

ELEKTRONDIFFRAKCIÓS TECHNIKÁK A TRANZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSKÓPOS ANYAGVIZSGÁLATBAN ELECTRON DIFFRACTION METHODS IN TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPIC MATERIAL TESTING

CORA ILDIKÓ^{1,2} – PEKKER PÉTER¹ – DÓDONY ISTVÁN²

Kulcsszavak: *transzmissziós elektronmikroszkópia, precessziós elektrondiffrakció, kristályszerkezet-meghatározás*

Keywords: *submicron size materials, nanotechnology, structural study, transmission electron microscopy*

ABSTRACT

In our technology-based world our knowledge about materials plays a distinguished role. Revealing their atomic-scale structures makes it possible to manipulate the matter on an atomic scale, engineer their properties, and assure their quality. In structural crystallography single crystal X-ray diffraction still has hegemony beside e.g. electron beam techniques. The crystal size is the main limiting factor in its applicability. Nanotechnology - the mainstream research trend nowadays - mainly applies and requires the electron beam techniques, such as transmission electron microscopy. Now it is possible to determine the structure of submicron-, nanometer-sized single crystals with the recently developed precession electron diffraction technique in combination with diffraction tomography. These techniques are also available at University of Miskolc. In this article we describe electron diffraction based techniques and the evaluation methods of the datasets and their applicability through a case study.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szubmikrométeres, nanométerű anyagok szerkezetvizsgálatához kiváló technika a transzmissziós elektronmikroszkópia. A Magyar Tudományos Akadémia – Miskolci Egyetem Anyagtudományi Kutatócsoport (továbbiakban MTA-ME AKCs) / Bay Z. Kft. elektronmikroszkópos laboratóriumában is elérhető transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) számos vizsgálati lehetőséget biztosít, melyek közül az elektrondiffrakción alapuló szerkezetvizsgálati módszereket, értékelésüket foglalja össze e cikk. E módszerek alkalmazhatóságát egy esettanulmányon keresztül is bemutatjuk.

BEVEZETÉS

Technikai alapú világunkban meghatározó szerepe van az anyagismeretnek. A gyártott és alkalmazott anyagok tulajdonságainak tervezhetőségét, minőségbiztosításukat csak atomi szintig terjedő ismeretük teszi lehetővé.

¹Magyar Tudományos Akadémia – Miskolci Egyetem
Anyagtudományi Kutatócsoport

²Eötvös Loránd Tudományegyetem Ásványtani Tanszék

Anyagismeretünk az alkalmazott vizsgálati eszközökkel és módszerekkel együtt fejlődik. Ezen a téren – Laue (1912 - első röntgendiffrakciós kísérlet) korszakos munkájától számítva – robbanásszerű fejlődés zajlik. Az egykristály-röntgendiffrakciós szerkezet-meghatározás a mai napig vezető technika a szerkezeti krisztallográfiában, alkalmazásának elsősorban az egykristályok mérete szab határt. A mára jelentőssé vált „nanotechnológiára” való igény hívta életre az új – zömmel elektronsugaras – technikákat. Szubmikrométeres, nanométerű anyagok szerkezetének meghatározásához a technikai / műszeres háttér kialakítása az utóbbi évek komoly kihívása volt, és a transzmissziós elektronmikroszkópia mindebben élenjárónak bizonyult.

A transzmissziós elektronmikroszkópia két, egymást kiegészítő területe ismert, melyek

- 1) a képalkotás és
- 2) a diffrakció.

A képalkotás – mely jelentős fejlődésen ment keresztül – és a diffrakció egymást kiegészítő technikák, melyek kombinációja igen hatékonyan alkalmazható a szerkezetvizsgálatban.

Adott nyomás-hőmérséklet-összetétel tartományban stabilis kristály (fázis) pontos leírását a rácsparamétereinek, tércsoportjának (szimmetria), kémiai összetételének és a rácsát alkotó atomok pozícióinak ismerete jelenti. A legtöbb esetben korábban már leírt fázist/kristályszerkezetet szeretnénk azonosítani. Az 1. fejezetben tárgyalt elektrondiffrakciós fázisazonosításhoz a vizsgált kristály elemi cellájának, kémiai összetételének és tércsoportjának referenciával való azonosítása szükséges. Amennyiben nem ismert a vizsgált fázis, akkor annak szerkezetét meg kell határoznunk. Az elektrondiffrakción alapuló szerkezet-meghatározás egyik legnagyobb akadályát - eddig - a dinamikus (többszörös) szórás jelentette. Azonban a nemrégiben kifejlesztett precessziós technikával [1] (ld. 2.4 fejezet) a többszörös szórás jelentősen redukálható, így a mért intenzitások és a számított amplitúdók közvetlenül felhasználhatók és alkalmasak szerkezet-meghatározásra. Így kinyílt előttünk a kapu a szubmikrométeres egykristályok szerkezet-meghatározására. Az elektrondiffrakció előnye a képalkotási módhoz

képeket, hogy jóval nagyobb felbontás érhető el vele és az objektív lencse aberrációi döntően nem befolyásolják a diffrakciós kép minőségét (felbontás, intenzitás).

1. ELEKTRONDIFFRAKCIÓS FÁZISAZONOSÍTÁS

Kristályok szerkezetvizsgálatának gyakorlatában igen gyakori probléma, hogy a vizsgálni tervezett anyagok (ötvözetek, kerámiák, ásványok stb.) méretükből adódóan alkalmatlanok egykristály röntgendiffrakciós vagy neutrondiffrakciós vizsgálatra. Por(polikristály) diffrakciós vizsgálatok során a módszer alapvető korlátai (csúcsátlapolódás; polifázisú, polikristályos minta) miatt a fázisazonosításhoz szükséges adatok egyes esetekben nem elégségesek. Transzmissziós elektronmikroszkóppal igen kis térfogatokról nyerhetünk információkat. Egy ~10 nm vastagságú minta kis területéről (néhány 10 nm-től néhány μm-ig) TEM-mel rutinszerűen az alábbi információkat nyerhetjük ki (a teljesség igénye nélkül): nagyfelbontású kép (0.2 nm-es pontfelbontással), amplitúdókontrasztos kép (világos és sötét látóterű), elektrondiffrakciós kép, kémiai összetétel mérése, textúra, orientációs viszonyok stb. [2].

Fázisazonosításhoz a vizsgált anyag elemi celláját (rácsállandóit), szimmetriáját és kémiai összetételét kell meghatározni, majd a mért értékeket adatbázisokban találhatóéhoz illeszteni. A már ismert fázisok adatait pl. a Szervetlen Kristályok Szerkezeti Adatbázisa (*Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*) tartalmazza. Függetlenül attól, hogy a vizsgált anyag szerepel-e az adatbázisban, vagy egy eddig le nem írt fázissal van dolgunk, minden esetben szükséges a fent leírtak megismerése. A következőkben az elemi cella meghatározásának kísérleti körülményeit és kritériumait írjuk le röviden.

A kristályrácsra (azaz a kristály periodikus potenciálsíkján) szórt (diffraktált) hullámok (elektronok) interferálnak. Mivel periodikus rácsra történik az elhajlás, így a szórás képen diszkrét intenzitásmaximumok, ún. reflexiók lesznek. A reflexiók halmaza a kristályhoz hasonlóan rácsot alkot, amelyet reciprokrácsnak hívunk. Diffrakciós kísérlet során a vizsgált kristály reciprokrácsának origón átmenő metszetét tudjuk leképezni (1. ábra) (ld. Ewald-szerkesztés). Ahhoz, hogy megismerjük az anyag elemi celláját, annak a reciprokrácsát kell, hogy megismerjük, feltérképezzük. Ezt - célszerűen - zónatengely felőli, orientált diffrakciós képek döntési sorozatával végezzük. Orientált diffrakciós felvételeknél - ideális kísérleti körülmények mellett - a Friedel-párok (*hkl* és *-h-k-l*) intenzitásai megegyeznek. Zónatengely felőli diffrakciós képek döntési sorozatából a döntési szög és irány ismeretében rekonstruálni tudjuk a 3 dimenziós reciprokrácsot (1. ábra). Az intenzitásviszonyok, kioltá-

sok, és geometria alapján megállapíthatjuk a kristály elemi celláját, és a választott elemi cellához tartozó szimmetriát a 230 tércsoport közül.³ Egy rácsban számos elemi cella vehető fel, melyek közül a legkisebbet és a legmagasabb szimmetriájút célszerű kiválasztani. A kémiai összetétel megismerése után a talált elemi cellához és szimmetriához illeszthető keresünk a Szervetlen Kristályok Szerkezeti Adatbázisában. Amennyiben nem találunk ilyet, úgy egy új, eddig le nem írt szerkezettel van dolgunk, melyek pontos megismeréséhez, leírásához egykristály-diffrakciós szerkezet-meghatározásra van szükség (ld. következő fejezet).

2. EGYKRISTÁLY-DIFFRAKCIÓS SZERKEZET- MEGHATÁROZÁS

2.1. BEVEZETÉS ÉS A FÁZISPROBLÉMA

A szerkezet-meghatározás célja a kristály szerkezetének (az atomok helyének) megismerése, azaz az elemi cella (töltés-, elektron-, tömeg-) sűrűségfüggvényének meghatározása. A szórt hullámok intenzitás készletét használva végezhetünk szerkezet-meghatározást.

A valós rács ($\rho(r)$) szórócentrumain (vagyis a sűrűségfüggvényen) szórt hullámok interferenciáját a már említett reciprokrácsban írjuk le, ami a $\rho(r)$ függvény Fourier-transzformáltja. Periodikus rács esetében a reciprokrács nem folytonos függvény, hanem diszkrét, csak az ún. Bragg-irányokban lesz interferencia (első közelítésben). A szórt hullámot leíró függvényt struktúrfaktornak vagy szerkezeti tényezőnek nevezzük, amit a következőképpen írhatunk fel:

$$F_h = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} \rho(r) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] = \sum_{j=1}^N f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \exp[2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)] \quad 1$$

,ahol

$f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$: atomi szórás tényező függvény \mathbf{h} -hoz

tartozó értéke

N: atomok száma az elemi cellában

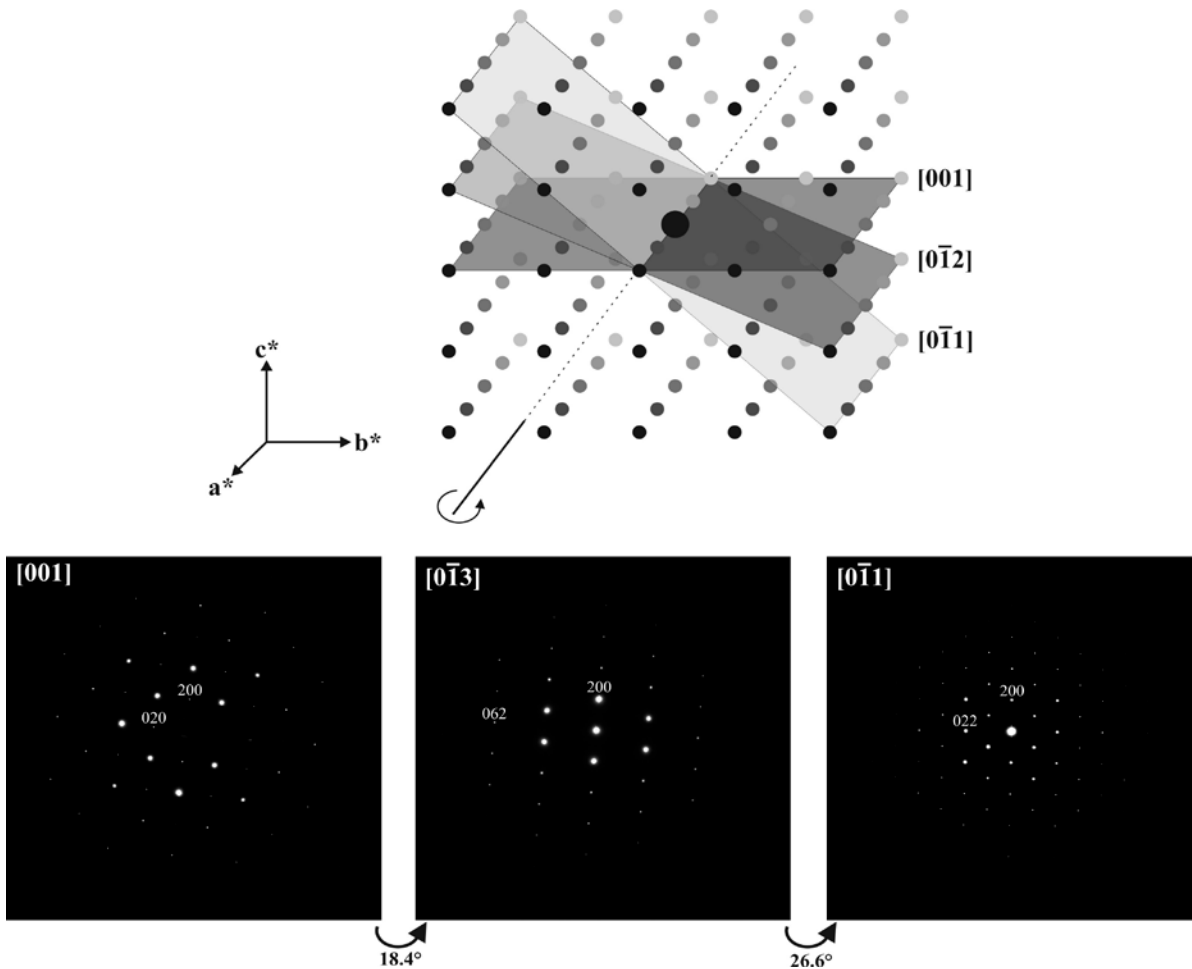
V_c : elemi cella térfogata

\mathbf{h} : hkl Miller-index, reciprokrács pont

\mathbf{r}_j : (xyz) helyvektor a valós rácsban

A reciprokrácsnak mindig csak origón átmenő metszetét tudjuk leképezni (ld. Ewald-gömb, Ewald-szerkesztés).

³ Ideálisan vékony minta esetében a Friedel-párok identikusak, ezért a relatív intenzitásviszonyokból a kristály Laue-csoportját tudjuk meghatározni



1. ábra: Az ábra felső részén a reciprokrácsot láthatjuk, ahol a zónatengely szerinti döntési sorozattal a reciproktér metszeteit tudjuk leképezni⁴. Alul pedig egy választott tengely mentén döntött minta orientált diffrakciós képeit láthatjuk. A diffrakciós képek közötti döntési szöveget az ábra alsó részén tüntettük fel.

A reciprokrács inverz Fourier-transzformáltja a sűrűségfüggvény ($\rho_{(r)}$ függvény), azaz a valós kristályrács.

$$\begin{aligned} \rho_{(r)} &= \text{FT}^{-1}[F_h] = \\ &= \int F_h \exp[-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] \end{aligned} \quad 2$$

Ismertnek feltételezve a szórt hullámokat a következőképpen számolhatjuk ki $\rho_{(r)}$ -t:

$$\begin{aligned} \rho_{(r)} &= \sum F_h \exp[-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] = \\ &= \sum |F_h| \cdot \cos[2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) - \varphi_h] \end{aligned} \quad 3$$

A képletben szerepel a szórt hullámok amplitúdója ($|F_h|$) és fázisa (φ_h). A rögzített diffrakciós képen a szórt hullámoknak csak az intenzitását, azaz amplitúdójuk négyzetét ($I_h = |F_h|^2$) tudjuk mérni, tehát a hullám fázisát nem.⁵ Ezt nevezzük *fázisproblémának*. Az ismeretlen mennyiség (r_j -atom pozíciók) a trigonometrikus függvény argumentumában van. Azonban a fenti egyenletből felépített nem-lineáris egyenletrendszereket nem lehet megoldani analitikai úton, még akkor sem, ha az ismert összefüggések messze meghaladják az ismeretlenek számát. A szerkezetek megfejtésére a nem-lineáris egyenletrendszereken keresztül csak akkor van lehetőség, ha van már egy kezdeti modellünk.

⁴ Az Ewald-gömb sugara elektrondiffrakció során 1-2 nagyságrenddel nagyobb, mint röntgendiffrakció során. Ebből kifolyólag ábráztuk síkként a reciprokrácsot viszonyítva kis görbületű gömbfelületet az ábrán.

⁵ HRTEM képek megfelelő korrekciója után kapott vetített töltéssűrűség függvényből/képből/térképből mérhetők a fázisok.

2.2. DIREKT MÓDSZEREK

Az első, mért intenzitásokon alapuló szerkezet-meghatározások sikeréhez számos korábbi meghatározó felfedezés is hozzájárult.

- 1895 – W.C. Röntgen, X-sugárzás felfedezése (1901. Nobel-díj)
- 1912 – Max von Laue, P. Knipping és W. Friedrich; első röntgendiffrakciós kísérlet (1914. Nobel-díj)
- 1914 – W.H. Bragg és W.L. Bragg, diffraktométer és Bragg-egyenlet (1915. Nobel-díj)
- 1927 – első elektrondiffrakciós kísérlet - C.H. Davisson és L.H. Germer (Bell Laboratórium) és G.P. Thomson (Aberdeeni Egyetem) - de Broglie-féle hullám-részecske kettősség elméletének (1924) első két kísérleti bizonyítéka
- 1931 – első transzmissziós elektronmikroszkóp - E. Ruska és M. Knoll (E. Ruska – 1986. Nobel-díj)
- 1930-40-es évektől – első kristályszerkezet-meghatározások

Nem sokkal az első sikeres röntgendiffrakciós kísérlet után (kalkantit diffrakciós képe) már az 1930-as évektől kezdve dolgoztak azon, hogy amplitúdó adatkészletből hogyan lehet fázisok közötti összefüggéseket kinyerni. A felismert matematikai összefüggéseket összefoglalóan *direkt módszereknek* nevezzük. Nevüket onnan kapták, hogy a „vektor-módszerekkel” ellentétben nincs szükség a szerkezetről előzetes ismeretekre, az „direkt” meghatározható a szórt hullámok mérhető amplitúdóiból. A következő részben igen röviden áttekintjük a direkt módszerek legfontosabb alapelemeit fontosabb levezetések nélkül.

A szórt hullámok fázisát diffrakciós technikával nem tudjuk mérni (ld. fázisprobléma). A direkt módszerek lényege, hogy az amplitúdók ($|F|$) ismeretéből kiindulva fázisok (φ) közötti összefüggéseket állítson fel, amelyekből egyedi fázisokat lehet kiszámolni. A cél az, hogy viszonylag gyorsan, ön-konzisztens fáziskombinációkat találjunk, melyek között a helyes megoldáshoz legközelebbi is megtalálható. Ezen matematikai összefüggések kidolgozásához csak általános elvekből származó *a priori* információkat használtak fel határfeltételként. Ezek közül néhányat említünk:

- 1) *atomicitás*: A szórást atomokon jön létre, ezért a kiszámolt sűrűségfüggvénynek is „atomosnak” kell lennie: a csúcshullámok elektron-sűrűség maximumoknak atomi helyekkel kell megfelelniük.
- 2) *elemi cella sűrűsége*: Az elemi cella nagy részében a sűrűség (\sim) zérus, ami az atomok közötti helyeknek feleltethető meg.
- 3) *pozitivitás*: a sűrűségfüggvény sehol sem negatív ($\rho(r) \geq 0$).

A direkt módszerek legfontosabb mérföldkövei a következők (a módszerek lényegét, és gyakorlati alkalmazásukat jelen cikkben, annak célszerű rövidege/tömörsege miatt, itt nem részletezzük.): Sayre-egyenlet (triplet reláció) [3], Karle-Hauptman-determináns [4], tangens formula [4], valószínűségi elméletek és relációk [5,6], szummánégyzet formula [7], kvartet formula [7], szerkezeti invariánsok és szemiinvariánsok felírása [8], „reprezentációs” módszerek (többek között: [9,10])⁶.

A szerkezet-meghatározás lényege, hogy egy jó kiinduló fáziskészletet kapjunk. Az így kapott (számolt szerkezet) közelíti a valóságot, de lehetnek kisebb-nagyobb eltérések (hiányzó atomok, felesleges atomok, atomok felcserélődése, helytelen atompozíciók, stb.). Ez után következik a szerkezet finomítása, mely során az előzetes szerkezetünk meghatározását befejezzük (hiányzó atomok keresése, felesleges atomok törlése, atompozíciók és egyéb paraméterek finomítása, stb.)

A szerkezetfinomítás módszerének alapja, hogy a legkisebb négyzetösszeg módszer alapján minimalizáljuk a mért amplitúdók (F_o) és a szerkezetből (x, y, z, U) kalkulált amplitúdók (F_c) közötti különbséget. A finomítás, és egyben szerkezetünk minőségének mutatói mindig erre a különbségre vonatkoznak. Az egyik legfontosabb mutató az R_1 , jósági tényező (*residual/reliability factor*), amit a következőképp számolunk:

$$R = \frac{\sum \|F_{obs} - F_{calc}\|}{\sum |F_{obs}|} \quad 4$$

Minél jobban közelítik a kristályszerkezeti modellünkből számolt értékek a mért értékeket, annál kisebb lesz a jósági tényező (R).

A jósági tényezőn kívül számos statisztikai mutató létezik még, amelyek indikátorai számolt kristályszerkezetünk jóságának. A statisztikai változókat relatív intenzitás vagy fölbontás szerinti reflexiócsoportokra is érdemes kiszámolni, melyekből hasznos következtetéseket lehet levonni, hibákat lehet kiszűrni.

Szerkezet-meghatározáshoz szükséges, ún. bemenő adatok a szórt hullámok intenzitásai (I_{hkl}) és a mért kémiai összetétel (at.%), tércsoport.

⁶ Nem soroljuk a direkt módszerek közé a *charge flipping* algoritmust [11,12], de hatékonysága és hazai vonatkozása miatt említést érdemel. A *charge flipping* algoritmus igazi *ab initio* szerkezetmeghatározó módszer. Elektrondiffrakciós adatokon alapuló szerkezetmeghatározáshoz azonban ma csak magas szimmetriájú kristályok esetében alkalmazható.

Egykristály-röntgendiffrakciós szerkezet-meghatározást a következő paraméterekkel szokás elfogadhatónak venni: (IUCr alapján)

Reflexiók periódusértékeinek (d_{hkl}) felbon-
tása: 0.08 nm

R1 < 5-6%

Az elektrondiffrakción alapuló szerkezet-meghatározásban elfogadott statisztikai mutatók egy nagyságrenddel nagyobbak, R1 ~ 20-38 % körül már elfogadhatónak tartjuk a meghatározott és finomított szerkezetet.

2.3. DINAMIKUS SZÓRÁS

Röntgendiffrakció során az egyszerűen, rugalmasan szórt fotonok aránya a gerjesztő sugárhoz képest kicsi (~1%), így a többszörös (dinamikus) szórási valószínűsége még kisebb lesz. Így láthatjuk, hogy a röntgendiffrakciós szerkezet-meghatározásnál a többszörös szórási nem játszik döntő szerepet. Nem így van ez elektronok diffrakciójánál, ahol az anyag-elektron kölcsönhatás sokkal intenzívebb. Az egyszerűen szórt elektronok valószínűsége/mennyisége a szórást nem szenvedettekéhez képest ~1/6. Így a többszörös szórási is jelentőséget kap. Az egyszer diffraktált nyalábok a kristályban tovahaladva újra szóródnak. Ezt úgy képzelhetjük el, mintha a diffraktált nyaláb, mint direkt/gerjesztő sugár halad tovább, és újra diffraktál. Így a mért intenzitás nem lesz arányos az amplitúdó négyzetével ($I_h^{obs} \neq |F_h|^2$).

A dinamikus szórási kép leírására, diffraktált intenzitások számítására két módszer van: 1) a „multislice” közelítés [14,15] és 2) a Bloch-hullám elmélet [16,17]. A „multislice” módszernél a szórt hullámfüggvényt a minta minden, néhány Å vastagságú szeletére kiszámolják (numerikus integrálással). A Bloch-elmélet a Schrödinger-egyenlet nagy energiájú elektronokra számolt megoldásán alapszik.⁷

Az egyszerűen és a többszörösen szórt hullámok arányát a következő tényezők jelentősen befolyásolják:

- a kristály vastagsága (t); a vastagság csökkenésével a többszörös szórási valószínűsége csökken;
- alkalmazott gyorsítófeszültség; a gyorsítófeszültség növelésével a hullámhossz csökken, és a dinamikus szórási valószínűsége is csökken;

⁷ A Bloch-hullám egy periodikus potenciálban tartózkodó részecske állapotát leíró hullámfüggvény, mely egy síkhullám (bejövő sugárzás) és egy periodikus függvény (a kristály potenciáltere) szorzataként áll elő. A függvény periodicitása megegyezik a potenciál periodicitásával. Ezen elmélet alapján is számolják a dinamikus szórást

- kisszögű döntés; a kristály orientált helyzetéhez viszonyított kis szögű döntésével a lehetséges többszörös diffrakciós sugárutak száma csökkenni fog.

Ezen kísérleti körülmények azonban nem mindig érhetők el, és láthatjuk, hogy a többszörös szórási mekkora problémát jelent elektrondiffrakciónál. Már igen korán megfogalmazódott az igény egy olyan módszerre, amivel a dinamikus szórási erősen redukálható. Precessziós technikával ez megvalósítható.

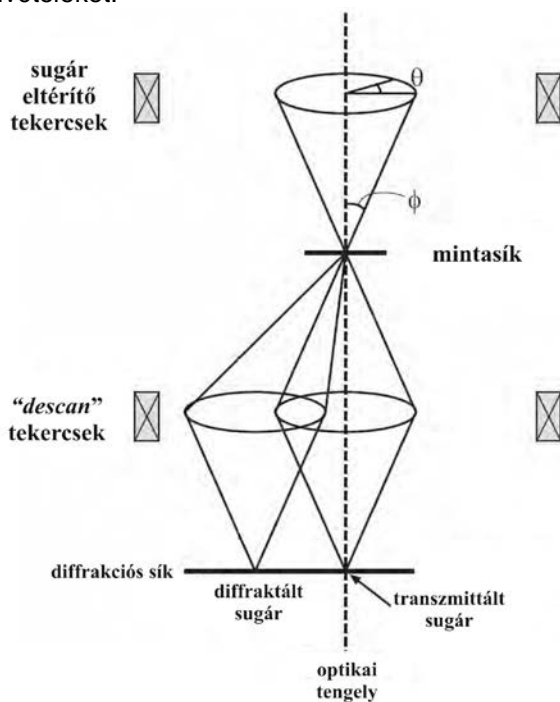
2.4. PRECESSZIÓS ELEKTRONDIFFRAKCIÓ (PED)

A precessziós elektrondiffrakciós technikát Vincent és Midgley (Bristol, UK, 1994, [1]) dolgozta ki/fedezte fel. A technika a konvergens sugaras elektrondiffrakcióból nőtt ki.⁸ A módszer gyakorlati alkalmazására (azaz TEM-ben való kiépítésére) majd egy évtized után került sor egyszerre több helyen: az Oslo Egyetemen [18,19], Bolognában [18,19] és a Northwestern Egyetemen („L. Marks Group”, [22]). A precessziós technika (hardver és szoftver) kommercializálását a NanoMEGAS cég indította el 2004 után Spinning Star, majd Digistar néven.

A precessziós elektrondiffrakciós technikát az 2. ábra szemlélteti. Az ún. deflektorokkal az elektronsugarat egy kis nyílásszögű (0–3°) – csúcsával a vizsgált területet érő – kúpfelület mentén ~100 Hz-cel precesszáljuk, mely kúpnak a tengelye megegyezik a mikroszkóp optikai tengelyével. A direkt és diffraktált nyalábokat így nem egy-egy pontba, hanem körökbe képeznénk le, azonban más deflektorokkal mindezt korrigálni tudjuk, így a diffrakciós síkban továbbra is pontszerű reflexiókat kapunk. Döntött sugárral a lehetséges többszörös szórási vektorok száma jelentősen lecsökken, egyszerre mindig csak kevés reflexió lesz (Bragg) diffrakciós helyzetben. A sugár precesszálásával az Ewald-gömb is precesszál, ennek fontos következménye: 1) a reflexiók integrált intenzitását mérhetjük (ha a precesszió szöge nagyobb, mint az adott periodicitáshoz tartozó Bragg-szög); 2) az Ewald-gömb a reciproktér nagyobb térfogatát fogja metszeni, így a precessziós elektrondiffrakciós kép fölbontása nagyobb lesz, mint konvencionális elektrondiffrakció esetén (3. ábra). Zónatengely felőli orientált kristálynál (Laue-orientációkban) a legnagyobb a többszörös szórási valószínűsége (lehetséges többszörös szórási utak száma nagyobb). Így ha még inkább kinematikust közelítő intenzitásokat szeretnénk mérni, akkor érdemes

⁸ Nem melleleg a módszer azonos a Buerger-féle precessziós röntgendiffrakciós technikával, csak itt a kristály helyett az elektronsugarat precesszáljuk.

nem zónatengely felőli, hanem tetszőleges orientációban készíteni precessziós elektrondiffrakciós (PED) felvételeket.



2. ábra: A precessziós elektrondiffrakció sematikus ábrája. Ábra forrása: Own, 2005.

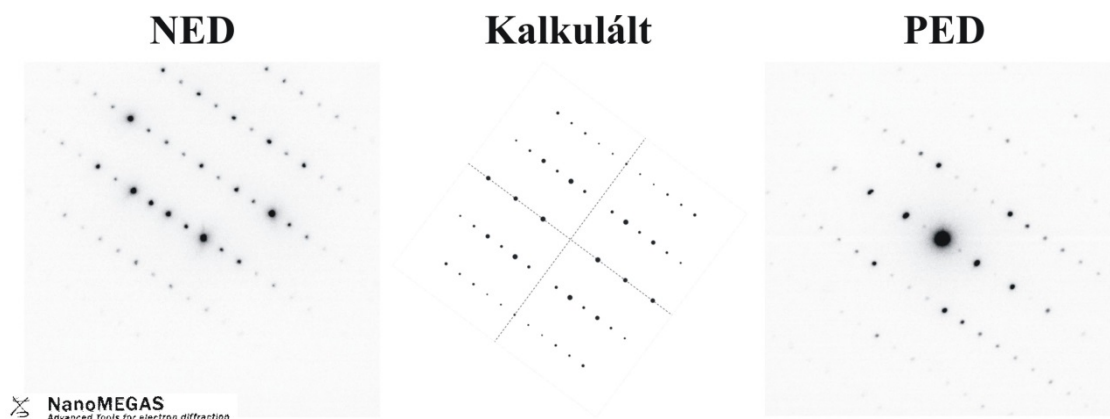
A precessziós elektrondiffrakciós adatok alkalmasak szerkezet-meghatározásra [23], ehhez azonban 3D-s intenzitás-adatkészlet szükséges. PED adatokon alapuló szerkezet-meghatározásra 3 stratégia ismert [24]:

- 1) Több zónatengely felőli PED adatok feldolgozásával.
- 2) Tetszőleges (nem zóna-) tengely körüli döntési sorozattal a reciproktér egy hányada leképezhető, a reciproktér egy hányada rekonstruálható. (diffrakciós tomográfia, ld. 2.6 fejezet)
- 3) Zónatengely felőli PED képek és röntgenpordiffrakciós mérések kombinációjával

2.5. DIFFRAKCIÓS TOMOGRAFIA

Diffrakciós tomográfiánál az adatgyűjtés lehet automatizált (Mainzi Egyetem, Ute Kolb csoportja), ill. manuális (ME-MTA AKCs. / Bay Z. Kft.). Egy - a mintatartó tengelyével párhuzamos - tengely körül döntjük a mintát és valahány fokonként a PED képet rögzítjük. Mintatartótól függően +/-70°-os döntési tartomány érhető el, azaz a teljes reciproktér (360°) jelentős hányada (280°) képezhető le (4. ábra). A reciproktér rekonstrukcióját és az intenzitás adatkészlet (I_{hkl}) kinyerését rögzített PED felvételek sorozatából az ADT3D szoftver segítségével [25,26] végezhetjük el. A reciproktér rekonstrukciója során a főbb lépések a következők:

- 1) PED képekből (pixel) a 3D-s reciproktér (voxel) rekonstrukciója,
- 2) reflexiók, azaz lokális intenzitásmaximumok keresése,
- 3) elemi cella keresése,
- 4) reflexiók intenzitásának integrálása egy tetszőlegesen választott térfogatban
- 5) $hkl - I_{hkl} - \sigma_{hkl}$ adatok listázása.



3. ábra: A precessziós elektrondiffrakciós (PED) felvétel, jobban közelíti a kinematikus elmélet alapján kalkulált intenzitás-eloszlást, mint a normál elektrondiffrakciós (NED) felvétel. Ábra forrása:

www.nanomegas.com.

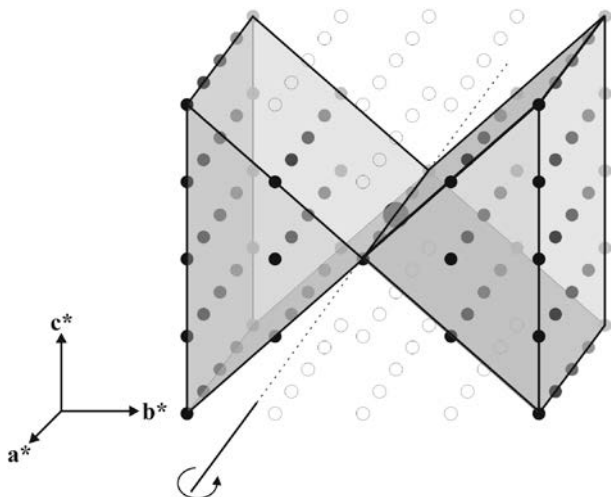
2.6. PRECESSZIÓS ELEKTRONDIFFRAKCIÓS INTENZITÁSOK

Az utóbbi évek egyik központi kérdése: hogyan kezeljük/kezelhetjük a kvázi-kinematikusnak nevezett precessziós elektrondiffrakciós intenzitásokat? Erre három megközelítés van:

- 1) kinematikus közelítés (azaz $I_{(h)} \sim |F_{(h)}|^2$) (kinematical approximation and refinement)
- 2) két gerjesztett sugár közelítés (two-beam dynamical approximation and refinement) [22,27,28,29,30].
- 3) teljes dinamikus közelítés (full dynamical approximation and refinement) [14,15]

1) A kinematikus közelítés azon a feltételezésen alapszik, hogy a PED intenzitások kinematikus szórás eredményei. Ez az alapfeltevés nem elégséges közelítése a mért intenzitásoknak [29,18,31], azonban gyakran eredményez stabil/konvergens szerkezet-meghatározást és -finomítást. A finomított paraméterek hibái nem vagy igen rosszul becsülhetők. Mindemellett az elmúlt években számos szerkezet-meghatározás született kinematikus finomítást alkalmazva [32,33,34,23,35,36,37,38,39].

2) 3) A precessziós elektrondiffrakciós intenzitások eme két közelítése a szerkezet-meghatározás gyakorlatában nem terjedt el a módszerek számolásigénye és bonyolultsága miatt. Palatinus *et al.* (2013) [31] az első ilyen munka. Szerkezet-meghatározásaink során mi kinematikus közelítést alkalmaztunk.



4. ábra: Az ábra a diffrakciós tomográfia módszert szemlélteti. Egy tetszőlegesen választott tengely körül döntjük a kristályt és 1° -onként rögzítjük a diffrakciós képet. Tomográfias mintatartóval $\pm 70^\circ$ -os döntési tartomány érhető el, így a reciproktér jelentős hányada feltérképezhető. Megjegyzés: Az ábrán az egyszerűség kedvéért kis indexű tengely körüli döntési sort ábrázoltunk.

2.7. SZERKEZET-MEGHATÁROZÁS A GYAKORLATBAN - ESETTANULMÁNY

E fejezetben szeretnénk bemutatni, hogy a fent vázolt módszer és mérés technika ma a gyakorlatban kivitelezhető az egyetem Elektronmikroszkópos Laboratóriumában. Példaként a kaoliniten végzett szerkezet-meghatározásunk eredményeit mutatjuk be [40]. (Két különböző Ag-Cu-Zr ötvözetben végzett szerkezet-meghatározásunk publikálás alatt van.)

A kaolinit egy legfeljebb mikron-, inkább szubmikrométeres, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ összetételű agyagásvány, melynek kitüntetett szerepe van nem csak a talajtanban és a geológiában, hanem az iparban is: a kerámia- és papírgyártás egyik alapanyaga, nanokompozitok alkotórésze. A kaolinit szerkezete főként röntgen-pordiffrakciós munkák [41,42] és molekuladinamikai számítások alapján [43,44] ismert. A pordiffrakciós adatok értékelhetőségét nehezíti, hogy számos polimorfja és polimorfja létezik.

A kaolinit, mint rétegszilikát, Al-központú oktaéderek és szilikát tetraéderek alkotta rétegekből épül fel. Az $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraéderek három csúcson kapcsolódva gyűrűt és azok kapcsolódásával egy réteget formálnak. Az él-él kapcsolódású oktaéderek szintén egy réteget formálnak. A tetraédes és az oktaédes rétegek közös oxigénnel kapcsolódnak egymáshoz (5. ábra). Az oktaéderek négy csúcsa hidroxil.

Célunk volt Mádról gyűjtött kaolinit egykristály szerkezetének meghatározása a fent ismertetett precessziós elektrondiffrakciós technikával (PED, [1,45]) kombinált diffrakciós tomográfiával, mely a Miskolci Egyetem Elektronmikroszkópos Laboratóriumában elérhető. Egyúttal tesztelni akartuk, hogy az alkalmazott technika alkalmas-e az elektronsugár alatt viszonylag könnyen átalakuló kaolinit szerkezetének meghatározására.

2.7.1 KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS EREDMÉNYEK

Vizes szuszpenzióból szénhátyára preparált mádi kaolinit egykristályról a precessziós elektrondiffrakciós adatokat egy FEI Tecnai G^2 (X-Twin) transzmissziós elektronmikroszkóppal (CeB_6 katód, 200 kV gyorsítófeszültség) gyűjtöttük. A diffrakciós felvételek 1° -os precessziós szöggel készültek 90° -os döntési tartományban 1° -os lépésszögenként. A felvételeket Eagle CCD kamerával rögzítettük (2048 x 2048 px; 1px = 33.333 μm , 16bit). A reciproktér rekonstrukciója után (ADT3D) 428 ($\geq 4 \sigma$) reflexió került integrálásra és indexelésre 0.08 nm-es felbontási határig. A diffrakciós adatgyűjtés során a kristály nem káros-

dott (nem érte kontamináció, a kristály nem amorfizálódott, nem bomlott).

Kioltási szabályok alapján ($h+k=2n$) megállapítottuk, hogy a vizsgált kaolinit egykristály C-centrál. A mádi kaolinit szerkezet-meghatározását a következő pszeudo-monoklin elemi cellában végeztük: $a_0=0.521(1)$ nm, $b_0=0.912(2)$ nm, $c_0=0.748(2)$ nm, $\alpha=88.7(2)^\circ$, $\beta=104.2(2)^\circ$, $\gamma=90.3(2)^\circ$ nem-konvencionális C1 tércsoportban. A szerkezet meghatározását SIR2011, míg annak finomítását SHELXL97 programmal végeztük ($R_1=0.215$, $wR_2=0.509$, 234 szimmetria-független reflexióval). A szerkezet-meghatározás és -finomítás részleteit az 1. táblázat foglalja össze. Az atomkoordinátákat a 2. táblázat tartalmazza. A mádi kaolinit tetraéder-gyűrűi nem tökéletesen hatszögesek, hanem ditrigonálisak. A tetraéderek rotációs szögei a hatszöges gyűrűhöz képest 4.0° - 6.4° tartományban változnak, 5.2° -os átlaggal (5. ábra).

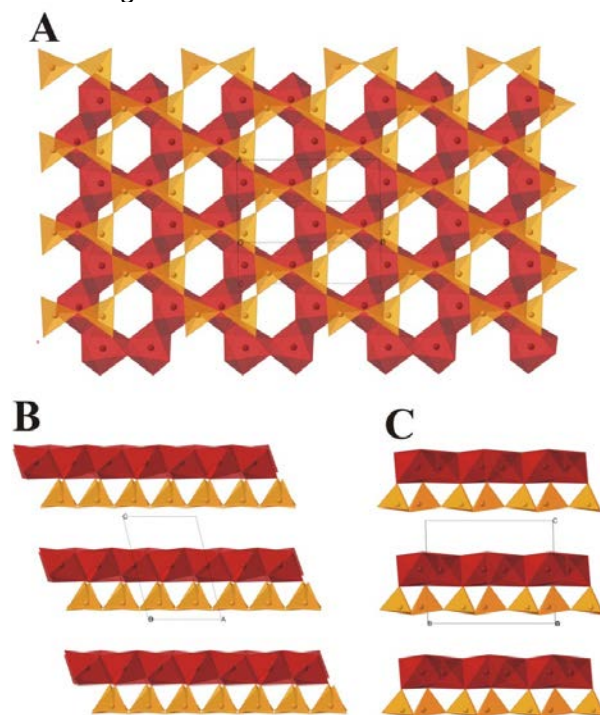
Képlet:	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Tércsoport:	C 1
a_0	0.521(1) Å
b_0	0.912(2) Å
c_0	0.748(2) Å
α	88.72(20) °
β	104.18(20) °
γ	90.24(20) °
V	345.0(30) Å ³
Z	2
Hullámhossz:	0.025 Å
Hőmérséklet:	293 K
Mért reflexiók száma:	428
Szimmetria független reflexiók száma:	234
Felbontás:	0.8 Å
Teljesség (completeness) %	47.6
Rint	0.0
Finomítás F2-en volt	
R_1	0.215
wR^2	0.509
Goodness-of-fit (S):	5.18
Paraméterek száma:	53
Megkötések száma:	0

1. táblázat. A mádi kaoliniten végzett szerkezet-meghatározás és -finomítás részletei.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	0.192(3)	0.049(2)	0.162(5)	0.026(5)
Si2	0.206(3)	-0.2854(19)	0.157(4)	0.023(5)
Al1	0.487(3)	-0.453(2)	0.526(4)	0.020(5)
Al2	0.490(3)	-0.116(2)	0.521(5)	0.019(4)
O1	0.320(3)	-0.282(2)	0.360(5)	0.005(4)
O2	0.669(4)	-0.267(3)	0.660(6)	0.019(5)
O3	0.722(4)	-0.603(3)	0.654(6)	0.020(6)
O4	0.228(4)	-0.124(3)	0.132(6)	0.015(5)
O5	0.242(7)	-0.475(5)	0.697(10)	0.047(9)
O6	0.415(4)	0.131(3)	0.110(6)	0.025(6)
O7	-0.103(4)	0.118(3)	0.083(6)	0.026(7)
O8	0.751(3)	-0.486(2)	0.371(4)	0.006(4)
O9	0.281(4)	-0.601(3)	0.432(5)	0.019(6)

2. táblázat: A mádi kaolinit finomított atomkoordinátái.

Röviden összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a diffrakciós tomográfiával kombinált precessziós elektrondiffrakció alkalmaznak bizonyult szubmikrométeres szemcseméretű fázisok (mint például az agyagásványok, vagy ötvözetek) szerkezet-meghatározására és -finomítására.



5. ábra: A mádi kaolinit szerkezeti ábrája poliéderez megjelenítésben. Piros: $[AlO_2(OH)_4]^{5-}$ oktaéderek; sárga: $[SiO_4]^{4-}$ tetraéderek. A: [103], B: [010], C: [100] vetületekben.

3. KIEGÉSZÍTÉS

Röviden összefoglaltuk, hogy diffrakciós amplitúdó adatkészletből matematikai úton hogyan

tudjuk rekonstruálni a sűrűségfüggvényt ($\rho(r)$), azaz a kristályszerkezetet. Ez a közelítés feltételezi, hogy egykristályként kezeljük a vizsgált szemcsét. A diffrakció előnye a normál képalkotási módhoz képest, hogy jóval nagyobb felbontás érhető el vele és TEM-ben az objektív lencse aberrációi nem befolyásolják a diffrakciós kép minőségét (fölbontás, intenzitás). Azonban érdemes és célszerű a kapott szerkezeti modellt más módszerekkel is ellenőrizni/tovább vizsgálni. Mint korábban említettük TEM-ben lehetőségünk van a szerkezetünkről kísérleti úton képet készíteni. Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) technikával le tudjuk képezni a sűrűségfüggvényünk (azaz a kristályszerkezet) valamilyen felbontású, torzított vetületét. A szférikus aberráció miatt az objektív lencse adott defókuszt érték mellett a különböző periodicitásokat különböző átvitelrel (intenzitással és fázissal) képezi le. Az objektív lencse átvitelét az ún. kontraszt-transzfer függvény (CTF) írja le. A CTF függvényt kísérleti úton meg tudjuk határozni. A CTF ismeretében rekonstruálható a vizsgált anyagunk vetített töltéssűrűség függvénye (PCD). A szerkezet teljesebb/pontosabb megismeréséhez célszerű ezeket a technikákat együtt alkalmazni, amennyiben van rá lehetőség.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Cora Ildikó publikációt megalapozó kutatása a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

A cikkben ismertetett kutató munka infrastrukturális háttere a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

HIVATKOZOTT IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Vincent, R. and Midgley, P.A. (1994): Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy* **53**, 271–282.
- [2] Hegman N., Pekker, P., Kristály F., Váczi T. (2011): Nanometrológia, Miskolci Egyetem, p. 310.
- [3] Sayre, D. (1952): The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst.* **5**, 60–65.
- [4] Karle, J., Hauptman, H. (1950): The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Cryst.* **3**, 181–187.
- [5] Cochran, W. (1955): Relations between the phases of structure factors. *Acta Cryst.* **8**, 473–478.
- [6] Cochran, W., Woolfson, M.M. (1955): The theory of sign relations between structure factors. *Acta Cryst.* **8**, 1–12.
- [7] Hauptman, H., Karle, J. (1953): Solution of the Phase Problem, 1. The Centrosymmetric Crystal. American Crystallographical Association Monograph No. 3.
- [8] Karle, J., Hauptman, H. (1953): The probability distribution of the magnitude of a structure factor. II. The non-centrosymmetric crystal. *Acta Cryst.* **6**, 136–141.
- [9] Giacovazzo, C. (1977): A general approach to phase relationships: the method of representations. *Acta Cryst.* **A33**, 933-944.
- [10] Giacovazzo, C. (1980): The method of representations of structure seminvariants. II. New theoretical and practical aspects. *Acta Cryst.* **A36**, 362-372.
- [11] Oszlányi, G., Sütő, A. (2004): Ab initio structure solution by charge flipping. *Acta Cryst.* **A60**, 134–141.
- [12] Oszlányi, G., Sütő, A. (2005): Ab initio structure solution by charge flipping. II. Use of weak reflections. *Acta Cryst.* **A61**, 147–152.
- [13] Wilson, J.C. (1942): Determination of Absolute from Relative X-Ray Intensity Data. *Nature* **150**, 105–152.
- [14] Cowley, J.M., Moodie, A.F. (1957): The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Cryst.* **10**, 609–619.
- [15] Self, P.G., O'Keefe, M.A. (1988): Calculation of diffraction patterns and images for fast electrons. In High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, edited by Busek, P.R., Cowley, J.M., Eyring, L., Oxford University Press.
- [16] Bethe, H. (1928): Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. *Ann. Phys.* **392**, 55–129.
- [17] Humphreys, C.J. (1979): Scattering of fast electrons by crystals. *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1825–1887.
- [18] Gjønnes, J., Hansen, V., Berg, B.S., Runde, P., Cheng, Y.F., Gjønnes, K., Dorset, D.L.,

- Gilmore, C.J. (1998): Structure model for the phase Al_mFe derived from three-dimensional electron diffraction intensity data collected by a precession technique. Comparison with convergent-beam diffraction. *Acta Cryst.* **A54**, 306–319.
- [19] Berg, B.S., Hansen, V., Midgley, P.A., Gjonnes, J. (1998): Measurement of three-dimensional intensity data in electron diffraction by the precession technique. *Ultramicroscopy* **74**, 147–157.
- [20] Gemmi, M, Righi, L., Calestani, G., Migliori, A., Speghini, A., Santarosa M., Bettinelli M. (2000): Structure determination of φ - $Bi_8Pb_5O_{17}$ by electron and powder X-ray diffraction. *Ultramicroscopy* **84**, 133–142.
- [21] Gemmi, M., Zou, X., Hovmöller, S., Migliori, A., Vennström, M., Anderson Y. (2003): Structure of Ti_2P solved by three-dimensional electron diffraction data collected with the precession technique and high-resolution electron microscopy. *Acta Cryst.* **A59**, 117–126.
- [22] Own, C. S. (2005): System Design and Verification of the Precession Electron Diffraction Technique. *Ph.D. thesis*, Northwestern University, <http://www.numis.northwestern.edu/Research/Current/precession.shtml>
- [23] Rozhdestvenskaya, I., Mugnaioli, E., Czank, M., Depmeier, W., Kolb, U., Reinholdt, A., Weirich, T. (2010): The structure of charoite, $(K,Sr,Ba,Mn)_{15} \cdot 16(Ca,Na)_{32}[(Si_{70}(O,OH)_{180})](OH,F)_{4.0} \cdot nH_2O$, solved by conventional and automated electron diffraction. *Mineral. Mag.* **74**, 159–177.
- [24] Nicolopoulos, S., Bultreys, D. (2011): Precession electron diffraction and TEM applications. 43rd Electron Crystallography New Methods to Explore Structure and Properties of the Nano World, Erice Book
- [25] Kolb, U., Gorelik, T., Kübel, C., Otten, M.T. and Hubert, D. (2007): Towards automated diffraction tomography: Part I—Data acquisition. *Ultramicroscopy* **107**, 507–513.
- [26] Kolb, U., Gorelik, T. and Otten, M.T. (2008): Towards automated diffraction tomography. Part II—Cell parameter determination. *Ultramicroscopy* **108**, 763–772.
- [27] Hirsch, P., Howie, A., Nicholson, R., Pashley, D., Whelan, M. (1977): *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Robert E. Krieger, Florida
- [28] Spence, J., Zuo, J.M. (1992): *Electron Microdiffraction*. Plenum Press, New York
- [29] Sinkler, W., Own, C.S., Marks, L.D. (2007): Application of a 2-beam model for improving the structure factors from precession electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy*, **107**, 543–550.
- [30] Sinkler W., Marks L.D. (2010): Characteristics of precession electron diffraction intensities from dynamical simulations. *Z. Kristallogr.* **225**, 56–66.
- [31] Palatinus, L., Jacob, D., Cuvillier, P., Klementová, M., Sinkler W., Marks, L. D. (2013): Structure refinement from precession electron diffraction data. *Acta Cryst.* **A69**, 171–188.
- [32] Mugnaioli, E., Kolb, U. (2013): Applications of automated diffraction tomography (ADT) on nanocrystalline porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **166**, 93–101.
- [33] Hadermann, J., Abakumov, A.M., Tsirlin, A.A., Filonenko, V.P., Gonnissen, J., Tan, H., Verbeeck, J., Gemmi, M., Antipov, E.V., Rosner H. (2010): Direct space structure solution from precession electron diffraction data: Resolving heavy and light scatterers in $Pb_{13}Mn_9O_{25}$. *Ultramicroscopy* **110**, 881–890.
- [34] Birkel, C. S., Mugnaioli, E., Gorelik, T., Kolb, U., Panthoefler, M., Tremel, W. (2010): Solution Synthesis of a New Thermoelectric $Zn_{1+x}Sb$ Nanophase and its Structure Determination Using Automated Electron Diffraction Tomography. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9881–9889.
- [35] White, T.A., Sergio Moreno, M., Midgley, P.A. (2010): Structure determination of the intermediate tin oxide Sn_3O_4 by precession electron diffraction. *Z. Kristallogr.* **225**, 56–66.
- [36] Gemmi, M., Klein, H., Rageau, A., Strobel, P., Le Cras, F. (2010): Structure solution of the new titanate $Li_4Ti_8Ni_3O_{21}$ using precession electron diffraction. *Acta Cryst.* **B66**, 60–68.
- [37] Gemmi, M., Campostrini, I., Demartin, F., Gorelik, T.E., Gramaccioli, C.M. (2012): Structure of the new mineral sarrabusite, $Pb_5CuCl_4(SeO_3)_4$, solved by manual electron-diffraction tomography. *Acta Cryst.* **B68**, 15–23.
- [38] Palatinus, L., Klementova, M., Drinek, V., Jarosova, M., Petricek, V. (2011): An Incommensurately Modulated Structure of

- η' -Phase of Cu_{3+x}Si Determined by Quantitative Electron Diffraction Tomography. *Inorg. Chem.* **50**, 3743–3751.
- [39] Klein, H. (2011): Precession electron diffraction of Mn_2O_3 and $\text{PbMnO}_{2.75}$: solving structures where X-rays fail. *Acta Cryst. A* **67**, 303–309.
- [40] Cora, I., Dódony, I., Pekker, P., (2014): kaolinit
- [41] Bish, D.L., Von Dreele, R.B. (1989): Rietveld refinement of non-hydrogen atom positions in kaolinite. *Clays and Clay Minerals* **37**, 289–296.
- [42] Neder, R.B., Burghammer, M., Grasl, T.Z., Schulz, H., Bram, A., Fiedler, S. (1999): Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data. *Clays and Clay Minerals* **47**, 487–494.
- [43] Hobbs, J.D., Cygan, R.T., Nagy, K.L., Schultz, R.A., Sears, M.P. (1997): All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure. *American Mineralogist* **82**, 657–662.
- [44] Benco, L., Tunega, D., Hafner, J., Lischka, H. (2001): Orientation of OH groups in kaolinite and dickite: Ab initio molecular dynamics study. *American Mineralogist* **86**, 1057–1065.
- [45] Avilov, A., Kuligin, K., Nicolopoulos, S., Nickolskiy, M., Boulahya, K., Portillo, J., Lepeshov, G., Sobolev, B., Collette, J.P., Martin, N., Robins, A.C. and Fischione, P. (2007): Precession technique and electron diffractometry as new tools for crystal structure analysis and chemical bonding determination. *Ultramicroscopy* **107**, 431–444.