



Възможности за идентификация и структурна характеристика на микрофази в трансмисионен електронен микроскоп

В. Димов

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София; e-mail: vidsofbg@clmc.bas.bg

Идентификация на неизвестни микрофази в трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ)

Рутинна идентификация

Идентификацията на микрофази в ТЕМ по монокристални електронограми и енергийнодисперсионни рентгенови спектри се извършва чрез експериментално измерване на параметрите на елементарна клетка на равнинна точкова мрежа на електронограмата (междуплоскостни разстояния и ъгли), определяне на състава от спектъра и сравняването им с теоретично изчислени междуплоскостни разстояния и ъгли на фази с известна структура и състав. Съществуващото ограничение при определянето на състава на базата на спектрите (само за елементи с атомен номер, по-голям от 10), предопределя наличието на голям брой неразличими фази. Сумарната грешка при измерването на параметрите на електронограмите се оценява на стотни от нанометъра (десети от ангстрьома) за междуплоскостните разстояния и на 1-2 градуса за ъглите между кристалографските направления – точност, недостатъчна за отделянето на близки параметри фази.

Интензивността на дифрактиралите електронни лъчи е функция от разпределението на потенциала на решетката, променена по амплитуда и фаза от динамични разсейвания, вследствие на промени на формата и размерите на обекта, отмествания в структурата, разсейване от различни структури (свръхструктурни ефекти) и многократно разсейване. Резултатът е изравняване и/или инверсиране на интензитетите, определени от структурните фактори. Многократното разсейване на електроните прави възможна появата на свръхрефлекси, забранени от структурния фактор. Точността на измерване на интензитетите намалява при регистрацията (фотографска или цифрова) и при оценката (субективна или автоматизирана). Всичко

това прави практически невъзможно използването на интензитета при рутинната фазова диагностика.

Неточностите при определянето на състава и параметрите на електронограмите, както и затрудненията при определянето на интензитета, като функция от разпределението на потенциала на решетката, поставят за решаване редица въпроси при рутинната идентификация на неизвестни фази с ТЕМ.

Неконвенционална идентификация

Като правило в изследваните проби присъстват микрокристали с голямо разнообразие на структурна подреденост, фазова разнородност и фазови взаимоотношения. Наличието на зърнести монофазни и многофазни системи, срastвания, фазови преходи, фази, получени при разпад на твърди разтвори и др., правят диагностиката чрез използването на стандартни образи от ТЕМ трудна, а не рядко и невъзможна. В тези случаи идентификацията е свързана с изследване на локална информация, получена от области, съизмерими с площта на петното на електронния сноп (от 0.001-3 μm^2 до 80 - 8000 nm^2 за различните режими на работа). Използват се всички възможни образи от ТЕМ: на дифракция (от ограничена област и в сходящ сноп), на дифракционен и фазов контраст (тъмнопол, светлопол и на високо разделяне) и енергийнодисперсионни рентгенови спектри. Прилагат се и съвременни цифрови методи за обработка и симулиране на образи.

Структурна характеристика на микрофази в ТЕМ

Чрез ТЕМ се изследват структурни промени като: локални изменения на ориентацията на кристалната решетка (зърнеста структура, срastвания); фазови превръщания; изразени чрез изменения на структурния фактор; промяна на състава, на структурата,

както и на двете заедно (политипия, изоморфни замествания) и структурни дефекти (линейни, равнинни и обемни).

Характеризирането на структурата се извършва чрез изследването на формираните в ТЕМ образи, които са:

- Дифракционни (от селектирана област и в сходящ сноп) – чрез тях се установяват параметрите на елементарната клетка, изследват се промени в дебелината на обектите, многофазни системи, срствания и политипии и частично се решават структури;

- Контрастни: дифракционен и фазов контраст (високо разделяне), чрез които се изучава промяната на контраста при отместване в кристалната структура на атомни редове, равнини и обемни, при изменения на дебелината и локални изкривявания и при промяна на условията на наблюдение (апаратна функция).

Пряката интерпретация на контрастните образи е сложна и не винаги еднозначна. Единствено приемлива е тази, чрез сравняване на експериментални с теоретично изчислени на базата на атомни модели образи, включваща проверка на влиянието на всички фактори върху контраста и проверка на коректността на избрания структурен модел. Използват се модели на структурата и модели на образите, формиранни в ТЕМ. Първите включват модели на локална промяна на позициите на атомите и на химичния състав. Моделират се дифракционни образи (геометричен и динамичен модел) и образи на дифракционен и фазов контраст (кинематичен и динамичен модел). Сравняването на експерименталния и теоретичния образи е проверка на коректността на избрания атомен модел и интерпретацията на експерименталния образ.

Решаване на задачи на фазова диагностика и структурна характеристика

Развитие на методите

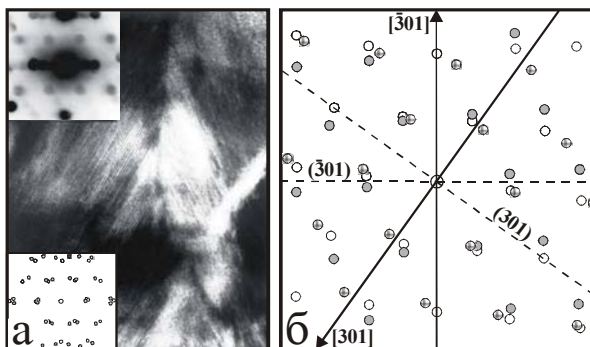
Автоматизирано идентифициране на микрофази в ТЕМ (В. Димов, В. Ямаков, К. Божилков)

Предложен е универсален автоматизиран метод за идентификация на неизвестни микрофази чрез сравняване с фази от големи бази данни (напр. тези за над 3000 минерала на PDF, ICDD), въз основа на получените от ТЕМ данни за елементния състав и параметри на електронограми, който включва оценка на субективните и обективните грешки и изчисляване на статистическите коефициенти на корелация и достоверност (Dimov *et al.*, 1994). Чрез прилагането на метода са решени до голяма степен въпросите на рутинната фазова диагностика с ТЕМ.

Неконвенционална диагностика (В. Димов)

Изследване на срствък на манганов оксид

На фиг. 1а се наблюдава срствък на манганов оксид, определен въз основа на енергийнодисперсионния спектър. Фазовият контраст визуализира атомни рав-

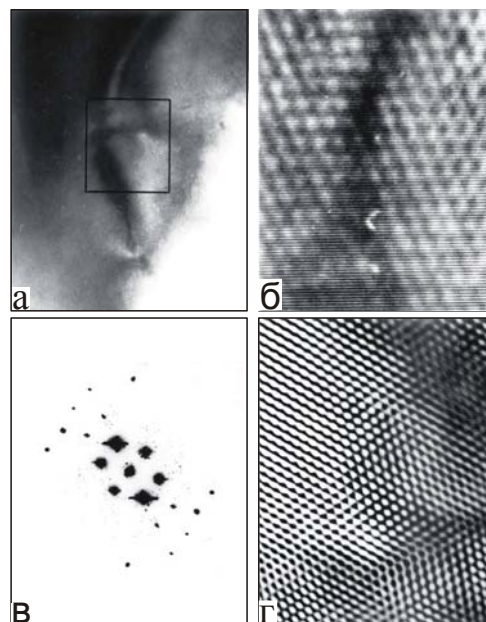


Фиг. 1. Срствък на манганов оксид (пиролузит). а) Експериментални образи на фазов контраст и на дифракция в сходящ сноп и геометричен модел на дифракцията; б) Геометричен модел на дифракционен образ от срствък с две възможни равнини на срстване.

нини с $d_{hkl} = 0.22$ nm. На образа на дифракция в сходящ сноп са насложени няколко равнинни точкови мрежи, които отразяват срстване по две равнини. Наблюдава се съвпадение на направлението на една от равнините на срстване, визуализирана като права от фазовия контраст, и линията на срстване в схемата на дифракционния образ (фиг. 1б). Срствъкът е идентифициран еднозначно като пиролузитов по равнини тип (301) (Dimov, 2004).

Изследване на синтезиран оловен молибдат

При цифрова обработка на образ на високо разделяне са визуализирани мрежи от атомни равнини с $d_{hkl} = 0.49$ nm (фиг. 2а, в, г). Наблюдават се внедвени дислокации, които деформират структурата в междинната област и формират малоъглова граница с променен



Фиг. 2. Оловен молибдат. а) Експериментален образ на фазов контраст; б) Симулиран образ на фазов контраст; в) Амплитуда на образа на фазов контраст с елиминирани случайни флукутации, използвана като Фурие-филтър на дифракционния контраст; г) Филтриран образ на фазов контраст.

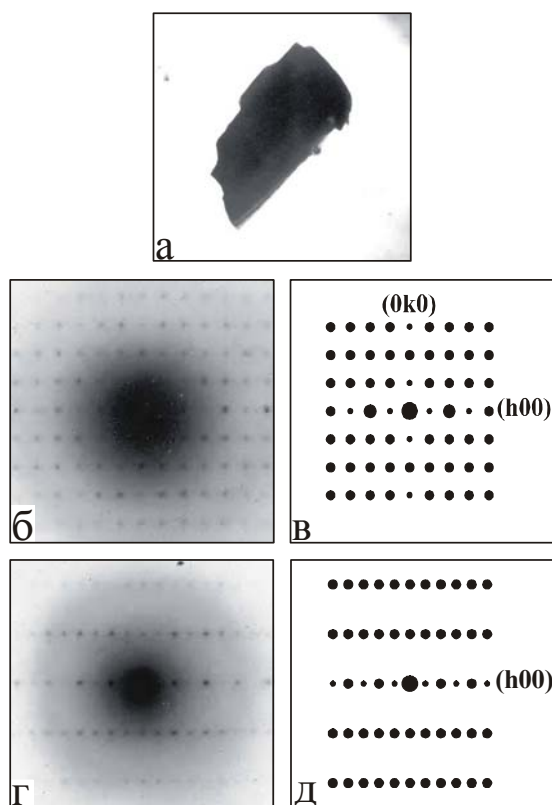
около дефекта дифракционен и фазов контраст (Dimov, 2004). Моделиран е образът на фазов контраст на малогълвата граница (фиг. 2б).

Определяне параметрите на пространствената елементарна клетка (В. Димов, Н. Хълтъркова)

Предложен е метод за определяне на параметрите на пространствен базис чрез получаване и индексирание на серия от електронограми, при въртене на микрокристали около кристалографски оси в ТЕМ (Dimov, Khaltakova, 2004). Определени са параметрите на равнинни точкови мрежи и е изчислена елементарната клетка на синтезирана фаза от микропорест зоелитоподобен калий-титано-силикат (фиг. 3). Чрез изследване на промяната на интензитетите на електронограмите са определени възможни точкови и пространствени групи.

Определяне дебелината на микрокристали (В. Димов, В. Ямаков, Н. Хълтъркова)

Зависимостта между интензитета на дифракциралите електронни лъчи и дебелината на слоя на пролъчване е използвана за определяне на дебелината



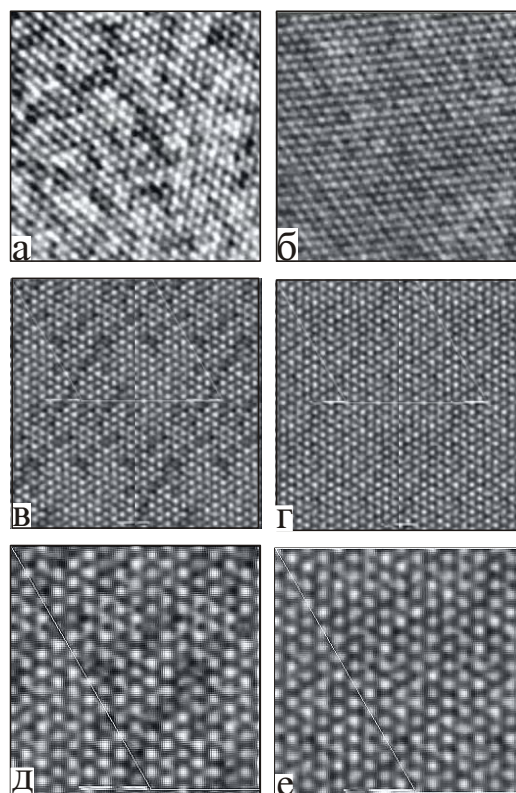
Фиг. 3. Серия от дифракционни образи от ограничена област, получени при въртене на монокристална микрочастица от зоелитоподобен калий-титано-силикат STS около кристалографска ос: а) Морфология на частицата, лежаща на стена {001} в ТЕМ; б, г) Дифракционни образи, получени по направления [001] и [012] на електронния сноп; в, д) Геометрични модели на електронограмите от фиг. 1б, г.

на микрокристали в ТЕМ. Методът се базира на сравняване на експерименталните поликристални или текстурни дифракционни интензитети със сумарния интензитет на симулирани чрез динамичната многолъчева теория на дифракция по методът на мултислайс интензитети на рефлексите с неразличими по метода на електронната дифракция междуплоскостни разстояния. Чрез този метод са определени дебелините на текстурирани монтморилонитови агрегати от микронната фракция на бентонитова глина от Димитровград.

Изследване на природни материали

Определяне на условия за изследване на структурата на витощки турмалин чрез симулиране на образи (В. Димов, Зл. Вергилов, И. Вергилов, Б. Костова)

Уточнени са условията за симулиране на образи на високо разделяне по метода на мултислайс. Съчетаването на оптимални параметри на симулиране, като брой лъчи (около 3000 с d_{\min} 2.5- 3 Å), дебелина на пролъчвания материал, на екстинкция и др., позволява получаването на синтезиран образ от достатъчно голяма свръхклетка, представителна по отношение на симулираните структурни нееднородности, съизмерима с размера на експерименталния образ на фазов кон-



Фиг. 4. Образи на фазов контраст на турмалин от феруитова (фиг. 4а, в, д) и шол-дравитова (фиг. 4б, г, е) зони: а, б) Експериментални; в, г) Компютърно симулирани в мащаб 1:1; д, е) Компютърно симулирани в мащаб, съизмерим с една елементарна клетка.

траст и отчитаща разликите в заетостта на Z-позициите (Vergilov *et al.*, 2000). Моделирани са контрастни образи за две турмалинови зони, имащи добро съответствие с експерименталните (Dimov *et al.*, 2004; фиг. 4).

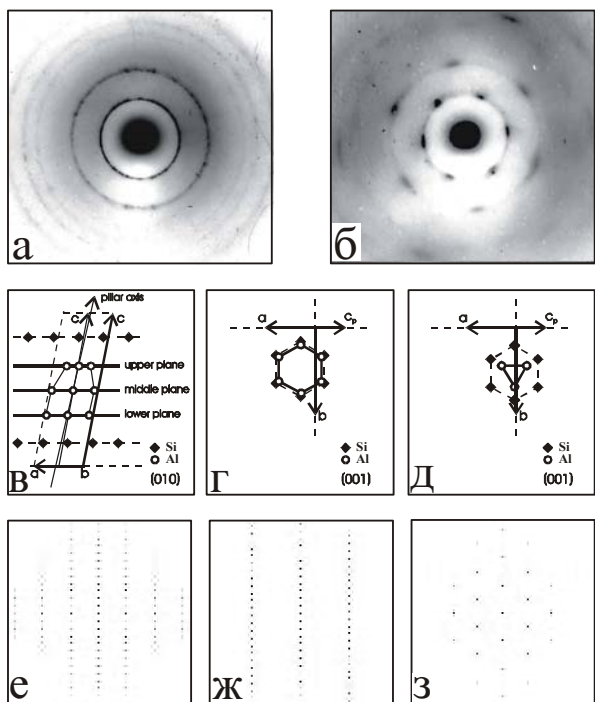
Структурен модел на епитаксиално нарастване на кристобалит върху 2:1 монтморилонитов слой (В. Димов, А. Илиева)

При изследване на природен монтморилонит от микронната фракция на бентонитова глина от Димитровград е установен прораснал кристобалит върху монтморилонитовия 2:1 слой. В резултат на епитаксиална зависимост в граничния слой кристализира нестабилна псевдотетрагонална ромбична структура, която се трансформира последователно в по-стабилни ромбични модификации и накрая преминава в структурно стабилен кристобалит. Определена е пространствена група $C222_1$ на ромбичната структура.

Изследване на модифицирани природни материали

Определяне на структурата на Al_{13} подпрян монтморилонит (В. Димов, А. Илиева, Н. Хълтъркова, Л. Филизова)

Интеркалирането на йони с висок положителен заряд и големи размери в междуслоевите пространства



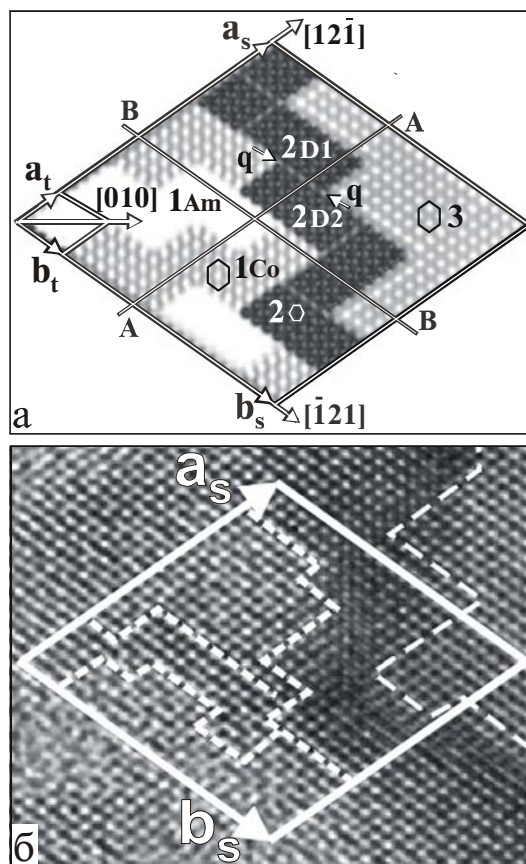
Фиг. 5. Дифракционни образи от ограничена област и проекции на атомния модел на моноклинно-деформирана Al_{13} подпора и на съседните силициеве атоми от 2:1 монтморилонитовите слоеве. а) Експериментален образ по ос на зона $[001]$ от природен монтморилонитов кристал; б) Експериментален образ по ос на зона $[001]$ от подпрян монтморилонитов кристал; в) Проекция в равнина (010) ; г) Проекция на долната равнина на подпората и на съседните й Si атоми в равнина (001) ; д) Проекция на горната равнина на подпората и на съседните й Si атоми в равнина (001) ; е, ж, з) Симулирани дифракционни образи от подпярна структура по оси на зона $[100]$, $[010]$ и $[001]$.

на природен бентонит води до образуването на подпрян материал с двуразмерна система от микропори между 0.7 и 2.0 nm. Предложен е структурен модел на моноклинна $C2/m$ монтморилонитова подпярна структура с определяне позициите на атомите на деформирани моноклинно подпори, разположени в междуслоевото пространство. Симулираните динамично електронограми потвърждават модела (Dimov *et al.*, 2000; фиг. 5).

Изследване на синтезирани материали

Структура на порьозен силиций, получен при електрохимично разтваряне (В. Димов, П. Витанов, Н. Хълтъркова)

Порьозни силициеве пластини и йонно изтънени образци са изследвани в сканиращ електронен микроскоп чрез образи на вторични електрони и трансмисионен електронен микроскоп чрез образи на дифракция, дифракционен и фазов контраст (Vitanov *et al.*, 2000, Vitanov *et al.*, 2000). Доказан е нов тип структура на разтваряне чрез моделиране на структурата и на образи на фазов и дифракционен контраст (фиг. 6) и е формулирана хипотеза за протичане на процеса на разтваряне, въз основа на модели на атомната структура (Dimov, Vitanov, 2004).



Фиг. 6. Образи на високо разделяне на порьозна силициева структура, визуализиращи фазов и дифракционен контраст. В двата образа контрастът се мени по аналогичен начин. а) Симулиран образ; б) Експериментален образ.

Структура на кадмиев телурид НТ (Т. Миленов, В. Димов, Н. Хълтъкова, М. Господинов)

Извършено е изследване на степента и вида на механично индуцираните дефекти в образци от CdTe при подготовката на препарати. Образците са обработени по четири метода (Milenov, Dimov, 1992). Изследването на образите на контраст показва, че наблюдаваните групи дефекти на опаковката в образци, подготвени по два от методите, най-вероятно са индуцирани механично, като схемата на процеса е въвеждане на 60-градусови дислокации и малоъглови граници (дислокационни структури) (Milenov *et al.*, 2000; 2001). Установено бе, че тези два метода не са подходящи за подготовка на образци за ТЕМ.

Заклучение

На базата на резултатите от дългогодишните изследвания в ЦЛМК-БАН са дефинирани проблемите и възможностите на фазовата диагностика с ТЕМ и са оценени допусканията методични и субективни грешки. Предложен е метод за автоматизирана диагностика на микрокристални фази с ТЕМ при използване на стандартните електронномикроскопски образи. Показани са възможностите на неконвенционалната фазова диагностика, посредством комплексно използване на методите на ТЕМ, на примера на изследването на срастък на манганов оксид и дефектна структура на оловен молибдат.

Показани са възможностите за съвременна интерпретация на формираните в ТЕМ дифракционни и контрастни образи, посредством цифрови методи на обработка и моделиране на структурата и на образите. Демонстрирано е детайлно охарактеризиране на структурата на природни, модифицирани и синтезирани обекти в области, съизмерими с размерите на няколко десетки елементарни клетки. Представени са примери за изследване на дефекти на атомната структура при

отмествания, внедрявания и ваканции на атомни редове и равнини, при промени в структурата (ориентацията, химичния състав, симетрията) и при локални деформации.

Литература

- Dimov, V., V. Iamakov, K. Bozhilov. 1994. Automated identification of monocrystal microphases in transmission electron microscopy (TEM). - *Computers & Geosciences*, 20, 9, 1267-1273
- Dimov, V. I., A. V. Ilieva, N. G. Khaltakova, L. D. Filizova. 2000. Structural model of Al₁₃-pillared montmorillonite. - *Clays and Clay Minerals*, vol. 48, 1, 1-9.
- Dimov, V., Z. Vergilov, B. Kostova, I. Vergilov. 2003. Real structure study of Vitosha tourmaline by computer simulated HRTEM images. - *Ann. L'Univ. Sof.*, 1 - Geol., 96, 2004, 121-130.
- Dimov, V. 2004. Non-conventional diagnostics of microcrystalline mineral phases by TEM. - In: *Proc. Conf., BGS, "Geology 2004"*, December 16-17, Sofia, Bulgaria, 12-14.
- Dimov, V., N. Khaltakova. 2004. Determination of structural parameters of minerals and synthetic phases in TEM using saed images obtained from rotation of single crystals around a crystallographic axis. - *Ann. L'Univ. Sof.*, 1 - Geol., 97. (in print).
- Dimov, V., P. Vitanov. 2004. Structure study of porous silicon by atomic structure modeling and computer simulated HR TEM images. - In: *Proc. 6th Annual National Workshop NANO 2004*, November 24-25, Sofia, Bulgaria, p. 57.
- Milenov, T. I., V. I. Dimov. 1996. Transmission electron microscopy observation of antiphase boundaries in CdTe. - *J. of Mat. Sci.*, 31, 4693-4795.
- Milenov, T. I., V. I. Dimov, N. G. Khaltakova, M. M. Gospodinov. 2000. HRTEM observation of S=3 and S=9 tilt about <011> axis grain boundaries in bulk CdTe crystals. - *Crist.Res.Technol.*, 35, 11-12, 1331-1341.
- Milenov, T. I., V. I. Dimov, N. G. Khaltakova, M. M. Gospodinov. 2001. HRTEM observation of microcrystals in CdTe melt grown crystal. - *Comp. rend. Acad. Bulg. Sci.*, 54, 12, 41-46.
- Vergilov, Z., V. Dimov, I. Vergilov. 2000. Pilot real structure modelling of Vitosha tourmaline. - *Ann. L'Univ. Sof.*, 1 - Geol., 92, 95-104.
- Vitanov, P., M. Delibasheva, E. Goranova, Ch. Angelov, V. Dimov. 2000. Structure and morphological studies of thin porous silicon layers. - *Vacuum*, 58, 351-357.
- Vitanov, P., V. Dimov, N. Khaltakova, M. Kamenova, V. Gancheva. 2000. Orientation dependent formation of macropores by silicon surface electrochemical etching. - In: *Proc. of the 11th Int. Sc. on Cond. Mat. Phys. (ISCMP)*, Varna, September 3- 8, 284-287.