆测角仪的欧拉(Eulerian)或卡帕(Kappa)几何体系,通过测角仪的  $\psi$ 、 $\chi$ 、 $\omega$  三个圆(欧拉几何体系)或  $\psi$ 、 $\kappa$ 、 $\omega$  三个圆(卡帕几何体系)的联合运动可使位于测角仪几何机械中心位置上的单晶样品任意取向,装于 2 $\theta$  圆上的 X 射线探测器用于测量衍射强度,测角仪上装有望远镜,用以对样品进行机械调心<sup>[8]</sup>。因此利用当今配备四圆测角仪的单晶 X 射线衍射仪可以便捷的进行晶体取向的测定工作。

但是单晶 X 射线衍射研究所需晶体至少为二三十微米以上尺寸的大晶体。对于许多纳米、亚微米级晶体,则是利用电子衍射手段进行物质结构解析和取向测定<sup>[10-12]</sup>。利用透射电子显微镜设备,可以获取样品的电子显微像,并且可同步获取样品对应的电子衍射信息。基于电子与物质的相互作用来确定晶体结构和晶体取向信息,与 X 射线衍射手段形成有利互补,因此电子衍射手段在结构解析、取向测定等多领域也发挥着十分重要的作用<sup>[10]</sup>。

本研究以同一物质形成的不同尺寸晶体为研究对象,进行了利用 X 射线衍射和电子衍射两种手段进行取向测定的探索。基于 X 射线衍射手段解析出的物质晶胞结构,使用单晶 X 射线衍射仪和透射电子显微镜分别分析了百微米宏观大晶体的取向和几十纳米小晶体的取向问题,确定了该晶体棒状生长过程中的择优取向轴,为用户进行该样品的电导率研究等提供了有利支撑。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

SZX16 型体视显微镜; Rigaku XtaLAB Synergy 型单晶 X 射线衍射仪; Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜。

中国科学院青岛生物能源与过程研究所用户合成了固态锌类电解质的晶体,大致方法