

文章编号 :1000-6281(2007)01-0014-05

# 确定 ZnO 颗粒生长方向的电子背散射衍射方法

谢季佳,何发泉,洪友士

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室,北京 100080)

**摘要:** 发展了利用扫描电子显微镜 (SEM) 与电子背散射衍射系统 (EBSD) 对微晶颗粒空间取向进行表征的新方法,对以气相氧化方法制备的纳米晶 ZnO 颗粒的生长方向进行了测量。在样品台两个不同的倾转角度下采集两幅 ZnO 颗粒图像,对这两幅图做图像分析,测量各枝晶臂在样品台不同倾转角时的投影角度,可以确定 ZnO 颗粒枝晶臂的生长方向在样品台坐标系中的空间取向,并获得各枝晶臂的长度和夹角。由 EBSD 确定 ZnO 颗粒对应的枝晶臂晶格坐标与样品台坐标之间的空间几何关系。并根据坐标变换关系可确定枝晶臂空间生长方向的晶体学取向是沿 [0001] 方向。

**关键词:** 电子背散射衍射;空间取向;生长方向;ZnO

**中图分类号:** TGI15.23;O71;TGI15.21+5.3;TN304.2+1

ZnO 晶体由于在短波光发射、气体传感器、显示器件、太阳能电池、表面声波发射器件及压电传感器等方面的应用前景而受到关注<sup>[1,2]</sup>。气相氧化方法制备的 ZnO 颗粒通常是由四个枝晶构成的四角状的空间结构,各枝晶臂从一个共同的几何中心基本均匀地向外生长。枝晶的长度在微米量级,而枝晶直径在 100nm 量级<sup>[3]</sup>。对这种微晶结构的完整表征,包括各枝晶臂间夹角、枝晶臂长度、枝晶臂的生长方向和侧向的生长面以及各枝晶臂之间的晶体学关系,是研究微晶生长机制的重要参数。对 ZnO 生长方向的确定<sup>[3~5]</sup>通常用到高分辨透射电子显微镜 (TEM),操作中要调整倾转角度以保证枝晶臂与电子束方向垂直。显然,在 TEM 中同时获得同一颗粒上不同枝晶臂之间的几何关系是比较复杂的,而且要在 TEM 中获得枝晶臂侧面的取向也比较困难。Fujii<sup>[5]</sup>利用光学显微镜对臂长在百微米量级的 ZnO 颗粒各枝晶臂的夹角关系做了测量,这种方法要求一个具有双倾转功能的样品台以保证测量时两枝晶臂所在的平面与光轴严格垂直,而要测得同一颗粒的四个枝晶臂的全部六个夹角,操作十分复杂。而且,光学显微镜分辨本领有限,无法对亚微米尺寸的样品做角度测量。

扫描电镜由于其放大倍数变化范围大、图像景深大,配合双倾转的样品台后可方便地对微米、亚微米尺寸的颗粒做三维定向。电子背散射衍射 (EBSD) 技术的发展<sup>[6]</sup>,使得在 SEM 下做微区晶体衍

**文献标识码:** A

射分析成为可能。本工作利用配备双倾转样品台的 SEM 和电子背散射衍射系统 (EBSD),对纳米量级 ZnO 颗粒生长方向的测量方法进行了探索。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与设备

实验材料为气相氧化法制备的 ZnO 颗粒,晶体结构为六方晶系,空间群:  $P6_3mc$ 。晶格常数  $a = 0.32490\text{ nm}$ ,  $c = 0.52038\text{ nm}$ 。颗粒几何结构为由多个枝晶臂构成的空间结构,通常是四个枝晶臂,枝晶臂为六棱柱形状,有的端部会长大成一个六方的平面。样品用无水乙醇分散后滴在  $\phi 3$  铜网上用于实验测量。

实验用扫描电镜为 FEI Sirion 400NC 型,带 5 轴马达台。EBSD 系统为 Oxford INCA300 Crystal 型。图像分析与测量软件为 Image Pro-Plus 4.5。

### 1.2 枝晶空间取向与长度的测量方法

先定义样品台坐标系 RD-TD-ND:ND 方向为样品台法向,当样品台倾转角为 0 时与电子束入射方向平行,方向相反;TD 为样品台倾转轴方向,以采集的图像右向为坐标轴正向;RD 方向由 TD 和 ND 方向根据右手法则确定。下面的分析中坐标系的倾转角度也按右手法则确定正负。

如图 1a 所示,假设枝晶臂生长方向为矢量  $r$ ,其大小为枝晶臂长度。样品台保持 0° 倾角时采集图像,从图像中可以测量得到矢量  $r$  在 RD-TD 平面

收稿日期:2006-08-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (No. 10472117)。

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 10472117)。

作者简介:谢季佳(1973-),男(汉族),湖南省衡阳市人,助理研究员,在职博士研究生。Email: Xiejij@lmm.imech.ac.cn.

上的投影  $r_1$ , 矢量  $r$  与  $r_1$  构成平面  $S_1$ 。以 TD 方向为轴对样品台做  $\alpha_1$  角的倾转, 再次采集该颗粒的图像。如图 1b 所示, 可测量得到矢量  $r$  在 RD-TD 平面上的投影  $r_2$ , 矢量  $r$  与  $r_2$  构成平面  $S_2$ 。显然, 矢量  $r$  为平面  $S_1$  与  $S_2$  的交线。将  $S_2$  的法矢量  $N_2$  (在 RD-TD 平面内与  $r_2$  垂直) 经坐标变换表达达到原始坐标 (RD-TD-ND) 为  $N_2'$ 。  $N_2'$  与  $S_1$  的法矢量  $N_1$  叉积就可得到矢量  $r$ , 这样就获得了该枝晶臂在样品台 (RD-TD-ND) 上的空间取向。

对其它三个枝晶臂做同样操作可得到 ZnO 晶体各枝晶臂的空间取向。根据各枝晶臂的空间取向可以确定枝晶臂之间的空间夹角。由枝晶的投影长度, 又可以计算获得各枝晶臂的实际长度。

### 1.3 EBSD 确定枝晶空间生长方向

通过分析 EBSD 测量点的菊池衍射花样, 可以确定样品台坐标轴方向 (RD-TD-ND) 在测量点位置晶格坐标中的取向, 实际就是确定了样品台坐标与晶格坐标之间的坐标变换关系<sup>[6]</sup>。假定晶格坐标系到样品坐标系的坐标变换矩阵为  $C$ , 这样可方便地将晶向指数变换到样品坐标系中, 从而在样品台坐标系中对枝晶臂的空间几何取向与 ZnO 晶体学取向进行对比分析, 找出枝晶臂生长方向的晶体学取向指数。尽管 EBSD 系统的分析就是基于构造  $C$  矩阵, 但由于通常软件并不直接提供这一结果, 所以需要利用系统给出的 RD, ND 等方向的晶面指数或晶向指数对  $C$  矩阵进行重构。

假定 ZnO 晶体的晶格坐标基矢量为  $g_i$ , 其倒易点阵坐标基矢量为  $g^j$ , ( $i, j = 1, 2, 3$ )。这里  $j$  为上标, 下面的分析也均为上标。

任一矢量  $x$  既可按晶格坐标基矢分解也可按倒易点阵坐标基矢分解:

$$X = u^i g_i = u_j g^j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1)$$

这里  $u^i$  和  $u_j$  分别为矢量在晶格坐标中的指数和倒易点阵中的指数。指数之间可根据以下公式进行变换:

$$u^i = g^{ij} u_j, u_j = g_{ij} u^i \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (2)$$

这里  $g_{ij} = g_i \cdot g_j$  为晶格坐标度量张量,  $g^{ij} = g^i \cdot g^j$  为倒易点阵度量张量。对六方晶系晶格坐标有:

$$g_{ij} = \begin{bmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (3)$$

$$g^{ij} = (g_{ij})^{-1} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (4)$$

矢量  $x$  的长度可根据下式计算:

$$|X| = \sqrt{[u^1 \quad u^2 \quad u^3] \cdot g_{ij} \cdot \begin{bmatrix} u^1 \\ u^2 \\ u^3 \end{bmatrix}} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (5)$$

INCA300 系统给出的是样品台 RD 方向矢量  $R$  在晶格坐标系中的晶向指数  $R^i$  和样品台法向 ND 矢量  $N$  的晶面指数 (也就是倒易点阵中的晶向指数)  $N_j$ 。即:

$$R = R^i g_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (6)$$

$$N = N_j g^j \quad (j = 1, 2, 3) \quad (7)$$

根据公式 (2) 可得到  $N$  在晶格坐标系中的晶向指数  $N^i$

$$N^i = g^{ij} N_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (8)$$

显然, 样品台横向 TD 方向矢量  $T = N \times R$ 。

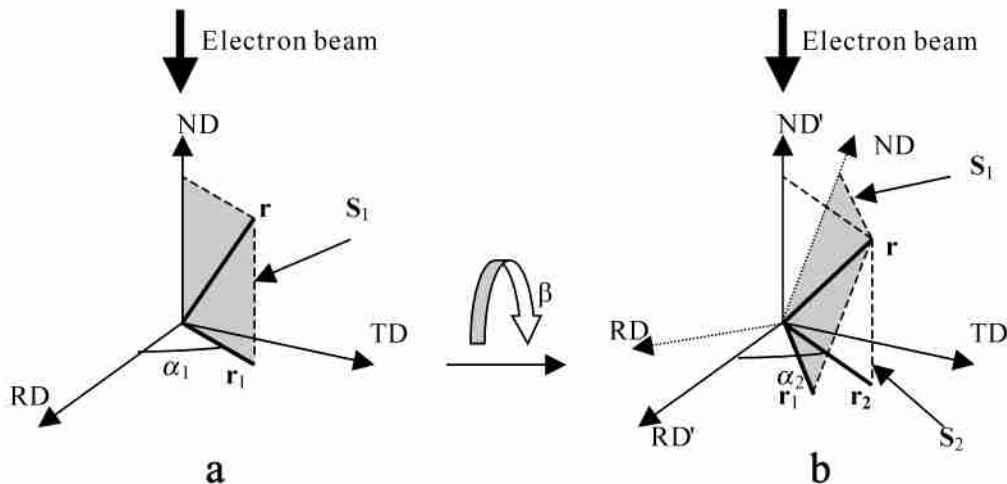


图 1 枝晶空间取向测量方法示意图。a: 样品台倾斜 0 度; b: 样品台倾斜  $\alpha$  角

Fig. 1 Schematic of orientation measurement on a branch of ZnO particles. a: stage no tilt; b: stage tilt angle

$$N \times R = {}_{jkl}N^k R^l g^j = {}_{jkl}N^k R^l g^{ij} g_i$$

所以矢量  $T$  在晶格坐标系中的晶向指数:

$$T^i = {}_{jkl}N^k R^l g^{ij} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (9)$$

这里  ${}_{jkl}$  为置换张量。

有了  $R$ 、 $T$ 、 $N$  在晶格坐标系的晶向指数, 可计算得到晶格坐标系到样品坐标系的坐标变换矩阵:

$$C = \begin{bmatrix} \frac{R^1}{|R|} & \frac{T^1}{|T|} & \frac{N^1}{|N|} \\ \frac{R^2}{|R|} & \frac{T^2}{|T|} & \frac{N^2}{|N|} \\ \frac{R^3}{|R|} & \frac{T^3}{|T|} & \frac{N^3}{|N|} \end{bmatrix}^{-1} \quad (10)$$

这里对应于  $RD$ 、 $TD$ 、 $ND$  各方向矢量的长度可由公式计算得到。这样就完成了  $C$  矩阵的构造。

下面利用重构得到  $C$  矩阵来确定枝晶臂生长方向对应的晶体学取向。

设任一晶体学取向矢量  $v$ , 它既可以表示在  $RD$ - $TD$ - $ND$  构成的直角坐标系也可以表示在晶格坐标系中。

$$v = v_i e_i = \sqrt{v} g_i \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (11)$$

其中  $v_i$  为该矢量在  $RD$ - $TD$ - $ND$  为主方向的直角坐标系中方向指数。  $e_i$  为直角坐标系基矢量,  $e_1$  为  $RD$  方向单位矢量,  $e_2$  为  $TD$  方向单位矢量,  $e_3$  为  $ND$  方向单位矢量。  $\sqrt{v}$  为该矢量在晶格坐标系中的晶向指数。则:

$$v_i = C_{ij} \sqrt{v} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (12)$$

利用公式 (12) 可以将任一晶体学矢量表达为样品台坐标中。结合前面所确定的枝晶臂的空间取向  $r$ ,

在  $RD$ - $TD$ - $ND$  为主方向的直角坐标系中, 可以求得  $r$  与晶体学取向矢量  $v$  之间的夹角 有:

$$= \arccos \left[ \frac{r \cdot v}{|r| |v|} \right] \quad (13)$$

在实际中, 通常晶体生长会沿低指数晶面进行, 因此将低指数晶面取向矢量代入  $v$ , 就可以求出该方向与枝晶臂生长方向的夹角, 如果二者相差很小, 可以认为枝晶臂生长方向就是沿该低指数晶面的方向。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 ZnO 枝晶空间取向与长度的测定

如图 2 所示,  $ZnO$  晶体颗粒为四个枝晶臂的空间形貌, 枝晶臂横截面为六边形。图中标明了样品台坐标系坐标轴的方向。图 2a 为样品台未倾转时采集的照片, 图 2b 为样品台绕  $TD$  方向倾转  $70^\circ$  后采集的照片。利用图像分析, 测量了图中  $ZnO$  晶体颗粒中对应线段 (图中  $L1$ - $L6$ ) 的长度和取向角。计算的各线段空间取向矢量及长度结果见表 1。

由对应线段的取向矢量可进一步求出各线段之间的夹角, 见表 2。

由计算可知, 各枝晶臂长度基本相等。  $ZnO$  晶体颗粒的枝晶臂 (图中  $L1$ - $L3$ ) 之间夹角与正四面体的面夹角  $109.5^\circ$  有一定差异, 枝晶 2 与 3 之间夹角明显偏离这一角度达  $10^\circ$ 。这表明图中所测  $ZnO$  颗粒的生长并非是沿空间对称的四个方向生长的, 但各枝晶的生长速度基本相等。这一结果与 Fujii<sup>[5]</sup> 的测试结果十分接近。

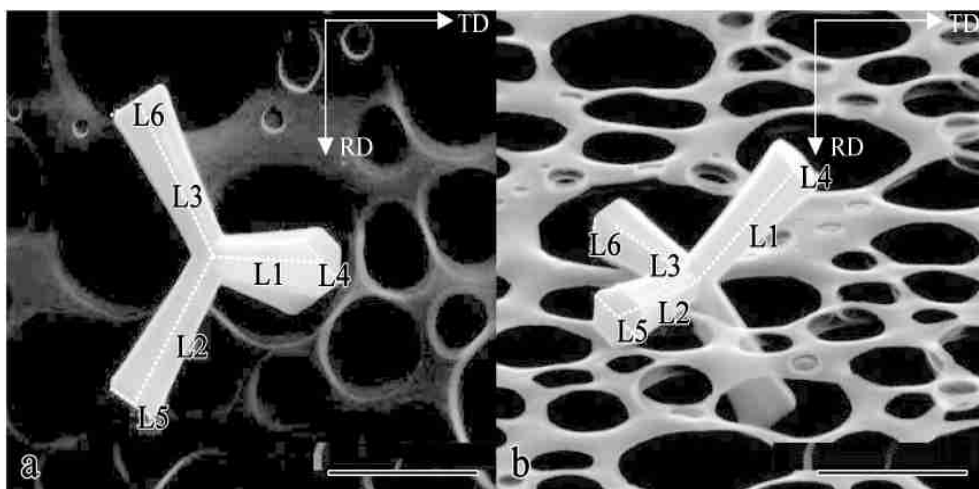


图 2 同一个  $ZnO$  颗粒的 SEM 形貌照片 (Bar = 2  $\mu m$ )。 a: 样品台未倾转; b: 样品台倾转  $70^\circ$

Fig. 2 SEM images of the same  $ZnO$  particle (Bar = 2  $\mu m$ ). a: stage no tilt; b: stage tilt  $70^\circ$

表 1 图 2 中各线段的投影长度/角度和计算得到的取向矢量及长度

Table 2 Projected lengths/angles and calculated orientation & lengths of lines in Fig 2

Line	$R_1/\mu\text{m}$	$\alpha_1/\text{deg.}$	$R_2/\mu\text{m}$	$\alpha_2/\text{deg.}$	Orientation vector	Length/ $\mu\text{m}$
1	1.468	86.8°	1.957	- 45°	- 0.037, - 0.663, - 0.72	2.165
2	2.058	- 30.8°	1.130	- 67.2°	- 0.743, 0.443, - 0.075	2.066
3	2.133	28.4°	1.283	59.9°	0.714, 0.386, 0.024	2.134
4	0.659	43.3°	0.738	40.5°	0.444, 0.418, - 0.358	0.764
5	0.707	58.5°	0.844	48.3°	0.366, 0.597, - 0.432	0.831
6	—	- 60.3°	—	- 9.5°	- 0.077, 0.135, 0.828	—

表 2 计算得到的图 2 中各线段夹角

Table 2 Calculated angles between Lines in Fig 2

Line	1	2	3	4	5	6
1	0°	104.4°	112.1°	92.9°	97.0°	—
2	104.4°	0°	120.8°	101.0°	88.0°	85.7°
3	112.1°	120.8°	0°	—	—	88.6°

### 2.2 枝晶生长方向的确定

EBSD 分析如图 3 所示,对三个枝晶臂的边缘部位 A、B、C 做 EBSD 分析可得到样品台的法向 ND 与样品台前后方向 RD 方向在各分析点处的晶格坐标系中的指数,其中 ND 为晶面指数,RD 为晶向指数。分析结果见表 3。

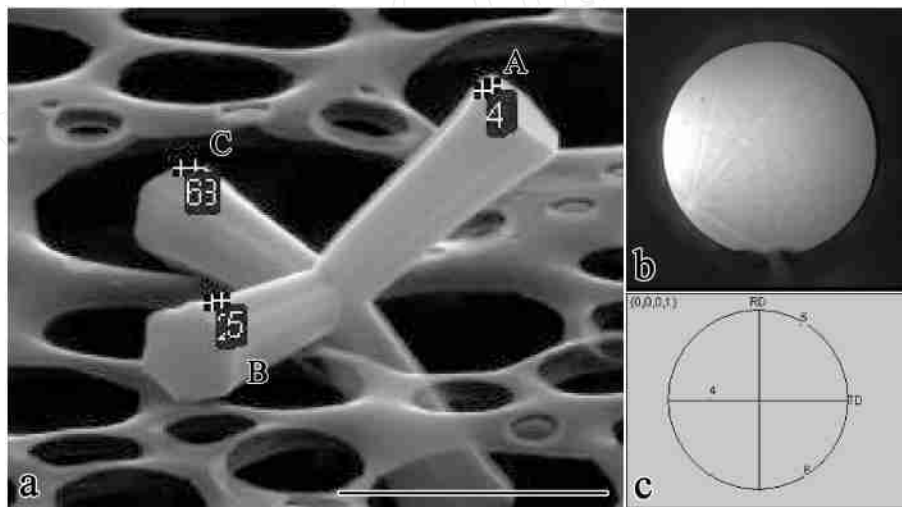


图 3 电子背散射衍射分析。a:分析点位置(Bar = 2 μm);b:分析点 A 对应的衍射花样;c:[0,0,0,1]极图

Fig.3 EBSD analysis. a:Analysis positions on branches(Bar = 2 μm);b:Pattern of position A;c:[0,0,0,1]pole image of ZnO at position A.

表 3 电子背散射衍射分析结果及计算得到的晶体学取向与枝晶生长方向之间的夹角

Table 3 EBSD analysis results and calculated angles between crystal directions and growth directions of branches

Position	ND	RD	Angle between the edge lines on the section of branches and the normal direction of {1,0,-1,0}	Angle between the growth direction of branch and <0,0,0,1>
A	{1,-2,1,3}	<3,0,-3,0>	120.3°	4.76°
B	{-1,-14,15,-2}	<23,-10,-13,-39>	1.63°	2.21°
C	{-1,-4,5,0}	<-9,6,3,-15>	51.1°	2.20°

按照前面介绍的方法计算,如表 3 所示,枝晶臂的生长方向与<0,0,0,1>方向基本平行,与前人的工作一致,证明本方法准确可靠。所有计算的夹角都在 5°以内,表明本测试方法有较高的测量精度。

确定了枝晶臂生长方向是沿[0,0,0,1]方向,可以进一步将各枝晶的[0,0,0,1]方向变换到样品台

坐标系,直接对各枝晶臂[0,0,0,1]方向之间的夹角进行计算。图 3 中各[0,0,0,1]方向的夹角为 107.4°,111.3°,121.4°。这一结果与表 2 所示前面由样品台倾转获得的枝晶臂之间夹角的结果接近,表明通过样品台倾转结合图像分析确定枝晶空间取向的方法是准确的。同时也表明图 2 中 ZnO 颗粒各枝

晶臂之间的确并非空间均匀生长。

枝晶臂截面六边形的边线与 $\{1, 0, \bar{1}, 0\}$ 晶面法线方向夹角接近 $0^\circ$ 、 $60^\circ$ 和 $120^\circ$ ,表明枝晶的六个侧面是沿着 $\{1, 1, \bar{2}, 0\}$ 面生长的。这一结果与 Kitano<sup>[4]</sup>的观察结果相同。

Kitano<sup>[4]</sup>基于 TEM 和 SEM 的观察结果,认为 ZnO 颗粒的生长存在一个闪锌矿形的八面体核心,四个枝晶臂之间夹角应是严格的 $109.5^\circ$ ,在枝晶臂生长初期枝晶臂横断面为三角形,侧面是 $\{1, 1, \bar{2}, 0\}$ 面,随着枝晶长度的增加会逐渐被 $\{1, 0, \bar{1}, 0\}$ 面取代。而 Fujii 和 Iwanaga 等<sup>[5,7]</sup>利用光学显微镜测量了枝晶臂之间夹角,发现主要夹角为 $102^\circ$ ,并根据 TEM 分析结果提出了一个三次孪生的模型。本文的方法对 6 个颗粒做取向夹角的测量,共获得有效角度 28 个,结果表明平均值为 $109.1^\circ$ ,均方差为 $4.4^\circ$ 。3 个颗粒全部夹角都在 $109.5^\circ$ 附近,另 3 个颗粒则出现 $102^\circ$ 、 $110^\circ$ 、 $120^\circ$ 等角度。由于本文涉及的样品并非来自同一工艺条件,可见 ZnO 的生长机制可能并非只有一个,Kitano<sup>[4]</sup>、Fujii 及 Iwanaga<sup>[5,7]</sup>观察的结果不同可能与不同的 ZnO 制备工艺条件有关。

### 3 结论

利用 SEM 中带双倾转功能的样品台,结合 EBSD 系统探讨了用于微纳米晶体几何取向测量的新方法,可以在微米、亚微米量级尺度上对类似于 ZnO 这样的具有立体结构的微晶颗粒的晶体生长方向或生长面做直接的精确测量。这一方法利用在样品台的不同倾转角时,采集的两幅图像分析测量出微晶颗粒中特征表面或特征方向的几何取向与尺

寸,结合 EBSD 获得微晶晶格坐标取向的衍射信息,最终确定出颗粒的特征面、特征方向的晶体学取向。不同位置分析的结果表达达到相同的参考坐标系(样品台坐标系),可以很方便地对不同位置对应的特征方向之间的几何关系做进一步计算。

致谢:感谢非线性力学国家重点实验室赵亚溥研究员提供用于分析的氧化锌样品。

### 参考文献:

- [1] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50: 293 - 340.
- [2] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO [J]. Superlattices and Microstructures, 2003, 34: 3 - 32.
- [3] 倪安泽, 丛洪涛, 成会明. 具有四角状棒-线结构纳米氧化锌的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2005, 19(2): 113 - 117.
- [4] Kitano M, Hamabe T, Maeda S, et al. Growth of large tetrapod-like ZnO crystals II. Morphological considerations on growth mechanism[J]. Journal of Crystal Growth, 1991, 108: 277 - 284.
- [5] Fujii M, Iwanaga H, Ichihara M, et al. Structure of tetrapod like ZnO crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 128: 1095 - 1098.
- [6] Wilkinson A J, Hirsch P B. Electron diffraction based techniques in scanning electron microscopy of bulk materials [J]. Micron, 1997, 28 (4): 279 - 308.
- [7] Iwanaga H, Fujii M, Takeuchi S. Growth model of tetrapod zinc oxide particles [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 134: 275 - 280.

## An EBSD method for identifying growth direction of tetrapod-like ZnO particles

XIE Ji-jia, HE Fa-quan, HONG You-shi

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** This paper proposed a method to characterize the orientation of microcrystalline particles by using scanning electron microscope (SEM) and electron back scattering diffraction (EBSD). Nano-crystalline ZnO particles prepared by vapor phase oxidation method were used. Firstly, with the aid of image analysis, the projected angles of each branch of ZnO particles were measured at two different stage tilt angles. According the geometrical relationship of these two teams of projected angles, the lengths and the growth direction in stage coordinates of branches of ZnO particles can be acquired. Secondly, with the EBSD orientation analysis, the relationship between crystal coordinates and stage coordinates was measured. Finally, according the formula of coordinates transform, the crystal orientation of the growth direction of ZnO was identified to be [0001].

**Keywords:** electron back scattering diffraction (EBSD); orientation; growth direction; zinc oxide