

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^{1,2,1}, 隋海燕^{1,2}

(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 Xiaojun^{1,2}, Sui Haiyan^{1,2}

(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

¹**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: lixiaojun@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^[1-3]。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^[4-6]、X 射线衍射手段^[7-9]和电子衍射手段^[10]。

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^[7]。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 ψ 、 χ 、 ω 三个圆(欧拉几何体系)或 ψ 、 κ 、 ω 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 θ 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^[8]。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^[10-12]。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^[10]。

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

如下：3-羟基丙腈（HPN）和碘化锌（ ZnI_2 ）分别从 Adamas 和 Aladdin 购买。在充氩手套箱中，将无水 ZnI_2 和 HPN 按所需摩尔比混合，在几天后的反应中，可获得大而透明的晶体^[13]。晶体呈现明显棒状形态，该用户将样品送至山东大学生命环境研究公共技术平台进行晶体结构解析及生长取向测试。

1.2 仪器工作条件

大晶体的观察及拍照试验在 SZX16 型体视显微镜上进行。晶体结构的解析试验及大晶体取向试验在 Rigaku XtaLAB Synergy 型单晶 X 射线衍射仪上进行，试验过程中使用 100K 低温保护。纳米晶体试验在 Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜进行，纳米晶体低温冷冻观察试验使用的是 gatan 626 冷冻样品杆，在全程液氮保护下完成。

1.3 试验方法

采用单晶 X 射线衍射仪 (Single crystal X-ray diffractometer) 分析测定该样品的晶体结构，利用 CAP 软件还原三维 X 射线衍射数据，利用 Olex2 软件精修，获得晶体的最终结构。基于该晶体结构，继续利用单晶 X 射线衍射仪进行典型棒状晶体的生长取向测定。利用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 进行纳米晶体的形貌观察及选区电子衍射实验，通过分析标定纳米晶体的选区电子衍射，确定纳米晶体的生长取向。

2 结果与讨论

2.1 体视显微镜晶体观察

首先在室温条件下，利用体视显微镜进行了晶体的宏观形貌观察，发现很多长大的晶体为棒状形态，呈明显的择优取向生长特征，如图 1 所示，图 1 为利用体视显微镜所带相机拍照记录的晶体结晶形态。

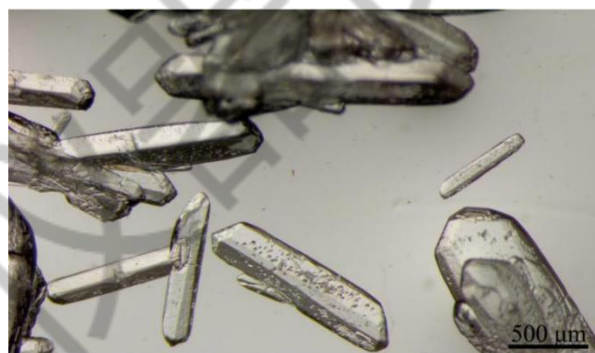


图 1 晶体体视显微镜照片

Figure 1 Stereomicroscope photograph of the crystal

2.2 单晶 X 射线结构分析

在体视显微镜下挑取合适晶体，利用硅脂将其固定在 LOOP 环上后，将晶体安置于 Rigaku XtaLAB Synergy 四圆衍射仪载晶座上并置于 100K 低温条件保护。选用 Mo 靶 (0.7107Å) 搜集了晶体的三维 X 射线衍射数据，并完成晶体的结构解析。该晶体结构利用 X

射线衍射手段解析的具体结果如表 1 所示，其属于单斜晶系，空间群为 P21/c，晶胞大小为 $a=12.1315(6)\text{\AA}$ ， $b=11.1994(6)\text{\AA}$ ， $c=15.4996(9)\text{\AA}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=90.301(2)^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ 。

表 1 解析的锌类固态电解质的晶体学数据

Table1 Crystallographic Data of zinc solid state electrolyte

Chemical formula	$\text{ZnI}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_{1.5}$
Formula weight	425.78
Temperature/K	100
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a (Å)	12.1315(6)
b (Å)	11.1994(6)
c (Å)	15.4996(9)
α (°)	90
β (°)	90.301(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2105.8(2)
Z	4
Density ρ (g/cm ³)	2.676
Absorp coeff μ (mm ⁻¹)	8.150
F(000)	1532.0
Independent reflections	3724 [$R_{\text{int}}=0.0457$, $R_{\text{sigma}}=0.0290$]
Goodness-of-fit on F^2	1.173
Final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0470$, $wR_2=0.1135$
Final R indexes (all data)	$R_1=0.0523$, $wR_2=0.1168$
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	2.53, -1.80

基于该解析的晶体结构，利用该单晶 X 射线衍射仪继续进行晶体取向的测定工作。鉴于该设备配备了先进的四圆测角仪装置，进行取向测定具备独特优势，现将利用该型号单晶 X 射线衍射仪进行晶体取向测定的步骤及注意事项详细论述如下：

- (1) 正常捞晶体上样，注意捞晶体的时候一定要将关注的取向顶起，以防止倾转时有盲区，无法转到想要的轴向。
- (2) 正常做预实验。
- (3) 正常收集晶体的 X 射线三维衍射数据，并由软件完成晶体结构的粗解析，确认粗解析的晶体结构中晶胞参数、空间群等信息与表 1 中所示已解析的晶体结构一致。
- (4) 点击软件左侧小相机“Make screening scans and axial photos”，选择 Axial

photographs 弹出新的界面，如图 2 所示。

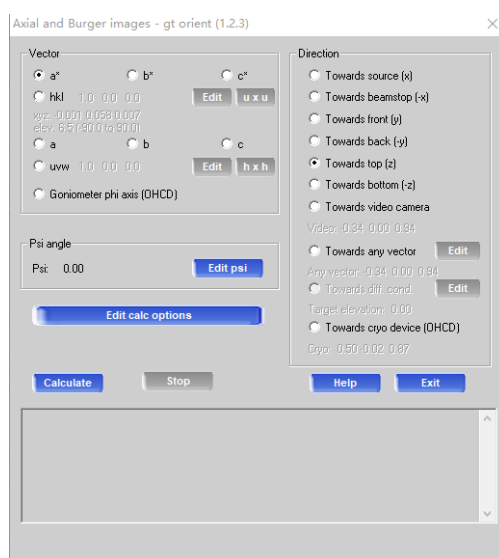


图 2 取向实验的弹出界面

Figure 2 Pop-up interface of axial experiment

(5) 在 Vector 中选择要的带轴，在 Direction 中选择 Towards top(z) (此时载晶座在 home 位置)，接下来点击 Calculate，计算出要倾转的角度，最后点击最下面界面中的 gt a 转到 CMD 界面，在 CMD 界面最下栏会显示需转动的角度，按下键盘的“回车键”，测角仪即将所需晶轴旋转到选择的朝向位置。

(6) 晶体拍照，在 CMD 界面中输入指令：“abs grab”，即弹出晶体拍照界面。

(7) 此时取向的晶体衍射记录，在 CMD 界面中输入指令：“card raw on 1”，即完成曝光 1s 的衍射实验。

图 3 所示为其中一个棒状晶体的取向测定结果实例。在图 2 弹出界面中的 Vector 选择 b 晶轴，Direction 选择 Towards front (y)，四圆测角仪将选择朝向旋转到位置后，利用仪器自带望远镜拍照记录晶体照片，具体如图 3a 所示。图 3b 为此时 X 射线单晶衍射仪记录的宏观数码照片，在该数码照片中将 X 射线单晶衍射仪的 x、y、z 三空间方向以红线示意标注，此时晶体上样 LOOP 与 y 轴方向一致。由图 3a 记录晶体照片明显显示晶体棒状生长方向与 LOOP 平行，证明晶体棒状生长轴与衍射仪的 y 轴方位相重合，由此说明该晶体的棒状生长取向为 b 轴。

在单晶衍射仪测定轴向实验中，选取了多根棒状晶体进行了取向测定实验，实验结果均表明棒状生长的取向为 b 轴。但用户反馈期望可以得到明确的图片作为数据支撑，并且用户合成该晶体的目的是用于固态电池中的固态电解质，鉴于实际使用的是粉末状态的固态电解质，十分想关注纳米晶体的形态及取向情况，因此，我们接下来利用透射电子显微镜进行了纳米晶体的实验。

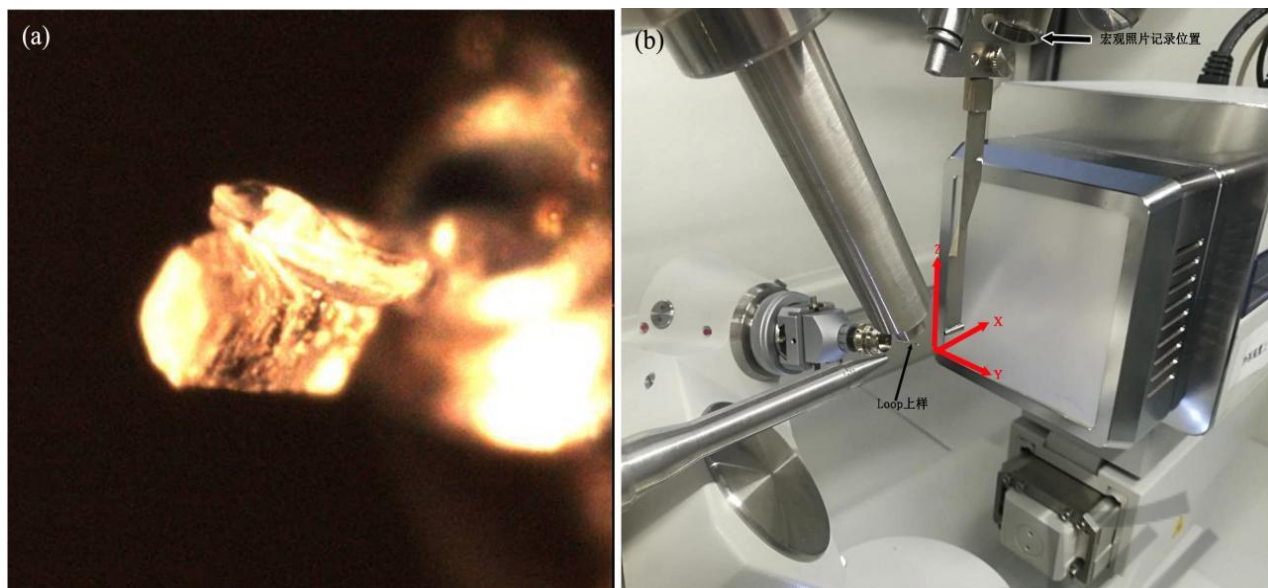


图 3 利用单晶 X 射线衍射仪进行晶体取向实验测定：(a) 利用仪器望远镜进行的晶体拍照照片；(b) 衍射仪的 x, y, z 三空间方向及 LOOP 位置

Figure 3 The measurement of crystal orientation by single X-ray diffractometer. (a) the crystal photos taken by the instrument telescope; (b) the x, y, z three directions fixed axis of the diffractometer and the position of LOOP.

2.3 电子衍射结构分析

利用透射电子显微镜 (Tecnai G2 F20) 在冷冻和常温条件下，分别进行了电子衍射的结构分析。该晶体在进行单晶 X 射线衍射实验时发现：利用体视显微镜挑取晶体的时候该晶体如常温暴露在空气过长时间后，会出现融化现象；在采集 X 射线衍射数据时，100K 低温可以起到保护晶体作用，因此，我们首先尝试进行晶体的冷冻透射电子显微镜实验。利用冷冻机器人 (Vitrobot) 将纳米晶样品置于 Quantifoil 薄膜上后迅速投入液氮中，随后利用冷冻样品杆 (gatan626) 全程液氮保护下将样品转移进入透射电子显微镜进行表征^[14]。图 4 所示为该晶体样品冷冻透射电子显微镜下的形貌像，由该结果表明，纳米晶的晶体形貌通过冷冻手段有效被保留。纳米晶体呈现棒状形貌，其宽度为几十纳米，长度为几百纳米，初期纳米晶体的棒状生长和后期形成几百微米宏观大晶体后形貌是基本相似的。但是利用冷冻手段，晶体表面会黏附过多杂质。

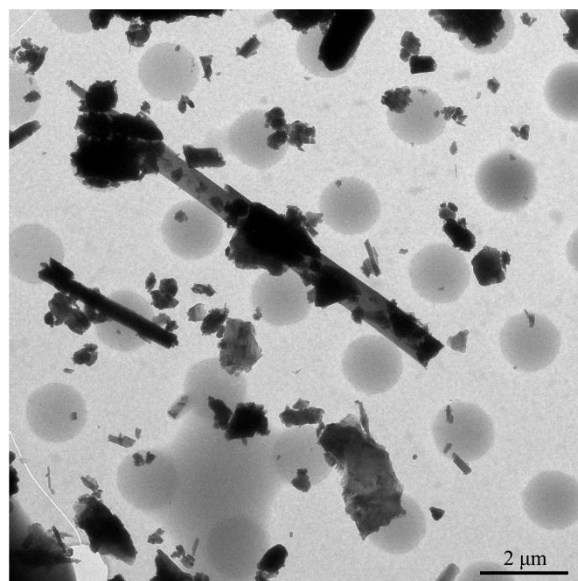


图 4 晶体的透射电子显微镜冷冻形貌像

Figure 4 Morphology of crystal by cryo-TEM

鉴于此，我们尝试该晶体的常温透射电子显微镜实验。在该实验中，选取未长大的晶体悬浮液，滴于 200 目铜网支撑碳膜上，为了尽可能减少晶体融化损伤，未等样品干燥，即利用样品杆进行转移，尽可能快速进入高真空透射电子显微镜镜筒保护晶体，且转移过程中将样品杆预抽时间缩短至 1min。

图 5 所示为一个典型该样品纳米晶常温透射电子显微镜形貌像 (图 5a) 和对应的选区电子衍射图 (图 5b)，由纳米晶形貌表明：晶体虽然在常温转移过程中发生了一些融化损伤，但棒状形貌及轴向生长信息依然得到有效保留。利用单晶 X 射线衍射仪解析的晶体结构 (具体结构信息如表 1 所示) 可以对获得纳米晶的电子衍射图进行分析标定。在图 5b 所示的电子衍射图中。其 R1 晶面间距为 0.58 nm 左右，R2 晶面间距为 0.612 nm 左右，R1 与 R2 间的晶面夹角为 90°，其与 X 射线解析晶体结构的(020)面、(200)面晶面间距及两晶面之间的夹角相吻合，因此该电子衍射图可标定为 $\text{ZnI}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_{1.5}$ 物相的[001]轴。由该电子衍射分析可确定图 5a 中的纳米晶棒状方向为沿[010]方向生长，即沿该结构的 b 轴生长，与单晶 X 射线衍射仪测定的大晶体（百微米以上尺寸）轴向一致。

GREER 等为了确定晶体生长的形成机理，间隔不同时间收集中间样品，利用 X 射线粉末衍射、透射电子显微镜等多技术逐一研究，以表征中间体样品的大小、形貌以及晶体结构^[15]。陈等在设计储能应用的多尺度电极材料时发现：在结晶过程中会经历原子、分子到团簇、到纳米颗粒、再到微纳米结构、直至宏观尺度^[16]，需要关注电极晶体材料在微观、介观和宏观尺度上的特征，电极材料的电化学性能还与多个尺度的综合作用密切相关。因此本研究，利用单晶 X 射线衍射仪和透射电子显微镜相结合的手段，对用户合成的全固态锌电池固态电解质材料从宏观百微米尺度到微观纳米尺度进行了跨尺度表征，由该表征

结果表明该合成固态锌电解质晶体材料微观和宏观特性基本一致，均呈现棒状形态，多沿 b 轴方向生长，从而为用户解释该材料的优良电导率提供了有利实验证据。

本文的晶体取向实验测定，利用配置四圆测角仪装置的单晶 X 射线衍射仪可以简便快捷准确的完成晶体取向测定。基于 X 射线解析的晶体结构，分析电子衍射实验，依据电子衍射取向分析获得的晶体生长取向，与单晶 X 射线衍射测定结果一致。本文实现了微米级别大晶体的 X 射线衍射和纳米晶体的电子衍射实验的取向测定，由该结果充分证实该晶体生长的初始阶段至长成肉眼可见的大晶体后，其生长取向基本一致。

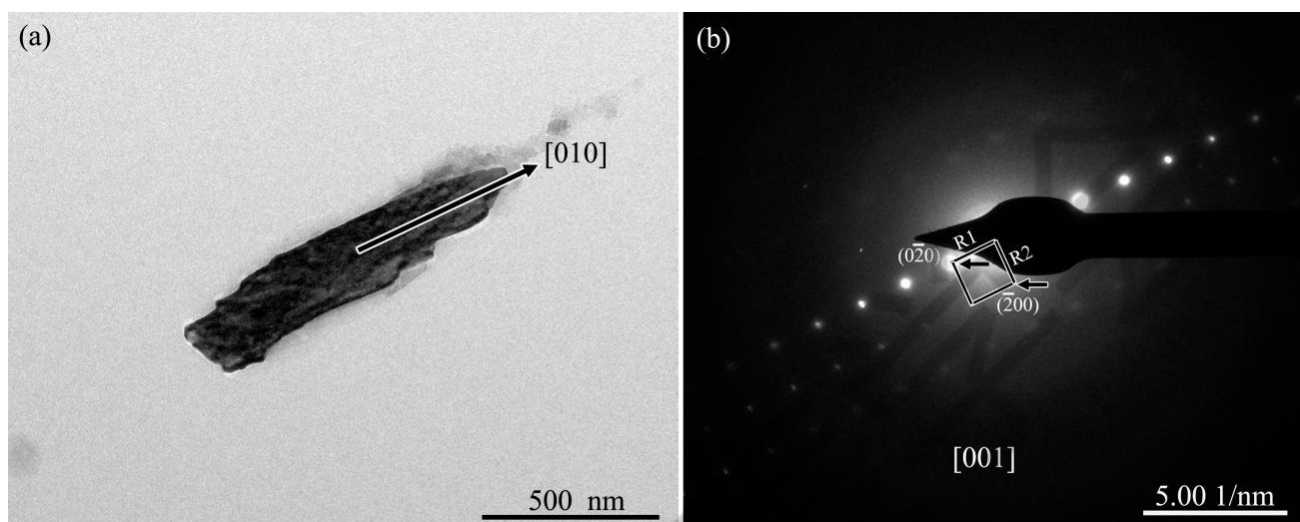


图 5 (a) 晶体常温透射电子显微镜形貌; (b) 图 a 中晶体对应的选区电子衍射图

Figure 5 TEM morphology of crystal at room temperature (a) and its corresponding selected area electron diffraction pattern (b).

参考文献:

- [1]烟卫, 高春娟, 黄西平. X 射线衍射法分析由高含盐废水制备的芒硝碱混合物的物相[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(8): 938-940.
- [2]张文莉, 沈小平, 贺敏强, 等. $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的合成及其晶体结构[J]. 理化检验-化学分册, 2002, 38(1): 7-12.
- [3]丁呈华, 曹丰璞, 刘珊珊, 等. 二苯基硫脲铜(I)配合物的合成、晶体结构及性质研究[J]. 分析测试学报, 2014, 33(4): 449-454.
- [4]CUI X, SUN L, ZENG Y, et al. Visualization of Crystallographic Orientation and Twist Angles in Two-Dimensional Crystals with an Optical Microscope[J]. Nano Letters. 2020, 20(8): 6059-6066.
- [5]WU J, MAO N, XIE L, et al. Identifying the Crystalline Orientation of Black Phosphorus Using Angle-Resolved Polarized Raman Spectroscopy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(8): 2366-2369.

- [6]仲振. 利用激光衍射确定晶体取向[J]. 激光与光电子学进展, 1986, 1: 41.
- [7]宝鸡有色金属研究所. 衍射仪测定晶体取向方法的改进[J]. 稀有金属合金加工, 1976, 6: 62-67.
- [8]JY/T 0588-2020. 单晶 X 射线衍射仪测定小分子化合物的晶体及分子结构分析方法通则[S].
- [9]胡忠武, 李中奎, 郭林江, 等. Mo-Nb 合金单晶晶向测定和表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(11): 2006-2009.
- [10]邱忆, 周钰洋, 孙俊良. 利用电子衍射解析晶体结构的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(10): 1384-1397.
- [11]戴博琳, 陶红, 宋晓锋, 等. 不同形态二氧化钛-石墨烯复合材料的表征及光催化性能研究[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(2): 129-135.
- [12]李娜, 马波, 杨卫亚, 等. 加氢精制催化剂表面纳米棒束的电子显微镜研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(8): 883-886.
- [13]王进芝. 全固相可逆电化学储锌关键材料及机理的研究[M], 博士学位论文, 2022.
- [14]李小菊, 隋海燕, 王延涛. 普通冷冻透射电子显微镜表征 LiP_xS_y 类固态电解质高分辨像的方法[J]. 电子显微学报, 2022, 41(3): 308-314.
- [15]GREER Heather F., 于丰娇, 周午纵. 非传统晶体生长的早期观察[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(1): 74-83.
- [16]陈昆峰, 薛冬峰. 面向储能应用的多尺度电极材料结晶设计[J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(6): 742-750.