

НАБЛЮДЕНИЕ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛА БЕЗ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В.Л.Инденбом

Институт кристаллографии РАН

117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 августа 1997 г.

На примере тетрагональной вольфрамовой бронзы демонстрируется указанная в работе [1] возможность разрешения атомных колонок, вдоль которых каналируют электроны с точностью $0.2-0.3\text{ \AA}$. Колонки -Nb-O-Nb- отображаются блоховскими волнами $1S$ с полушириной порядка 0.1 \AA , а колонки -W-O-W- блоховскими волнами $2S$, дающими ореолы диаметром порядка 1 \AA . По яркости пиков на карте Паттерсона проводится химический анализ образца.

PACS: 61.16.Ch

В работе [1] была высказана возможность наблюдения атомного строения кристалла *in-situ* с точечным разрешением по Рэлею $0,2-0,3\text{ \AA}$, в то время как лучший в мире электронный микроскоп высокого разрешения JEOL-JEM-ARM 1250, установленный в Штутгартте, дает разрешение $1,0-1,1\text{ \AA}$. Ниже приводится пример реализации метода, продемонстрированный на международной Школе по электронной спектроскопии в Халле, в сентябре 1995 г. Особое внимание уделяется исключению ложных пиков, не соответствующих атомным колонкам.

Исследование было проведено на образце тетрагональной вольфрамовой бронзы ТВБ (W, Nb, O), подробно обследованной Зундберг и Лундберг [2]. По динамической электронограмме ТВБ двумерным преобразованием Фурье [1] была построена карта Паттерсона (рис.1). На этой карте резко различаются изображения цепочек -Nb-O-Nb- и цепочек -W-O-W- . Вдоль первых каналируют $1S$ -волны, вдоль вторых – $1S$ - и $2S$ -волны, окруженные ореолами [3] диаметром около 3 \AA .

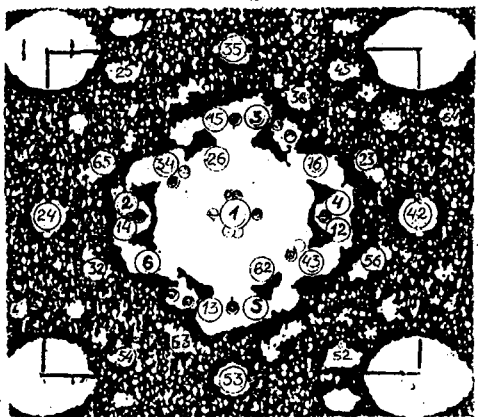


Рис.1. Карта Паттерсона для ТВБ

Колонки -W-O-W- и -Nb-O-Nb- включают, кроме W ($Z = 74$) и Nb ($Z = 41$), также кислород O ($Z = 16$). Спроектированный потенциал, соответственно,

возрастает до $Z = 90$ и $Z = 56$, а параметр ρ уменьшается от 0.19 \AA для W до 0.13 \AA для -W-O-W- и от 0.27 \AA для Nb до 0.21 \AA для -Nb-O-Nb-. В соответствии с формулой (6) из работы [1] для цепочек -W-O-W- создаются условия для возникновения волн ψ_{1S} и ψ_{2S} , что и наблюдается в опыте по ореолам ψ_{2S} (рис.2). Полученные приближенные оценки ρ (не учтено изменение радиуса экранирования вдоль цепочки) позволяют построить таблицы основных величин, фигурирующих в эксперименте (табл.1).

Таблица 1

ρ	Цепочка W-O-W 0.13 Å	Цепочка Nb-O-Nb 0.21 Å
Полуширина интенсивности электронного пика $ \psi_{1S} ^2$ на выходе из фольги 0.346ρ	0.045 Å	0.072 Å
Диаметр ореола ψ_{2S} примерно 10ρ	1.3 Å	-
Полуширина пятна на электронограмме 2ρ	0.26 Å	0.42 Å
Точечное разрешение по Рэлею 2.6ρ	0.34 Å	1.0 Å *

*Последняя оценка является, по-видимому, преувеличенной: на карте Паттерсона не заметно никакого перекрытия изображений цепочек Nb-O-Nb. Более того, видны промежуточные цепочки, отстоящие на 0.5 \AA , и отдельные закономерные пятна интенсивности (типа гантелей) на расстоянии 0.3 \AA , в полном соответствии с теоретическими оценками, обсуждавшимися на Международной электронномикроскопической школе в Халле (Германия) в 1995 г. и на лекциях автора в Штутгарте и Берлине (Германия) в феврале 1996 г. и в университете Антверпена в сентябре 1996 г.

4 цепочки -Nb-O-Nb- располагаются вокруг одной цепочки -W-O-W- и 5 цепочек -Nb-O-Nb- вокруг другой цепочки -W-O-W- по окружностям диаметром около 4 \AA и дают менее яркие пятна, поскольку порядковые номера Z у W и Nb составляют соответственно 74 и 41, а интенсивность изображения в первом приближении пропорциональна Z^2 (точную оценку см. в [1]). Эти 9 цепочек -Nb-O-Nb-, размножаясь по общим правилам, дают 64 ложные цепочки, которые можно исключить по правилу Бургера [4]. Сопоставление яркости пятен на карте Паттерсона позволяет, таким образом, провести химический анализ образца. На фоне тяжелых цепочек кислород ($Z = 16$) почти незаметен. На рис.3 кружками отмечены четыре кислородных пика, образующие крест $4 \times 4 \text{ \AA}$, и некоторые нерасшифрованные пики на расстояниях $0,5$ и $0,3 \text{ \AA}$. Можно полагать, что кислородная структура ТВБ образована крестами $4 \times 4 \text{ \AA}$ не только вокруг цепочек -W-O-W-, но и вокруг цепочек -Nb-O-Nb-, не считая кислорода в цепочках W-O-W и -Nb-O-Nb-. Структура $(2W, 9Nb)$, то есть одиннадцать тяжелых цепочек, содержит тогда всего $11 \times 5 = 55$ атомов кислорода. Расстояние между цепочками -Nb-O-Nb- составляет примерно 1 \AA .

Кроме цепочек -Nb-O-Nb-, выявляемым по карте Паттерсона по пикам (W, Nb), на этой карте видны и ложные пики. Мы попытались устранить ложные

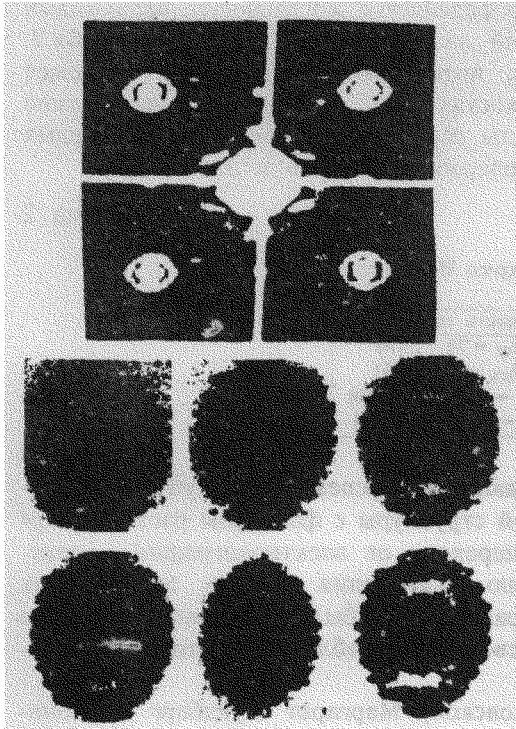


Рис.2. Ореолы вокруг цепочек -W-O-W-

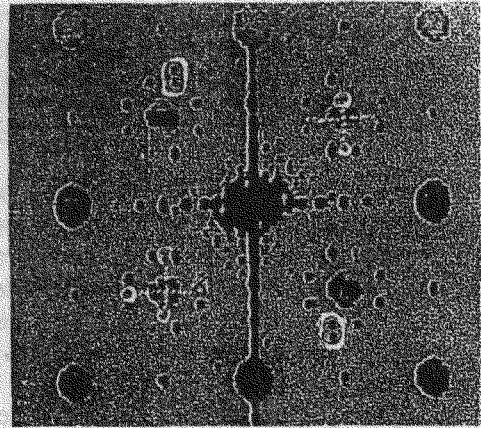


Рис.3. Кислородные пики и неопознанные атомы (отмечены кружками) с расстояниями 0.5 Å и 0.3 Å

пики по методу Бургера [4], но он в применении к кристаллу оказался менее эффективным, чем для отдельной группы атомов. Во избежание недоразумений отметим, что при расшифровке атомной структуры речь идет не о разделении перекрывающихся изображений атомов, что в методе Паттерсона является весьма тяжелой задачей [4], а о разделении изображений острых пиков электронной плотности шириной 0.1 Å и менее, возникающих на выходе из фольги, просвечиваемой в электронографе в условиях каналирования электронов. Упростим запись основных результатов [1], используя известное выражение для радиуса Бора для волновой функции водорода:

$$\alpha_0 = h^2/m_0e^2 = 0.59 \text{ Å}, \quad (1)$$

где m_0 и e – масса и заряд электрона. Из (1) и формулы (4) из [1] следует:

$$\rho = 1.13Z^{2/3}d/(1 + eH/m_0c^2),$$

где H – ускоряющее напряжение микроскопа, d – расстояние между тяжелыми атомами в цепочке. В нашем случае $H = 200 \text{ кэВ}$, $d = 3.97 \text{ Å}$. Отсюда для цепочек -W-O-W- следует $\rho = 0.13 \text{ Å}$, а для цепочек -Nb-O-Nb- $\rho = 0.16 \text{ Å}$. Ширина пятен на карте Паттерсона составляет 2ρ , то есть соответственно 0.26 и 0.32 Å, не считая упомянутых для первого случая ореолов диаметров 1.3 Å.

Яркость пиков на картах Паттерсона определяется, согласно [1], величинами $Z_i Z_j$, что позволяет провести химический анализ образца, пользуясь табл.2. Интенсивность (W, O) приближается к интенсивности (Nb, Nb) и может объяснить крест $4 \times 4 \text{ \AA}$ пиков в плоскостях X, Y. В этом случае можно полагать, что такие же кислородные кресты расположены вокруг всех тяжелых цепочек, так что элементарная ячейка содержит $2W$, $9Nb$ и $55O$.

Таблица 2

Яркость пиков на карте Паттерсона

Пики	Яркость пиков
(W, W)	$Z_W Z_W = 74 \cdot 74 = 5476$
(Nb, Nb)	$Z_{Nb} Z_{Nb} = 41 \cdot 41 = 1681$
(W, Nb)	$Z_W Z_{Nb} = 74 \times 41 = 3034$
(W, O)	$Z_W Z_O = 74 \times 16 = 1184$

В конце настоящего исследования выявилась перспектива получения разрешения порядка 10^{-3} \AA и анализа атомной структуры с фактором расходимости R порядка 5 – 6%. Это соответствует переходу от электронографии к электронной кристаллографии и превышению разрешения лучших электронных микроскопов на два порядка. Такое разрешение было возможно только в структурной рентгенографии, но здесь невозможно наблюдение атомной структуры *in situ*.

Автор глубоко благодарен В.В.Клечковской, Маргарет Сундберг и Монике Лундберг, а также В.В.Волкову за плодотворные обсуждения результатов. Автор благодарен также университетам Оксфорда, Штутгарта и Антверпена, Институту физики исследования металлов Института Макса Планка (Штутгарт), Институту кристаллографии РАН, Институту микроструктурной физики (Халле) за интерес к работе. Работа выполнена по гранту Российского фонда фундаментальных исследований 96-03-32772а.

1. В.Л.Инденбом, С.Б.Точилин, Письма в ЖЭТФ **62**, 252, (1995).
2. M.Sundberg and M.Lundberg, *Chemica Scripta* **28**, 7780 (1988).
3. В.Л.Инденбом, С.Б.Точилин, ЖЭТФ **98**, 1402 (1990).
4. Б.К.Вайнштейн, *Современная кристаллография*, М.: Наука, 1981.