

# 透射菊池衍射技术(TKD)的进展研究

刘晶<sup>1</sup> 索红莉<sup>1\*</sup> 纪耀堂<sup>1</sup> 武鑫宇<sup>1</sup> 刘敏<sup>1</sup> 马麟<sup>1</sup> 戴银明<sup>2</sup> 张子立<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院 北京 100124;

2. 中国科学院电工研究所 北京 100190)

## Research on the Progress of Transmission Kikuchi Diffraction Technology (TKD)

LIU Jing<sup>1</sup>, SUO Hongli<sup>1\*</sup>, JI Yaotang<sup>1</sup>, WU Xinyu<sup>1</sup>, LIU Min<sup>1</sup>, MA Lin<sup>1</sup>, DAI Yinming<sup>2</sup>, ZHANG Zili<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** Electron backscatter diffraction (EBSD) technology has made great contributions to the research of material crystal structure and orientation information, but its spatial resolution is low (which is greater than 100 nanometers), so it is difficult for researchers to characterize nanocrystals. Since the transmission Kikuchi diffraction (TKD) technology was proposed in 2012, it has quickly received great attention in the field of nanomaterial characterization due to its high spatial resolution. This article reviewed the development of TKD technology by reviewing a large number of literatures. The development history of TKD technology was reviewed, and the research progress of TKD was also summarized. It mainly includes three parts. Firstly, the working principle of TKD and the influence of some important setting parameters are introduced. Secondly, the application of TKD in the fields of nanocrystalline grains, large deformation metals and oxide films in recent years is introduced. Finally, the future development trend of TKD characterization technology is prospected.

**Keywords** TKD, EBSD, Nanometer, Resolution

**摘要** 电子背散射衍射(EBSD)技术在材料晶体结构及取向信息的研究方面作出很大贡献,但其空间分辨率较低,在纳米晶体表征方面遇到困难。透射菊池衍射(TKD)技术自2012年提出以来,因其较高的空间分辨率,迅速在纳米材料表征领域受到极大关注。本文通过查阅总结大量文献,回顾了TKD技术的发展历程,并对其研究进展进行了总结。其中主要包括三大部分,首先介绍了TKD的工作原理及部分重要设置参数的影响。其次介绍了TKD近几年在纳米晶粒、大变形金属以及氧化物薄膜等领域的应用。最后对TKD表征技术在未来的发展趋势进行了展望。

**关键词** 透射菊池衍射 电子背散射衍射 纳米 分辨率

中图分类号: TG115.23

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202103012

材料的晶体结构及取向信息对于材料的研究及开发具有重要的意义。其中电子背散射衍射<sup>[1]</sup>(Electron Back Scattered Diffraction, EBSD)技术在材料晶体结构分析方面应用已十分广泛。与其他表征技术相比,EBSD技术具有分析区域大,获得晶粒数量多,对晶体取向变化敏感等特点。但是随着对材料的深入研究,能够对材料进行纳米尺度的分析

就显得尤为重要,但EBSD技术空间分辨率较低(>100 nm),在纳米尺度表征分析方面遇到了瓶颈。

2012年, Keller等<sup>[2]</sup>提出了透射电子背散射衍射(Transmission Electron backscattered diffraction, t-EBSD)技术,依然使用传统的EBSD硬件,但是采用透射电子的衍射产生菊池花样,可以大幅度的提高空间分辨率。但是由于该技术并未使用到背散

收稿日期: 2021-03-24

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFF0109401); 北京市自然科学基金(2212025); 国家重大科研仪器研制项目(51827810); 中国科学院磁共振技术联盟科研仪器设备研制项目(2020GZL001)

\* 联系人: Tel: 13522669133; E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn

射电子,因此随后的文献中也有称之为透射电子前散射衍射的<sup>[3]</sup>(Transmission Electron forward scatter diffraction, t-EFSD)。随后学术界相对统一的称该技术为透射菊池衍射(Transmission Kikuchi Diffraction, TKD)技术。该技术首先得到了40 nm厚的镍薄膜的透射电子菊池衍射花样,并随后观察到了直径为10 nm的铁-钴纳米颗粒,从而开启了EBSD技术在纳米尺度上的新应用。

本文对2012年以来TKD的发展进行了梳理,从工作原理以及参数设置入手,对TKD的基础进行介绍。随后对TKD在纳米颗粒、大变形量金属以及氧化物薄膜等多种具备纳米尺度微观结构的材料中的亮点应用进行系统介绍。最后提出我们对TKD研究发展的展望。

## 1 实验方法

### 1.1 TKD的实验装置

EBSD的探测原理示意图如图1(a)所示,电子束入射到样品表面,在各个方向发生弹性与非弹性散射,每个产生非弹性散射的原子都成为电子的点源,其中部分电子束与晶体平面作用产生布拉格衍射(如式(1)),衍射电子轨迹形成一对衍射圆锥,几乎所有晶面都会形成各自的衍射圆锥,并向空间无限发散,圆锥顶角为 $(180^\circ - \theta)$ ,如图1所示。由于衍射圆锥顶角接近于 $180^\circ$ ,两个圆锥可视为两个圆盘,EBSD相机荧光屏与两个圆盘交截时形成一对平行线,称为菊池带,多个菊池带交织在一起,最终形成菊池花样。与传统的EBSD相似,TKD也是通过获得扫描电镜中电子发生布拉格衍射后得到的菊池线,来形成菊池衍射花样。与EBSD不同的是,TKD信息主要来源于电子透明样品的近出口表面,而EBSD是从顶部表面获取的,并且样品不向探头倾斜,可以水平放置或向后倾斜,所以需要调整EBSD探头的位置及倾斜角度,或对样品台进行改造。可将样品安装在微型夹具或专用支架中,以确

保样品能够水平定向。在扫描电镜样品仓内的实际装置如图2所示,左侧是样品台,右侧是EBSD探头,上方则是电子极片,根据此TKD仪器和软件制造商Bruker<sup>[4]</sup>公司推荐,EBSD探头从右侧进入,向上倾斜 $4^\circ$ 以收集从样品底面发射出的电子,样品与水平方向成 $10^\circ$ 进行安装,工作距离保持7.5 mm,探头与样品距离较远,为12 mm。在检测不同类型样品时,可根据需求再进一步改变各个参数设置。另外,Bruker公司在2015年推出新一代的同轴TKD探头,能直接放于样品下方,信号更强,收集效率更高,在使用高端FE-SEM时,有效空间分辨率可达2 nm甚至更好。

TKD技术除了与EBSD技术有相似之处外,也与先进的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)有共同之处。所以将三者晶体学取向研究方面的优劣势总结如表1所示。

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

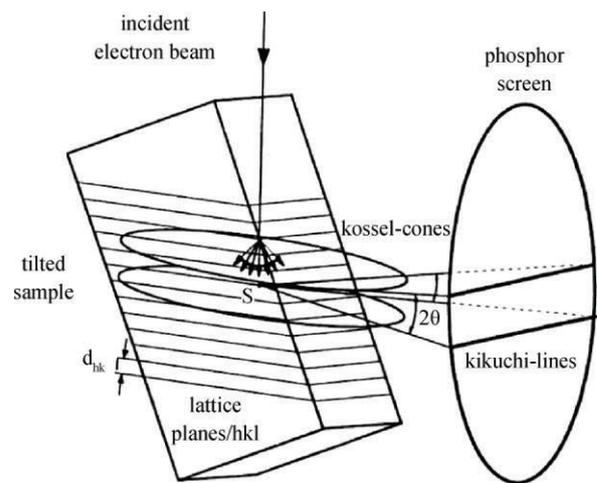


图1 菊池带产生示意图<sup>[5]</sup>

Fig.1 The diagram of Kikuchi zone generation

### 1.2 参数选择

影响TKD的空间分辨率以及菊池花样衬度的因素有倾斜角度、电镜工作距离、加速电压及样品

表1 三种晶体取向检测技术的对比

Tab.1 The comparison of three crystal orientation detection techniques

测试技术	空间分辨率/um	样品要求	特点	参考文献
EBSD	<1	表面进行精细抛光后采取离子抛光、电化学抛光等去除表面应力层	数据准确度高、信息采集范围大、测试具高效性,样品制备简单、空间分辨率低	[7]
TEM	0.2	样品厚度<100 nm、经离子减薄、双喷等步骤,较为繁琐	信息采集范围小、工作模式多样、低采样率、可检测纳米晶材料	[8]
TKD	0.01	同TEM样品,样品需电子透明	空间分辨率高、采集范围大	[9]

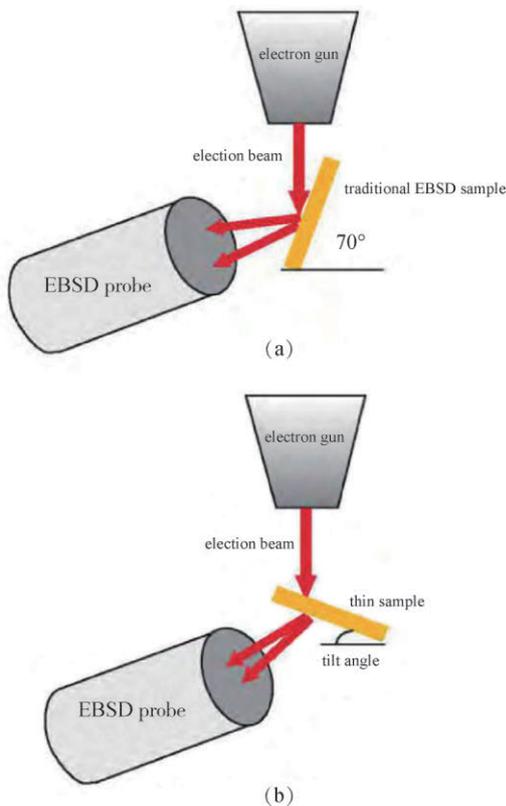


图2 传统EBSD与TKD原理图<sup>[6]</sup>  
Fig.2 Traditional EBSD and TKD schematics

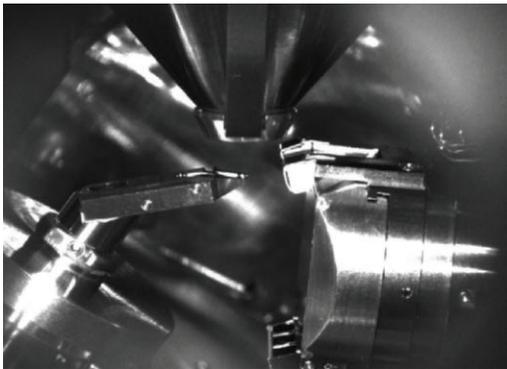


图3 SEM样品仓内装置  
Fig.3 The device in the sample compartment

厚度等。在表征不同材料时,研究人员所选用的仪器参数也各有不同,表2列出了已有的部分研究中所采用的仪器参数。TKD技术表征涉及的材料领域有纯金属、合金以及不锈钢,在研究材料的腐蚀性能方面也有所应用。从表2中可以看出,样品类型虽有所不同,但倾斜角度、工作距离和加速电压存在一些规律。调整样品的倾斜角度是为了使后向探测器的散射达到最小化,并最大限度地检测在透射过程中大角度散射的电子<sup>[10]</sup>。样品的倾斜角

度一般在 $20^{\circ}$ – $40^{\circ}$ 范围内,多为 $20^{\circ}$ ,极少数研究中,样品倾斜角度较大,达到 $70^{\circ}$ 。电镜工作距离可变化范围较小,在4 mm到12 mm范围内,其中5 mm为研究者使用最多的参数,选择此范围内的工作距离可以尽量减少磁场以及阴影对图案质量的影响<sup>[3]</sup>。研究发现,样品倾斜角度过大,工作距离大都会降低TKD的空间分辨率。另外,当样品在较小的倾斜角度与较大的工作距离下进行检测时,得到的图案会有一部分被遮挡。在测样品Al时发现,在较低的倾斜角度( $20^{\circ}$ )下,得到的图像质量更加清晰。但是在测反极图时,发现倾斜角度高一些,得到的图像质量会更好。加速电压的规律最为明显,一般使用30 kV。很明显图谱质量也与加速电压相关,加速电压越高,则图谱质量越好。但不同的样品厚度对加速电压的要求也不同,将两者结合调整一个合适的参数才能达到最佳的空间分辨率。

### 1.3 样品制备

TKD技术对样品要求较高,样品厚度适宜是最基本的,根据Monte-Karlo模拟<sup>[22]</sup>对通过Al薄膜并被探头收集的电子的能量、空间分布和轨迹进行预测,发现随着薄膜厚度增加,能量分布发生展宽,导致空间分辨率下降,这会使薄膜的菊池衍射图对比度降低。

TKD样品的制备方法主要有两种。第一种是传统制备法。Patrick W. Trimby<sup>[10]</sup>在用TKD表征纳米晶体镍时,采用电沉积法制备了Ni样品,平均晶粒尺寸为45–50 nm。为了保留晶粒原有尺寸,并未对样品进行热处理。首先采用传统机械的方法钉薄样品,随后采用离子仪进行减薄,得到所需厚度的样品,最后使用聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)刻蚀出样品截面并对样品厚度进行测量,得到面积与厚度均适宜的TKD样品。

随着对TKD技术的深入使用,样品制备的技术也逐渐成熟。越来越多的研究者使用FIB法制备TKD样品。2017年, Nicole Wollschläger<sup>[23]</sup>采用Ga液态金属离子源FIB加工制备了厚度约为100 nm的 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子薄膜。在减薄过程中,采取不同的加速电压,从30 kV到20 kV逐渐减小,使非晶化和离子化注入达到最小化<sup>[24]</sup>。最后,用低压氩离子束对样品进行抛光。2019年牛津大学的刘俊良等<sup>[19]</sup>采用原位FIB取出法制备了电子透明样品。首先使用原位微操作器将片层试样焊接在一个3 mm的铜栅上,固定30 kV的加速电压不变,逐渐减小铣削电

表2 不同材料选用的仪器参数总结

Tab.2 A summary of the instrument parameters used in different materials

sample	tilt angle/°	working distance/mm	accelerating voltage/kV	reference
Ni	20	5	20-28	[10]
Al	20	6	30	[3]
Cu	20	12	30	[11]
Au	38	4	25	[12]
Ag	50	12	30	[13]
YBCO	20	5	30	[14]
MgB <sub>2</sub>	20	5	30	[15]
Cr <sub>2</sub> N	20	-	30	[16]
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	40	5	20	[17]
Cr-Mo-V steel	12	12	30	[18]
Zr-Nb alloy	-	5	30	[19]
2.25Cr-1.6W steel	70	7	20	[20]
gear oil	20	-	30	[21]

流,使样品的两侧逐渐细化。随后在 5 kV, 200 pA 下清洗样品,以减少铣削过程中引起的表面损伤。在制备氧化物样品时,也采用了 FIB 法。2020 年, A Koblischka-Veneva<sup>[14]</sup> 尝试用 TKD 表征 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, 首先用 SiO<sub>2</sub> 研磨纸和金刚石浆料对样品表面进行机械抛光,再用颗粒为 40 nm 的胶体溶液进行抛光,其中只使用了乙醇作为润滑剂。接下来使用 SEM 和 EBSD 对样品表面进行研究,确定一个最佳区域进行铣削。为减少充电效应的影响,抛光后的样品表面沉积一层 Pt 保护层。使用 2 keV 的 Ga 离子束进行定位减薄,可以减少常规减薄中产生的表面损失。减薄到所需厚度时停止,得到的样品厚度约为 80 nm。这一步骤也有助于减少样品表面在制备过程中的损伤,并使样品进一步变薄,达到电子透明效果。电抛光制备的样品厚度不均匀,在获取信号方面带来了困难。相反,用 FIB 制备的样品厚度变化较小,所以现在研究者更多的用 FIB 制备 TKD 样品。

## 2 TKD 的应用

### 2.1 纳米和超细晶粒材料

到目前为止,TKD 技术在纳米晶粒和超细晶粒分析方面应用最为广泛,其中有铝、镍钨合金、铜、镁合金、钛合金以及金<sup>[11-12,25-28]</sup>。其中 TKD 在钢的研究中包括相变、应力腐蚀导致的开裂以及钢表面氧化物等方面的分析<sup>[29-31]</sup>。图 4 是采用 TKD 技术得到的 2.25Cr-1.6W 钢的相分布图<sup>[20]</sup>,TKD 比传统的 EBSD 有更高的分辨率、更近的工作距离,可以完整地标识出具有不同取向的两个再结晶晶粒。在再

结晶晶粒及其附近区域发现了孪晶界,并不是传统的平行界面,其位错角也不完全等于 60°。此相位分布图还表明,残余奥氏体位于两晶粒之间。

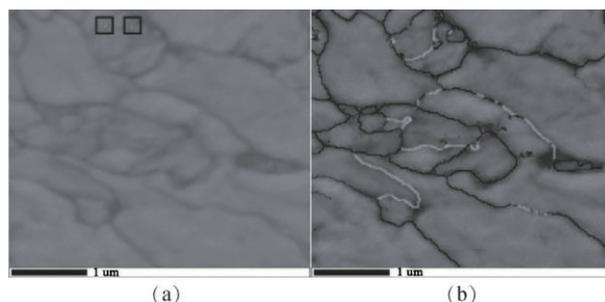


图4 (a)EBSD和(b)TKD测得的2.25Cr-1.6W钢的相分布图<sup>[20]</sup>

Fig.4 The phase distribution map of 2.25Cr-1.6W steel by (a)EBSD and (b)TKD

TKD 在研究共晶合金中两相的取向关系中也有所应用。S. J. Wang 等<sup>[1]</sup>通过激光熔融铸造形成了 Al-Al<sub>2</sub>Cu 共晶合金,是由纳米 α-Al 和 θ-Al<sub>2</sub>Cu 两相交错组成。共晶相的形貌可以用扫描电镜和透射电镜进行表征,但两相的取向关系则需要根据 EBSD 和 TKD 得到的菊池花样来确定,与传统 EBSD 相比,TKD 的主要区别在于所用样品是电子透明的,空间分辨率可达 10 nm。图 5 是采用 TKD 测试后得到的两相重叠极图<sup>[30]</sup>,可以看出 α-Al 和 θ-Al<sub>2</sub>Cu 两相之间具有明确的取向关系。Al<sub>2</sub>Cu 的 (100)、(010) 和 (001) 平面与 Al 的 (130)、(310) 和 (001) 紧密平行。未来 TKD 技术在分析不同晶粒或

不同相之间的取向关系方面一定会有更广泛的应用。另外,Jeremy H. Rao 等在探究未经处理的和经溶液热处理后的铝合金的异同点时,采用TKD技术

对两种样品的同一区域进行了扫描,从扫描后经软件处理得到的取向差图像中发现两种样品均有超细微观结构,这是EBSD无法检测到的穿孔区域。

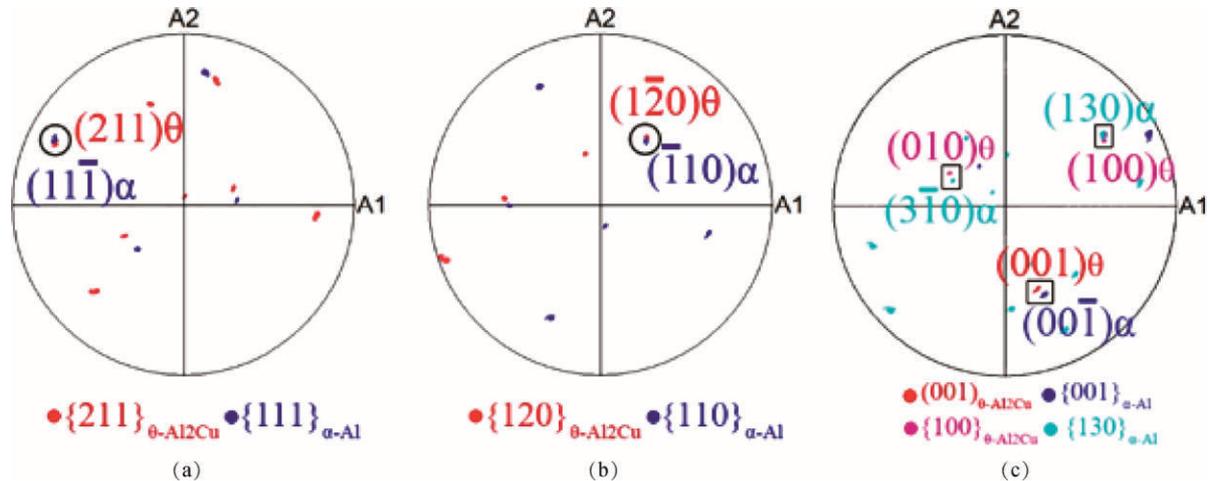


图5 Al-Al<sub>2</sub>Cu层状共晶的一组典型重叠极图,分别为(a)(211)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub>(111)<sub>Al</sub>;

(b)(120)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub>(110)<sub>Al</sub>; (c)(100)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub>, (010)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub>和(001)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub>平行于(130)<sub>Al</sub>, (310)<sub>Al</sub>, (001)<sub>Al</sub><sup>[30]</sup>

Fig.5 A typical set of overlapping pole figures of Al-Al<sub>2</sub>Cu layered co-crystalline. It reveals variant I OR: (a)(211)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub>(111)<sub>Al</sub>, (b)(120)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub>(110)<sub>Al</sub> and (c)(100)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub>, (010)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub> and (001)<sub>Al<sub>2</sub>Cu</sub> planes are closely parallel to (130)<sub>Al</sub>, (310)<sub>Al</sub> and (001)<sub>Al</sub>

2019年, Tian Liu 等<sup>[32]</sup>研究了单个 Al-Cu 合金粉末颗粒在冷喷涂过程中的颗粒变形和显微组织演变。单个颗粒在沉积时经历了较大的变形,在颗粒与基体界面通过动态再结晶形成超细晶粒。单个粒子的塑性应变水平和小尺度范围超出了标准EBSD的空间分辨率,所以使用TKD进行观察,使用TKD技术也可以更好地量化沉积粒子内的塑性变形水平。得到的两种不同成分的 Al-Cu 合金中 Al 的相图如图6所示<sup>[32]</sup>,发现沉积的颗粒严重变形,而且变形区域分布不均匀。从粒子顶部表面到粒子/衬底界面的 Al 晶粒变形量越来越大。由此发现TKD技术在表征纳米粒子内部结构和组织变化时,具有十分明显的优势。

TKD技术在复合纳米材料的表征中应用的较多。A. O. ADEGBENJO 等<sup>[33]</sup>通过高能球磨法将碳纳米管分散在 Ti6Al4V 中,球磨后的复合粉末在 1000℃下固结,为了研究碳纳米管/Ti6Al4V 界面的变化,采用空间分辨率较高的TKD技术进行观察,发现在 Ti6Al4V 基体颗粒和碳纳米管团簇之间形成了多晶碳化钛层,如图7所示。根据<sup>[34]</sup>的研究,猜测 TiC 可能是碳纳米管与 Ti 颗粒之间发生界面反应后产生的。TKD独特的高分辨率优势对研究复合材料的微观结构缺陷有很大帮助。

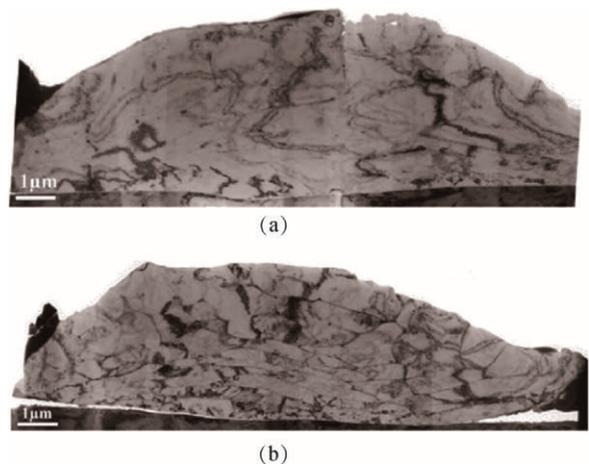


图6 (a)325℃喷雾沉积 Al-2Cu 颗粒后截面的 Al 分布图。(b)同样条件沉积 Al-5Cu 后截面的 Al 分布图<sup>[32]</sup>

Fig.6 (a) Al-distribution map of the cross-section after the deposition of Al-2Cu particles in a spray of 325°C. (b) the Al-distribution of Al-5Cu section deposited in the same conditions

随着对TKD表征技术的深入研究,有研究者将TKD与其他表征技术相结合,对纳米颗粒进行检测。Arunodaya Bhattacharya<sup>[9]</sup>采用TKD对铬基97钢中的纳米沉淀颗粒进行了表征分析,在一次扫描中通过其不同的晶体结构识别出数千个纳米沉淀颗粒。将TKD与STEM、EDX (Energy Dispersive X-

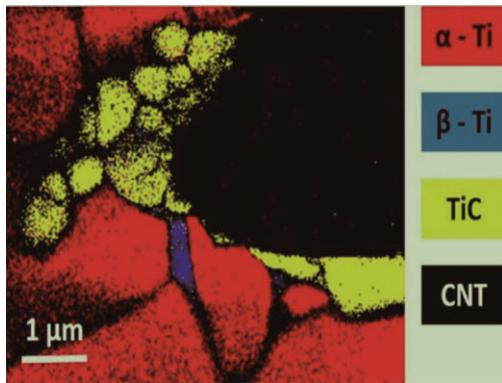


图7 Ti6Al4V/碳纳米管复合材料界面的相图<sup>[34]</sup>

Fig.7 A phase diagram of the Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V/carbon nanotube composite interface

Ray Spectroscopy)技术相结合,确定了钢中析出物的整体结构和不同的化学成分。TKD与其他表征手段或现代数据分析技术相结合,可以为纳米尺度的大数据材料表征开辟新的途径。

### 2.2 大变形量金属

大变形量材料的晶粒尺寸一般较大,在表征分析时常常会忽略其对高空间分辨率的需求。虽然样品的晶粒尺寸大,但在位错密度高以及晶格变形区域采用EBSD技术进行表征时,得到的图像会出现模糊或缺失的现象。具有高空间分辨率的TKD技术可以缓解这一问题,使得对高度变形的钛合金、镁合金等金属材料的分析成为可能<sup>[27-28]</sup>。研究人员通过原位微弯曲试验研究E型和AZ31镁合金的组织演变过程,其中为了探究由于微裂纹或表面浮凸的存在而具有低置信指数的未标定区域的变形机制,对样品进行了TKD测试分析。图8<sup>[27]</sup>是截面TKD测试结果,可以看出只有微裂纹与横向平面上的未标定区域无关,但表面浮凸作出了很大贡献,孪晶在横向平面上的应变积累和演变导致了表面浮凸的出现。凸起的程度可能与平均晶粒尺寸分布和晶粒织构有关。

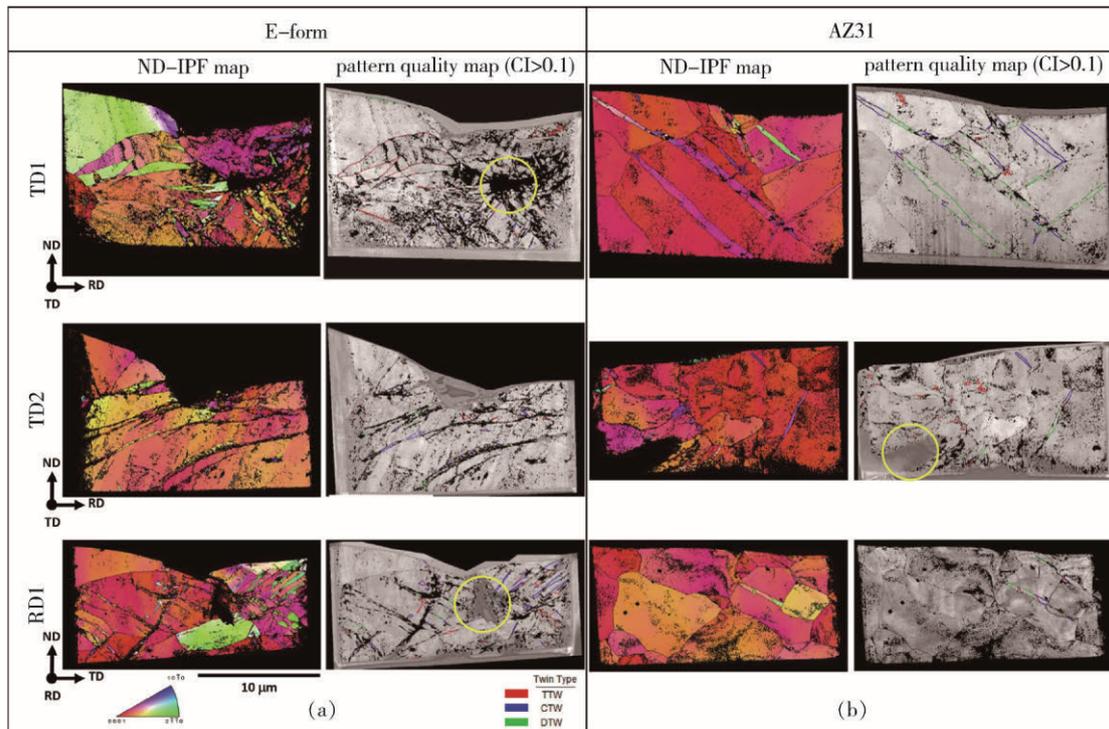


图8 样品横截面的反极图和模式质量图(a)E-form 和(b)AZ31 镁合金<sup>[27]</sup>

Fig.8 Anti-polar and pattern quality maps of the cross-section of (a)E-form and (b)AZ31 Mg alloy

TKD技术将透射电镜的高空间分辨率和EBSD中菊池衍射图的高角分辨率相结合,可以更好的研究晶粒变形过程中的现象及其机理。Soroosh Naghdy等<sup>[35]</sup>将商用纯铝合金进行高度变形处理后,采用了TKD技术进行表征分析。晶粒在不同等效应变

下的结构如图9所示。从TKD图像中可以清楚的看到晶粒塑性变形过程中碎裂的演变过程。白线是红线的扩展,黑线是白线的扩展,这表明小角度晶界逐渐向大角度晶界偏移。可以认为晶粒的细化过程遵循着一种特定模式,即位错逐渐增加或转变

为大角度晶界。

2019年, Jiří Kozlík 等<sup>[36]</sup>使用TKD技术观察了严重塑性变形的商业纯Ti的结晶结构。将纯Ti在低温球磨后进行火花等离子体烧结, 为了观察粉末颗粒的内部微观结构和织构, 他们采用FIB切割薄片, 再用TKD进行观察。在截面上观察到了双峰组织, 由尺寸为50–80 nm的小等轴晶组成, 较大的晶粒在水平方向上伸长, 长轴可达1 μm。采用TKD技术可以清晰的确定单个粒子的结晶结构, 进一步了解其形成过程。

### 2.3 氧化物

TKD技术目前在合金方面应用最为广泛, 为了探究TKD是否能够探测氧化物纳米粒子的取向信息, 研究人员在空气中通过刻蚀铝箔得到热氧化生长的氧化锌纳米线, 使用TKD技术对其进行表征分析。ZnO纳米线的TKD图像如图10中的图C、D、E、F所示<sup>[37]</sup>, 可以发现菊池带呈现较高的对比度(图10(A)、(G)), 另外从图10(B)、(H)中可发现花边状碳支撑膜的散射会明显衰减, 这是由于碳支撑膜在样品下方, 而TKD主要反映电子束出射面的衍射信息, 信号就被下表面的非晶碳支撑膜影响, 导致标

定缺失。样品厚度的变化也会产生无法标定的区域, 因为衍射信号在样品较薄的区域会发生衰减<sup>[22]</sup>。有研究人员尝试使用TKD对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>等氧化物纳米粒子进行检测分析, 对氧化物内部纳米粒子尺寸及结构都有了更深入的认识<sup>[23, 38–39]</sup>。

2020年, A Koblischka-Veneva<sup>[14]</sup>首次将TKD技术应用于YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO) 超导体, YBCO中嵌入了Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y-211) 纳米粒子, 直径约为60–210 nm。使用TKD完成了YBCO基体内部的微小Y-211粒子的取向测试, 通过对比YBCO的相图及Y-211的取向分布图<sup>[14]</sup>发现, 在Y-211晶粒中形成了YBCO小晶粒。对图谱的进一步分析揭示了Y-211晶粒的晶粒尺寸取向差和晶体形状长宽比。

TKD技术除了能够表征单层氧化物, 在多层氧化物结构表征中也有所应用。Rachel White和Mark Weaver<sup>[40]</sup>观察了溅射沉积在NiAl-0.09Zr上的热生长氧化物, 使用STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) 观察后发现整体晶粒结构并不清晰, 所以使用TKD进一步观察。从得到的相图、反极图<sup>[40]</sup>发现经过1500°C, 5 h的热处理后, 热生长的氧化物呈现出三层结构, 由外部θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶须、中间

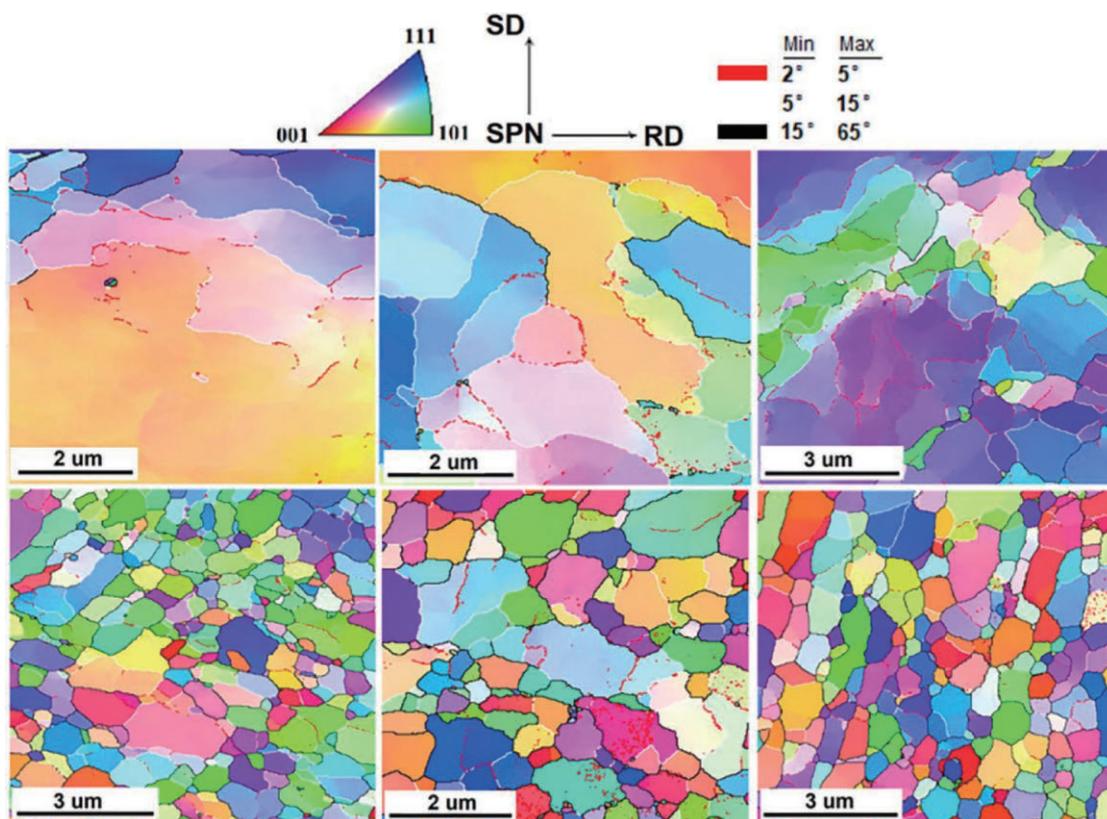


图9 描述不同等效应变下的晶粒结构的反极图<sup>[35]</sup>

Fig.9 An antipolar diagram of grain structure strain at different equivalent strains

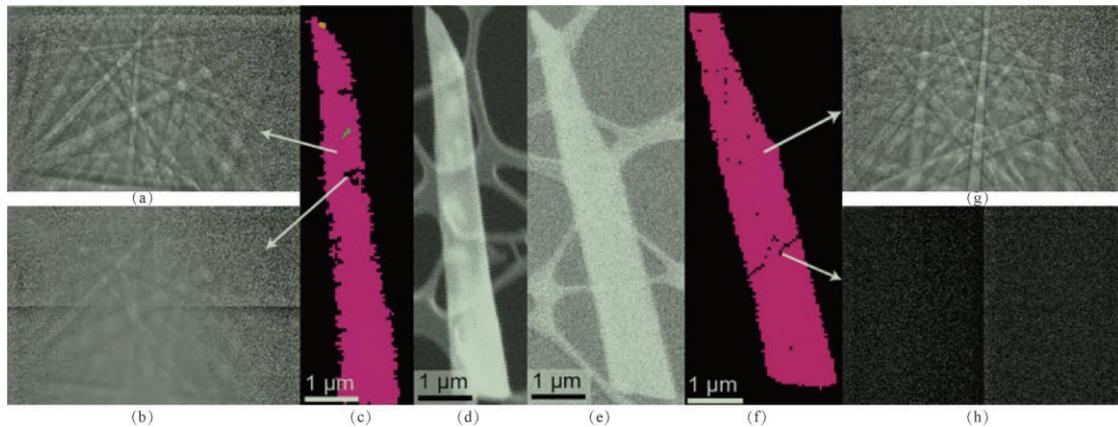


图10 ZnO纳米线的TKD图像,(A)和(B) C中箭头所指像素点的TKD图像;(C)单根ZnO纳米线的TKD图像;(D)ZnO纳米线的二次像;(E)和(F)另一ZnO纳米线的二次像与TKD图像;(G)和(H) F中箭头所指像素点的TKD图像<sup>[37]</sup>

Fig.10 TKD imaging of ZnO nanowires. (A, B) TKD patterns corresponding to pixels indicated by arrows in (C). (C) A TKD map of a single ZnO nanowire. (D) SE image of the ZnO nanowire imaged in (C). (E, F) SE and TKD images of a second ZnO nanowire. (G, H) TKD patterns corresponding to pixels indicated by arrows in (F)

等轴晶 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 沉淀物和内部柱状 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒组成。观察50 h热处理的样品时,TKD显示顶部和底部氧化物层均由 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒组成,在颗粒中部区域只有单斜和四方 $\text{ZrO}_2$ ,这表明晶粒细化过程显著增加了Zr向反应表面的扩散。Zr的扩散增加进一步加速了连续 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层的形成。三层的氧化物结构也表明反应元素Zr可能在限制瞬态氧化持续时间方面发挥作用,当Zr富集水平超过饱和和极限时发生沉淀,所以在TKD中观察到三层结构。

### 3 结论与展望

TKD技术自2012年提出以来,因空间分辨率高、可操作性强等优点,迅速广泛应用于纳米材料、高度变形金属、地质样本、腐蚀及氧化物等领域。与传统EBSD相比,TKD可获得更清晰全面的晶粒结构图或取向分布图,也可检测到EBSD无法检测的一些区域,如穿孔区域。但是TKD对倾斜角度、样品台工作距离、加速电压及样品厚度都有较高的要求,增大加速电压和减小样品厚度可以提高空间分辨率。但不同的样品厚度对加速电压的要求也不同,将两者结合调整到合适的参数才能达到最佳的空间分辨率。

为了使TKD技术在更多领域发挥更大作用,今后可以从以下几方面进行探索:

(1)优化样品台设计。样品台的优化会使TKD技术用于更多类型的样品检测成为可能。

(2)探索不同类型样品的最佳参数配置。TKD

测试过程中,加速电压、步长及倾转角度等参数对于所得测试结果具有很大的影响,只有在进行多组参数的探索后,才能得到置信度更高的测试结果。

(3)与其他表征技术相结合。目前已有的一些TKD技术与其他表征技术相结合的研究出现,但是针对不同的样品,与不同的表征技术结合,是否会有单一的TKD得不到的测试结果,是值得探索的。还可进一步探索在SEM中将EDS与TKD技术联用,加入力、热、光、电等外场进行原位的结构变化表征。

(4)软、硬件方面的提升。使用更高的电压( $> 30$  kV)、更快和动态范围更大的相机、更智能的软件都有可能提高TKD技术的表征性能。

若能实现上述三者的完美结合,TKD技术未来一定可以在更多领域得到广泛的应用。

### 参 考 文 献

- [1] Deal A, Hooghan T, Eades A. Energy-Filtered Electron Backscatter Diffraction[J]. Ultramicroscopy, 2008, 108(2):116-25
- [2] Keller R R, Geiss R H. Transmission EBSD from 10 nm Domains in a Scanning Electron Microscope[J]. Journal of Microscopy, 2012, 245(3):245-51
- [3] Brodusch N, Demers H, Gauvin R. Nanometres-Resolution Kikuchi Patterns From Materials Science Specimens with Transmission Electron Forward Scatter Diffraction in the Scanning Electron Microscope[J]. J Microsc, 2013, 250(1):1-14
- [4] Stuckert E P, Geiss R H, Miller C J, et al. In-Depth

- View of the Structure and Growth of SnO<sub>2</sub> Nanowires and Nanobrushes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(34):22345–53
- [ 5 ] Randle V. Application of Electron Backscatter Diffraction to Grain Boundary Characterisation[J]. *International Materials Reviews*, 2013, 49(1):1–11
- [ 6 ] 覃丽祿. 透射式电子背散射衍射技术(t-EBSD)在材料学中的应用研究进展[J]. *世界科技研究与发展*, 2017, 39:134–138
- [ 7 ] Abbasi M, Dehghani M, Guim H-U, et al. Investigation of Fe-Rich Fragments in Aluminum-Steel Friction Stir Welds Via Simultaneous Transmission Kikuchi Diffraction and EDS[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117:262–9
- [ 8 ] Zaefferer S. A Critical Review of Orientation Microscopy in SEM and TEM[J]. *Crystal Research and Technology*, 2011, 46(6):607–28
- [ 9 ] Saleh A A, Casillas G, Pereloma E V, et al. A Transmission Kikuchi Diffraction Study of Cementite in a Quenched and Tempered Steel[J]. *Materials Characterization*, 2016, 114:146–50
- [10] Trimby P W. Orientation Mapping of Nanostructured Materials Using Transmission Kikuchi Diffraction in the Scanning Electron Microscope[J]. *Ultramicroscopy*, 2012, 120:16–24
- [11] Shih J W, Kuo K W, Kuo J C, et al. Effects of Accelerating Voltage and Specimen Thickness on the Spatial Resolution of Transmission Electron Backscatter Diffraction in Cu[J]. *Ultramicroscopy*, 2017, 177:43–52
- [12] Barroo C, Akey A J, Bell D C. Nanoscale Crystallographic Characterization of Nanoporous Catalyst by TKD[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487:1362–5
- [13] Kuo C W, Kuo J C, Wang S C. Resolution of Transmission Electron Backscatter Diffraction in Aluminum and Silver: Effect of the Atomic Number[J]. *Ultramicroscopy*, 2018, 193:126–36
- [14] Koblischka-veneva A, Koblischka M R, Murakami M. Secondary phase particles in bulk, Infiltration-Growth Processed YBCO Investigated by Transmission Kikuchi Diffraction and TEM[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2020, 33
- [15] Koblischka-veneva A, Koblischka M R, Schmauch J, et al. EBSD Analysis of MgB<sub>2</sub> bulk Superconductors[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2016, 29(4)
- [16] Liang X Z, Dodge M F, Jiang J, et al. Using Transmission Kikuchi Diffraction in a Scanning Electron Microscope to Quantify Geometrically Necessary Dislocation Density at the Nanoscale[J]. *Ultramicroscopy*, 2019, 197:39–45
- [17] Suzuki S. Features of Transmission EBSD and its Application[J]. *Jom*, 2013, 65(9):1254–63
- [18] Biroasca S, Ding R, OOI S, et al. Nanostructure Characterisation of Flow-Formed Cr-Mo-V Steel Using Transmission Kikuchi Diffraction Technique[J]. *Ultramicroscopy*, 2015, 153(1–8)
- [19] Liu J, Lozano-perez S, Wilkinson A J, et al. On the Depth Resolution of Transmission Kikuchi Diffraction (TKD) Analysis[J]. *Ultramicroscopy*, 2019, 205(5–12)
- [20] Jin Y, Liu J, Zhou W. Microstructure and Micro Strain in the CGHAZ of 2.25Cr–1.6W Steel after Inter-critical Heat Treatment[J]. *ISIJ International*, 2017, 57(12):2201–6
- [21] Adebogun A, Hudson R, Breakspear A, et al. Industrial Gear Oils: Tribological Performance and Subsurface Changes[J]. *Tribol Lett*, 2018, 66(2):65
- [22] Rice K P, Keller R R, Stoykovich M P. Specimen-Thickness Effects on Transmission Kikuchi Patterns in the Scanning Electron Microscope[J]. *J Microsc*, 2014, 254(3):129–36
- [23] Wollschläger N, Palasse L, Häusler I, et al. Characterization of the Inner Structure of Porous TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Films in Dye Sensitive Solar Cells (DSSC) by Focused Ion Beam (FIB) Tomography and Transmission Kikuchi Diffraction (TKD) in the Scanning Electron Microscope (SEM)[J]. *Materials Characterization*, 2017, 131:39–48
- [24] Schaffer M, Schaffer B, Ramasse Q. Sample Preparation for Atomic-Resolution STEM at Low Voltages by FIB[J]. *Ultramicroscopy*, 2012, 114:62–71
- [25] Rao J H, Zhang Y, Fang X, et al. The Origins for Tensile Properties of Selective Laser Melted Aluminium Alloy A357[J]. *Additive Manufacturing*, 2017, 17(113–22)
- [26] Hasegawa M, Guillonneau G, Maeder X, et al. Electrodeposition of Dilute Ni-W Alloy with Enhanced Thermal Stability: Accessing Nanotwinned to Nanocrystalline Microstructures[J]. *Materials Today Communications*, 2017, 12(63–71)
- [27] Singh J, Kim M S, Lee J H, et al. Microstructure Evolution and Deformation Behaviors of E-Form and AZ31 Mg Alloys During Ex-Situ Mini-V-Bending Tests[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 778(124–33)
- [28] Tong V, Joseph S, Ackerman A K, et al. Using Transmission Kikuchi Diffraction to Characterise  $\alpha$  Variants in an  $\alpha+\beta$  Titanium alloy[J]. *Journal of Microscopy*, 2017, 267(3):318–29

- [29] La Fontaine A, Yen H W, Trimby P, et al. Martensitic Transformation in an Intergranular Corrosion Area of Austenitic Stainless Steel During Thermal Cycling[J]. Corrosion Science, 2014, 85(1-6)
- [30] Wang S J, Liu G, Wang J, et al. Characteristic Orientation Relationships in Nanoscale Al-AlCu Eutectic[J]. Materials Characterization, 2018, 142(170-8)
- [31] Brodusch N, Demers H, Trudeau M, et al. Acquisition Parameters Optimization of a Transmission Electron Forward Scatter Diffraction System in a Cold-Field Emission Scanning Electron Microscope for Nanomaterials Characterization[J]. Scanning, 2013, 35(6):375-86
- [32] Liu T, Leazer J D, Brewer L N. Particle Deformation and Microstructure Evolution During Cold Spray of Individual Al-Cu Alloy Powder Particles[J]. Acta Materialia, 2019, 168(13e23)
- [33] Adegbenjo A O, Olubambi P A, Westraadt J E, et al. Interface Analysis of Spark Plasma Sintered Carbon Nanotube Reinforced Ti6Al4V[J]. Jom, 2019, 71(7):2262-71
- [34] Wang F C, Zhang Z H, Sun Y J, et al. Rapid and Low Temperature Spark Plasma Sintering Synthesis of Novel Carbon Nanotube Reinforced Titanium Matrix Composites [J]. Carbon, 2015, 95(396-407)
- [35] Soroosh P V, Roumen P, Leo K. Resolving the geometrically necessary dislocation content in severely deformed aluminum by transmission Kikuchi diffraction[J]. Materials Characterization, 2018, 140(2):25-32
- [36] Kozlík J, Hareuba P, Stráský J, et al. Microstructure and Texture Formation in Commercially Pure Titanium Prepared by Cryogenic Milling and Spark Plasma Sintering[J]. Materials Characterization, 2019, 151(1-5)
- [37] Mariano R G, Yau A, Mekeown J T, et al. Comparing Scanning Electron Microscope and Transmission Electron Microscope Grain Mapping Techniques Applied to Well-Defined and Highly Irregular Nanoparticles[J]. ACS Omega, 2020, 5(6):2791-9
- [38] Majid A D-I K, Hwan G, Morteza H, et al. Application of Transmitted Kikuchi Diffraction in Studying Nano-oxide and Ultrafine Metallic Grains[J]. ACS Nano, 2015, 9(10):991-1002
- [39] Lederer M, Kampfe T, Vogel N, et al. Structural and Electrical Comparison of Si and Zr Doped Hafnium Oxide Thin Films and Integrated FeFETs Utilizing Transmission Kikuchi Diffraction[J]. Nanomaterials (Basel), 2020, 10(2):
- [40] White R, Weaver M. Microstructural Investigation of the Thermally Grown Oxide on Grain-Refined Overdoped Ni-Al-Zr[J]. Oxidation of Metals, 2019, 92(3-4): 227-42