

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРЕЦИЗИОННЫМ ИЗМЕРЕНИЯМ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН В ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

© 2020 г. А. К. Кулыгин^{1,*}, К. В. Кулыгин¹, А. С. Авилов¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: kuligin57@gmail.com

Поступила в редакцию 05.06.2019 г.

После доработки 17.06.2019 г.

Принята к публикации 19.06.2019 г.

С целью повышения точности измерения электронных дифрактограмм проведена глубокая модернизация дифрактометра ЭМР-102 и изучены параметры его работы, создана система регистрации, функционирующая в одноэлектронном режиме с высоким временным (60 МГц) и пространственным (десятки тысяч пикселей на 1 \AA^{-1}) разрешением. Для управления ходом эксперимента (в том числе отклоняющими катушками и синхронной регистрацией временных и координатных параметров каждого события срабатывания детектора электронов) и обработкой полученных данных разработано специализированное программное обеспечение. С помощью созданного дифрактометра проведен ряд прецизионных электронографических исследований, в которых точность измерения относительных интенсивностей и пространственное (угловое) разрешение были существенно лучше, чем в аналогичных экспериментах, описанных в литературе.

DOI: 10.31857/S0023476120020149

ВВЕДЕНИЕ

Структурный анализ с применением дифракции рентгеновских лучей в монокристалле является хорошо отработанным методом исследования структур новых соединений при условии, что размеры кристаллов близки к 0.1 мм. Тем не менее многие монокристаллы, синтезированные для современных нанотехнологий, имеют нанометровые размеры и поэтому выходят за пределы диапазона, доступного для рентгеновского излучения. Порошковая дифракция рентгеновских лучей позволяет идентифицировать несколько известных фаз. Однако трудно уточнить *ab initio* неизвестные новые фазы, особенно в случаях, когда в образце сосуществуют несколько фаз или они плохо кристаллизуются.

Реальной возможностью изучения нанокристаллов является применение методов электронной кристаллографии, сочетающей высокоразрешающую электронную микроскопию (ВРЭМ) и дифракцию электронов. Интерпретация ВРЭМ-изображений, однако, не является прямой, поскольку малые толщины образцов требуют соответствующей (например, по Шерцеру) дефокусировки в электронном микроскопе для представления контраста изображения как прямой проекции структуры. В общем случае может сразу потребоваться специальная программная обработка, чтобы интерпретировать изображение

проекции кристаллической структуры во ВРЭМ. Также при среднем ускоряющем напряжении в электронном микроскопе (120–200 кВ), снабженном обычным источником электронов из LaB_6 , разрешение изображения обычно хуже, чем 1.9 \AA (с применением коррекции сферической аберрации – 0.47 \AA), и уступает предельному разрешению, достижимому в рентгеновской дифракции $\sim 0.28 \text{ \AA}$ на современных лабораторных рентгеновских установках.

В то же время использование дифракции электронов в качестве метода решения структур нанокристаллов имеет ряд преимуществ: электронные пучки даже в обычной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) могут иметь поперечные размеры на уровне нескольких нанометров, позволяя осуществлять выбор и исследование индивидуальных кристаллитов. Дифракция электронов гораздо чувствительнее, чем рентгеновская дифракция, к наличию в соединении легких элементов, таких как H, O и N [1, 2]. Расположение легких атомов и исследование химических связей требуют определения кинематических структурных факторов с высокой точностью. Погрешности нахождения структурных амплитуд могут включать: экспериментальные ошибки измерений; погрешности, связанные с вычитанием фона, создаваемого в результате неупругого рассеяния; многолучевые динамические эффекты и ошибки, связанные с точностью фор-

мулы преобразования интенсивностей в структурные амплитуды. Погрешности экспериментальных измерений интенсивностей отражений и многолучевые эффекты являются основной причиной этих ошибок. Влияние таких погрешностей (связанных со структурными амплитудами) на точное определение атомных положений в свое время было оценено Б.К. Вайнштейном [1, 2]. Дифракция электронов более чувствительна (в особенности в области малых углов рассеяния) к эффекту перераспределения валентных электронов при образовании химической связи. Поэтому этот метод может быть применен для прецизионного исследования химической связи и распределения электростатического потенциала (ЭСП). Следовательно, точность измерения структурных факторов должна быть очень высокой. Авторы [3] использовали пластмассовый сцинтиллятор с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) в электронографе для прецизионного измерения интенсивностей и изучили распределение ЭСП и химическую связь в поликристаллических пленках ряда соединений (LiF, MgO, NaF, Ge [4–6]). Был использован метод измерений в режиме “накопления”. Этот метод имеет явные преимущества перед методом сходящегося пучка электронов [7], поскольку все рефлексы (слабые и сильные) могут быть измерены сразу с одинаковой статистической точностью.

Электронная дифрактометрия [8, 9] – один из основных методов получения экспериментальной информации о структуре и свойствах кристаллов. Несмотря на то что этот метод был успешно применен для определения наноструктур минералов брусита, лизардита, лепидокрокита, селадонита, накрита [10–14], существуют серьезные факторы, ограничивающие его широкое использование, а именно: несмотря на высокую чувствительность, важный недостаток ФЭУ – нелинейный характер проходящего сигнала, даже если он не превышает 10^{-13} – 10^{-12} А (это результат действия так называемого “мертвого времени” для таких устройств); низкая скорость измерения (как правило, 2–3 ч на измерение 100 рефлексов). Использование электронных дифрактометров ограничено вследствие того, что они адаптированы к электронографам (или электронно-дифракционным камерам) и их не устанавливали на ПЭМ. Между тем поперечные размеры пучка в электронно-дифракционной камере находятся в диапазоне 0.1–0.5 мм, что делает невозможным изучение отдельных нанокристаллов.

Из сказанного выше следует, что улучшение точности электронографического структурного анализа кристаллов требует прецизионного определения интенсивностей и связанной с этим модернизации электронной дифрактометрической системы. Настоящая работа посвящена развитию

методов прецизионного измерения электронных дифрактограмм на базе электронографа ЭМР-102.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ РЕГИСТРАЦИИ

В работе рассматривается построение на базе электронного дифрактометра ЭМР-102 автоматизированной системы, предназначенной для проведения прецизионных дифракционных экспериментов. Эту модель выпускали в 1980-х годах на заводе в городе Сумы (Украина). В конструкцию прибора входила система автоматизированного сканирования, которая была заменена авторами на систему, вновь разработанную на современном техническом уровне. Схема дифрактометра вместе с разработанной системой приведена на рис. 1.

Основу системы регистрации составляют отклоняющие (по двум координатам) катушки, регистрирующее устройство (сцинтиллятор вместе с ФЭУ) и расположенная между ними диафрагма, вырезающая из дифракционной картины измеряемый в данный момент фрагмент (элемент телесного угла, или “пиксел”). С помощью отклоняющих катушек проводят сканирование, т.е. последовательно наводят на отверстие диафрагмы разные фрагменты дифракционной картины и измеряют интенсивность потока электронов, приходящегося на данный фрагмент. В настоящее время отклоняющие катушки используются практически в неизменном виде. В процессе эксплуатации был выявлен факт скопления зарядов на изолирующих частях конструкции катушек в местах вводов, что приводило к незначительному дополнительному отклонению дифракционной картины (этот эффект мал, и искажения стали заметны только после модернизации системы измерений и существенного улучшения ее параметров). Проблему решали путем экранирования таких мест. Для экранировки была изготовлена эластичная оплетка, не ограничивающая механические перемещения и повороты катушек в пространстве, предусмотренные конструкцией прибора.

Штатная диафрагма из нержавеющей стали создавала паразитное излучение оптического и рентгеновского диапазонов, что также стало заметной проблемой при увеличении точности. Вместо нее была подобрана двухслойная конструкция из пористого бериллия (верхний слой) и свинца (нижний слой с отверстием несколько большего диаметра) (рис. 1б). Бериллий вследствие особенностей электронной структуры не склонен к формированию индуцированного излучения под действием падающих электронов. Пористая структура материала не дает бликов. Свинцовый слой служит для дополнительной защиты сцинтиллятора и ФЭУ от паразитного рентгеновского излучения.

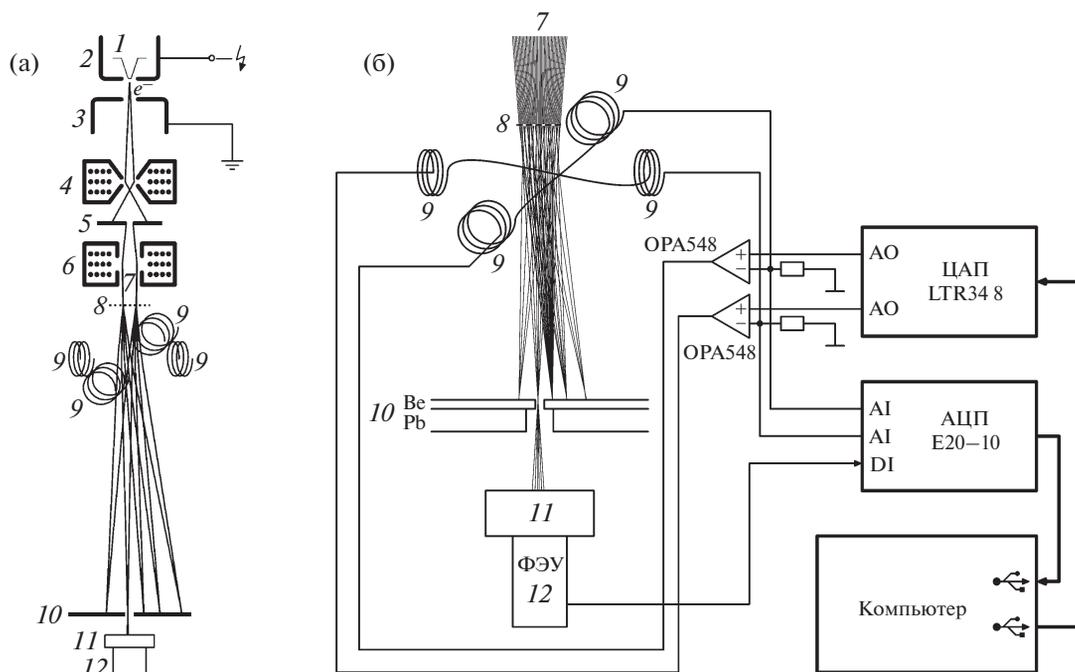


Рис. 1. Упрощенная схема электронного дифрактометра на базе электронографа ЭМР-102 (а) и его регистрирующая часть (б): 1 – катод электронной пушки, 2 – цилиндр Венельта, 3 – анод, 4 – зондообразующий конденсор, 5 – диафрагма, 6 – фокусирующая линза, 7 – сфокусированный пучок электронов, 8 – образец, 9 – сканирующие отклоняющие катушки, 10 – диафрагма, 11 – сцинтиллятор, 12 – ФЭУ.

Такое конструктивное изменение диафрагмы дало несколько преимуществ. Прежде всего улучшилось соотношение сигнал/шум. Источником сигнала являются пролетающие сквозь отверстие диафрагмы электроны, а шума – электроны, попадающие на края диафрагмы (индуцированное излучение в оптическом и рентгеновском диапазонах). Это позволило уменьшить диаметр диафрагмы (в определенном диапазоне значений) при сохранении соотношения сигнал/шум на приемлемом уровне. Уменьшение отверстия диафрагмы, в свою очередь, позволило увеличить разрешающую способность и фиксировать более мелкие детали дифракционной картины. Также появилась возможность уменьшить паразитную засветку через отверстие от различных посторонних источников, расположенных далеко от диафрагмы. Такими источниками прежде всего являются различные гладкие выпуклые металлические поверхности (головки винтов, цилиндрические поверхности стоек и другие детали) в момент попадания на них центрального электронного пучка или дифракционных отражений достаточно большой интенсивности. Уменьшение диаметра отверстия диафрагмы позволило не только снизить эффект, но и за счет повышения разрешающей способности проводить наилучший поиск таких источников и последующее устранение или экранирование засветки.

Задача генерации токов в отклоняющих катушках технически сходна с задачей генерации

токов в обмотках электродвигателей. Широкое распространение управляемых таким образом электродвигателей (в разных бытовых и промышленных устройствах) и управляющих контроллеров для них позволило применить готовые схемотехнические решения. Фактически для управления током в одной отклоняющей катушке необходима одна микросхема-контроллер, задающая ток в катушке пропорционально подаваемому напряжению (управляющему сигналу) и позволяющая получить сигнал обратной связи (напряжение, пропорциональное фактическому току, протекающему через отклоняющую катушку в данный момент времени). Для этих целей применяли микросхемы OPA548 (операционные усилители) разработки фирмы Burr-Brown.

В качестве источников управляющих сигналов использован шестнадцатирядный восьмиканальный ЦАП LTR34-8 производства ООО “Л Кард” [15], обеспечивающий автономную буферизацию массива задаваемых значений и генерацию по буферизованным данным управляющего сигнала с частотой выборки 500 кГц. Это позволило организовать “гладкое” управление токами в катушках, не зависящее от загрузки основного управляющего компьютера. Наиболее удачной формой сигнала оказалась синусоида с амплитудой от -1 до $+1$ В, обеспечивающая в катушке ток, приводящий к отклонению дифракционной

картины по значению углового параметра $\sin\theta/\lambda$ в пределах от -2.0 до $+2.0 \text{ \AA}^{-1}$.

В качестве регистрирующего устройства применен пластиковый сцинтиллятор и твердотельный ФЭУ фирмы Hamamatsu. Электроны, прошедшие сквозь отверстие в бериллиевой диафрагме, попадают на сцинтиллятор, возбуждая в его объеме импульс оптического диапазона, который регистрирует ФЭУ, выдавая в ответ на каждую зарегистрированную вспышку электрический цифровой импульс. При типичных значениях измеряемой интенсивности электронного потока возможна индивидуальная регистрация вспышек, т.е. подсчет отдельных электронов, попавших на сцинтиллятор. Небольшой диаметр отверстия диафрагмы обеспечивает формирование на сцинтилляторе “электронного изображения” по типу камеры-обскуры, обеспечивая пространственное и временное разделение падающих на сцинтиллятор электронов, что позволяет избежать насыщения и “выгорания” отдельных участков сцинтиллятора.

При разработке системы регистрации одной из поставленных целей было полное сохранение всей регистрируемой информации для последующего анализа и обработки. Предварительная обработка данных в ходе эксперимента и сохранение только обобщенной информации, нужной для последующей обработки, является одной из широко распространенных методик в электронографии, — например сканирование по координатам и измерение для каждой координаты времени, за которое ФЭУ регистрирует заданное количество импульсов. Подсчет импульсов при этом ведется аппаратно, а время каждого срабатывания ФЭУ не регистрируется. В других случаях используют приборы с зарядовой связью (ПЗС-матрицы, или *charges coupling devices* — CCD), изображающие пластины (Image Plate), которые фактически осуществляют подсчет импульсов (электронов) для каждой координаты за заданный промежуток времени, также без регистрации времени каждого события детектирования электрона. Теоретически в идеальной ситуации такие методики позволяют получить всю необходимую экспериментальную информацию (интенсивность для каждой угловой координаты, т.е. распределение интенсивностей по дифракционной картине — одномерной или двумерной). На практике подобные методики измерений существенно ограничивают точность получаемых данных. Это стало одной из мотиваций настоящей работы и полностью подтвердилось в ее процессе.

Действительно, электронный дифрактометр — устройство недостаточно стабильное. В нем могут случаться как резкие кратковременные “скачки” интенсивности (связанные прежде всего с микро-

разрядами в электронной пушке и нестабильными режимами работы источника высокого напряжения), так и медленные процессы ее изменения. Причины различны: уход с оптической оси нити накаливания электронной пушки из-за термомеханических деформаций; нестабильность отклоняющей системы и системы конденсаторов; постепенное накопление зарядов на исследуемом образце и связанное с этим паразитное отклонение дифракционной картины; постепенное изменение свойств образца при длительном воздействии электронного пучка. При аппаратном подсчете количества импульсов (электронов) результаты всех подобных процессов накладываются на полезный сигнал. Одновременно происходит перемешивание информации, относящейся к разным участкам дифракционной картины. Результат может казаться правдоподобным (если погрешность не очень велика), но точность будет существенно снижена. В то же время экспериментатору ни о факте возникновения погрешностей, ни об их величине, ни тем более о механизме и причинах их возникновения ничего не будет известно.

Напротив, детализированная запись результатов измерения (включающая информацию о времени регистрации каждого электрона) позволяет, по крайней мере, узнать об описанных выше проблемах, а также принять дальнейшие решения о планировании эксперимента. Если какая-либо проблема возникает относительно часто, имеет смысл искать ее причины в конструкции дифрактометра и по возможности их устранять. В случае аномальных ситуаций, возникающих редко, и/или при невозможности их устранения, но при имеющейся информации об их наличии, есть возможность просто исключить (отбраковать) соответствующий временной фрагмент экспериментальных данных (считать его утраченным). Поскольку в типичной ситуации измерения повторяются многократно (десятки и сотни раз), выпадающая информация для каждой угловой координаты может быть восполнена в соответствии с результатами остальных измерений. Наконец, при большом объеме выпадающих данных или сильном рассогласовании результатов повторных измерений между собой весь эксперимент может быть признан неудачным и повторен в другой раз. До настоящего исследования при отсутствии возможности детализированной регистрации каждого электрона результаты такого неудачного и имеющего большую погрешность эксперимента скорее всего были бы использованы в дальнейшей работе с соответствующими последствиями.

Технически точность измерения фактически протекающего тока в катушке, представляющей собой индуктивный элемент с большой инертностью, оказывается существенно выше, чем точность задания тока. Поэтому можно задавать ток

приблизительно, плавно изменяя его и не дожидаясь окончания переходных процессов. Отклонение фактического тока в катушке от заданного не является проблемой, так как все равно необходимо измерять всю дифракционную картину или ее участок, соответствующий определенному диапазону величин тока. Детектированные электроны относятся к угловым координатам, соответствующим зарегистрированным в этот же момент токам в отклоняющих катушках. Ток регистрируется по напряжению на резисторе в цепи обратной связи (рис. 1б). Магнитные поля отклоняющих катушек электронного дифрактометра частично перекрываются, т.е. катушки представляют собой индуктивно связанную систему (аналогичную трансформатору) с относительно малым коэффициентом индуктивной связи. Это позволяет отличать наводки одной катушки на другую (которые воспроизводятся с существенным ослаблением) от наводок, вызванных внешними причинами, которые проявляются в виде синхронных и близких по амплитуде сигналов в обеих катушках. Данные, записанные в эти моменты, отбраковываются (внешние причины с большой вероятностью приводят к искажению и координат, и интенсивности, а достоверных данных о координатах в эти моменты все равно нет).

В качестве основного регистрирующего устройства для поставленных выше задач был выбран преобразователь напряжения измерительный Е20-10 производства ООО “Л Кард” [16]. Этот прибор подходил по параметрам, ранее был хорошо известен авторам, отличался приемлемой ценой и качественной доступной техподдержкой. Одна из его положительных сторон – открытая архитектура с возможностью корректировки микропрограммы (“прошивки”) без внесения изменений в электрическую схему. Было очевидно, что такие корректировки понадобятся, но заранее не было известно, какие именно (это выяснялось в процессе длительной работы). Устройство Е20-10 представляет собой четырехканальный программно-коммутируемый аналого-цифровой преобразователь (АЦП) с максимальной частотой семплирования и считывания 10 МГц (каналы можно считывать с этой частотой в произвольном порядке, задаваемом в управляющей таблице). Динамический диапазон 16000 градаций (значения от –8000 до +8000). ФЭУ в ответ на каждый зарегистрированный световой импульс сцинтиллятора, вызванный попаданием электрона (или иными причинами), выдает электрический сигнал длительностью ~9 нс, после которого следует промежуток длительностью также 9 нс (в это время регистрация других импульсов невозможна). Параметры выдаваемого ФЭУ импульсного сигнала близки к стандарту ТТЛ (транзисторно-транзисторной логики).

На начальном (отладочном) этапе работы к аналоговым входам АЦП Е20-10 подключали цепи обратной связи контроллеров отклоняющих катушек X и Y (напряжения в цепях пропорциональны токам в катушках), а также выход ФЭУ через делители частоты с различными коэффициентами (8, 16, 32 и так далее). Наличие четвертого (незадействованного) входа позволяло подавать на него сигнал ФЭУ через делитель с другим коэффициентом деления. Сравнивая эти сигналы (в норме они должны быть пропорциональны друг другу с коэффициентом, равным отношению коэффициентов деления), можно было убедиться в корректности работы схемы при заданных параметрах работы дифрактометра и осуществлять подбор таких параметров. Также на дополнительный (четвертый) вход ЦАП Е20-10 можно было подавать сигнал с цилиндра Фарадея (через преобразователь тока в напряжение и устройство электрической грозозащиты), измеряя ток утечки с цилиндра на “землю” синхронно с остальными параметрами. Теоретически ток утечки должен быть пропорционален току электронного луча в дифрактометре. Как оказалось, такая возможность очень полезна для поиска неисправностей и настройки прибора. Но использовать ее для прецизионного контроля тока луча нецелесообразно – результаты получаются хуже, чем при аналогичном контроле воспроизводимости результатов последовательных однотипных измерений.

На данном этапе работы задача регистрации отдельных электронов еще не была решена. Допустимая частота считывания ЦАП 10/3 МГц (с учетом трех каналов – катушки X , катушки Y и ФЭУ) позволяла учитывать электроны только группами по 32 или 64 в соответствии с используемым коэффициентом деления делителя частоты. Однако оказалось уже возможным получить качественные электронограммы и провести наладку дифрактометра, выявив проблемы и эффекты в его работе, незаметные при ранее применявшихся методах измерения. Задача регистрации отдельных электронов (отдельных сигналов ФЭУ) была решена следующим образом. Устройство Е20-10 кроме четырех аналоговых входов имеет два входа синхронизации – для запуска по сигналу от внешнего источника и для синхронной работы в многомодульном режиме. Эти сигналы обрабатываются процессором устройства, поэтому доступны ему на программном уровне. У производителя (“Л Кард”) была заказана и разработана специальная прошивка, позволяющая не синхронизировать работу Е20-10 с поступлением на него сигналов синхронизации, а регистрировать состояние этих сигналов в виде битовых последовательностей (далее с этими последовательностями на логическом уровне можно обращаться так же, как и с отсчетами АЦП). Максимальная частота регистрации составляет 60 МГц (т.е. 60 Мбит/с).

Таким образом, оказалось возможным получать непрерывный поток битов с одного из входов синхронизации, считывая с частотой 5 МГц битовые последовательности по 12 бит за 1 раз. Оставшийся резерв в 5 МГц используется для считывания информации о токах в отклоняющих катушках – по 2.5 МГц на каждую катушку (X и Y) при поочередном считывании (...–12 бит ФЭУ– X –12 бит ФЭУ– Y –12 бит ФЭУ– X –12 бит ФЭУ– Y ...). Корректность работы в таком режиме (не вполне очевидная из соотношения временных параметров 16.6 нс (частота 60 МГц) и 18 нс (ФЭУ)) была верифицирована путем анализа результатов параллельного преобразования одного и того же сигнала непосредственно и через делители частоты.

Ток в катушках с большой индуктивностью не может меняться слишком быстро. Поэтому для каждого зарегистрированного бита ФЭУ соответствующие ему угловые координаты (токи в катушках) можно вычислить с достаточной точностью путем линейной интерполяции по соседним значениям (если координата не была измерена непосредственно в момент регистрации бита, что происходит 1 раз на 24 бита для каждой из координат X и Y). Заметим, что частоте 60 МГц соответствует период 16.6 нс, что меньше приходящегося на один отсчет ФЭУ минимального времени, составляющего $9 + 9 = 18$ нс. То есть быстродействие ФЭУ перекрывается быстродействием преобразователя E20-10, что позволяет регистрировать отсчеты ФЭУ практически без потерь. Как следствие, применение ФЭУ с большим быстродействием нецелесообразно, так как при регистрации устройством E20-10 часть отсчетов будет теряться, причем непредсказуемым образом. В то же время аналоги преобразователя E20-10 с большим быстродействием, удовлетворяющие одновременно всем требованиям поставленных задач, авторам неизвестны (самостоятельная разработка такого аналога, очевидно, сопряжена с существенными трудностями).

Таким образом, можно получить информацию о координатной привязке каждого зарегистрированного импульса ФЭУ и о времени его регистрации (с точностью 16.6 нс). Если говорить точнее, то о каждом бите потока входа синхронизации модуля E20-10, где “1” или два бита “1” подряд свидетельствуют о зарегистрированном импульсе ФЭУ, а “0” – об отсутствии импульса в данное время. Это дает возможность выявить интервалы времени, когда импульсы следовали аномально часто (что может быть связано с микроразрядами в электронной пушке) и исключить такие интервалы из дальнейшего рассмотрения. Также из рассмотрения можно исключить интервалы времени, в которые наблюдалось аномальное поведение координат (во многих случаях такие интервалы перекрываются или совпадают).

Далее каждому биту цифрового потока входа синхронизации приписывают координаты X и Y в единицах $1/24$ младшего разряда АЦП по описанной выше процедуре (такие координаты, очевидно, будут целочисленными). Для каждой координаты подсчитывают отношение количества зарегистрированных в ней импульсов (битов “1” и последовательностей “11”) к общему количеству соответствующих ей битов цифрового потока (как “0”, так и “1”). Это отношение считают интенсивностью в точке с этой координатой. Теоретически в данных условиях вдоль одной координаты можно получить $16000 \times 24 = 384000$ точек (“пикселей”). Фактически из-за имеющихся технических ограничений удается получить 100000–150000 точек в диапазоне $\sin\theta/\lambda$ от -2 до $+2 \text{ \AA}^{-1}$. Типичное время прецизионного измерения дифрактограммы составляет 3–5 ч, за которое осуществляется около 500 полных проходов по всему диапазону координаты. Опытным путем установлено, что для описания зависимости координаты от времени лучше всего подходит функция \sin . В качестве источника синусоидального опорного напряжения для контроллеров координатных катушек (преобразователей напряжения в ток) используется ЦАП LTR34-8 также производства ООО “Л Кард”, хорошо подходящий по своим параметрам для этой цели [15].

Получаемая в описанных выше условиях электронная дифрактограмма оказывается достаточно зашумленной. Это связано главным образом с недостаточной статистикой в каждой конкретной точке, набранной за время измерения, с помехами электрического происхождения в цепях экспериментальной установки, а также с шумом ФЭУ внутреннего и внешнего (паразитная засветка) происхождения. В результате применения стандартных процедур фильтрации (например, двустороннего фильтра Баттерворта) получается дифрактограмма хорошего качества и высокого разрешения. Большое количество близко расположенных рефлексов в дальней угловой области с хорошей детализацией дает возможность оценить разрешающую способность описанного метода – несколько десятков тысяч точек на диапазон $\sin\theta/\lambda$ от -2 до $+2 \text{ \AA}^{-1}$ (она может различаться в зависимости от условий конкретного эксперимента).

Управление ходом эксперимента, оперативная визуализация получаемых данных и их последующая оффлайн-обработка осуществляются автоматически с помощью разработанного авторами комплекса программ на языках C++ и Python в операционной системе Linux (Ubuntu). Данный программный комплекс позволяет выполнять все необходимые сервисные функции при работе с ЦАП и АЦП, запрашивать у пользователя требуемые режимы работы ЦАП (генерируемых

управляющих сигналов отклоняющих катушек) и реализовывать их, осуществлять потоковое считывание информации с АЦП, запись этой информации в неизменном виде на диск и одновременную ее оперативную визуализацию на экране, последующую обработку записанных данных на всех этапах до получения таблицы соответствий индексов hkl рефлексов и интенсивностей. Упрощенная блок-схема программы, на которой показаны основные этапы работы, приведена на рис. 2. Онлайн-визуализация и последующая “чистовая” обработка полученных экспериментальных данных осуществляются по схожему принципу (речь идет об одномерном эксперименте).

ПРИМЕНЕНИЕ В ПРЕЦИЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Описанная система регистрации была применена для прецизионных электронографических исследований ряда поликристаллов (BaF_2 и LaF_3) [17] и аморфных веществ (Ge и WO_3) [18] (рис. 3 и 4). Все измерения проводили в дифрактометре на базе электронографа ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 100 кВ, которое соответствует длине волны $\lambda = 0.03695 \text{ \AA}$. Во всех случаях измерены дифрактограммы с высокой точностью, подтверждаемой (в случае поликристаллов) низкими значениями факторов расходимости R по интенсивностям (на уровне единиц %).

Для соединения BaF_2 впервые измерены интенсивности слабых высокоугловых рефлексов (рис. 3). Интенсивности рефлексов использованы для уточнения электронной структуры в каппа-модели [19], которое показало преимущественно ионный характер химической связи в этом соединении. С помощью параметров каппа-модели были вычислены распределения электронной плотности и электростатического потенциала и осуществлен их количественный анализ с помощью топологического подхода Бейдера [20]. Обнаружено, что положения “критических точек” электронной плотности и электростатического потенциала кристаллов BaF_2 в точности не совпадают. Это подтвердило известный факт, что электронная плотность (и энергия) многоэлектронной системы не определяется полностью внутркристаллическим электростатическим полем [17].

Система измерения была также применена для структурного исследования аморфных веществ (Ge и WO_3). На рис. 4 приведены электронограмма (полученная с помощью пластины Image Plate) и дифрактограмма аморфной пленки триоксида вольфрама, синтезированного методом пиролиза. Исследован ближний порядок – первые две координационные сферы. Более точно определены межатомные расстояния по сравнению с име-

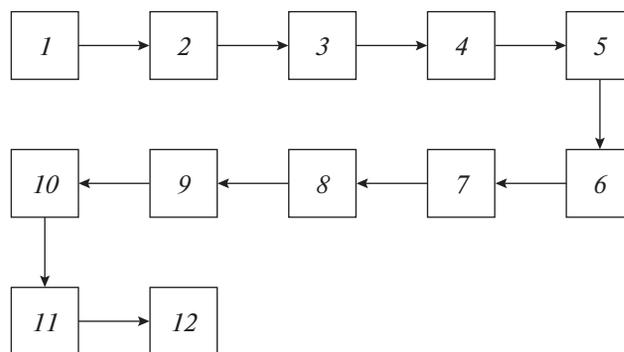


Рис. 2. Блок-схема программы, управляющей электронным дифрактометром: 1 – конфигурация и тестирование оборудования после включения; 2 – режим визуализации в процессе юстировки дифрактометра, наведения электронного луча на образец, фокусировки дифракционной картины; 3 – тестовые оценочные измерения с визуальным контролем (1–10 мин); 4 – определение параметров основного измерения на основе тестовых, корректировка интенсивности, фокусировки, скорости сканирования и других параметров при необходимости; 5 – основное измерение (от десятков до сотен циклов сканирования, от 0.5 до нескольких часов) с записью необработанного потока данных на диск, а также визуальным и автоматическим контролем эксперимента и выдачей диагностических сообщений при необходимости; 6 – обработка записанных данных, преобразование параметрического временного представления $X(t)$ и $I(t)$ в координатное $I(X)$ (t – время в тактах синхронизации, X – координаты в единицах отсчетов АЦП отклоняющей системы, I – интенсивность в единицах доли тактов синхронизации с активным состоянием выхода ФЭУ) с проверкой корректности исходных данных и исключением дефектных фрагментов записи; 7 – фильтрация шумов в полученном сигнале $I(X)$, подбор параметров фильтрации (порядка фильтрации, “частоты” среза и других) с визуальным контролем, при котором сопоставляют левую и правую половины дифракционной картины с целью разделения совпадающих (воспроизводящихся в обоих эквивалентных положениях) и случайных деталей; 8 – переход от координат X к координатам $\sin\theta/\lambda$ путем построения зависимости $X(\sin\theta/\lambda)$ по известным положениям рефлексов исследуемого или градуировочного образца в автоматическом и/или интерактивном режиме; 9 – вычисление и вычитание фона; 10 – разделение накладывающихся рефлексов с помощью профильного анализа; 11 – формирование таблицы соответствия индексов hkl и интенсивности рефлексов, сравнение интенсивностей эквивалентных рефлексов, оценка погрешностей; 12 – формирование файла протокола эксперимента, включающего использованные параметры и установленные соотношения между ними, для использования в будущих экспериментах.

ющимися в литературе [21]. Полученные данные не укладываются в известные многочисленные структурные модели, объясняющие необычные электрохромные свойства WO_3 . Поэтому возникла необходимость заново уточнить структурную модель.

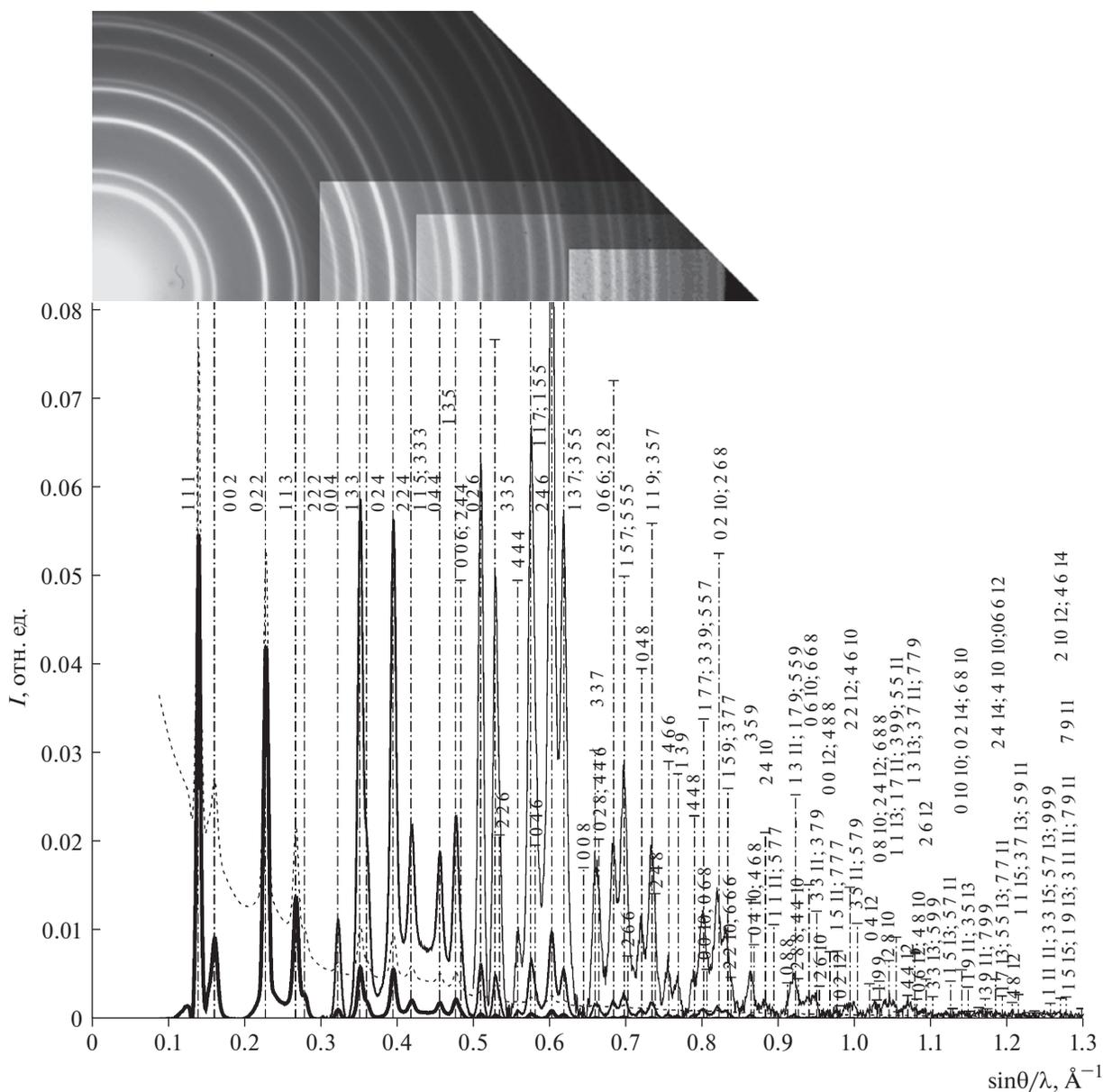


Рис. 3. Электронная дифрактограмма поликристалла BaF_2 . В верхней части рисунка размещен фрагмент дифракционной картины, полученной с помощью пластины Image Plate на сканере Ditabis Micron. Пунктирной линией показана интенсивность до вычитания фона в относительных единицах (долях частоты синхронизации 60 МГц), сплошными линиями различной толщины — после вычитания фона в масштабе 1 : 1, 10 : 1 и 100 : 1 в порядке убывания толщины линий соответственно. Штрихпунктирными отрезками обозначены теоретические положения рефлексов и примерные теоретические соотношения их интенсивностей (пропорционально длине отрезка), подписи к отрезкам — индексы соответствующих рефлексов. Расположение фрагмента и яркость отдельных его частей выбраны для наглядности так, чтобы показать соответствие рефлексов на этом изображении и на графике.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим и сравним существующие системы регистрации дифракционных картин в современных ПЭМ с параметрами системы регистрации, развитой в настоящей работе. Отметим, что параметры систем с разными принципами работы не подлежат абсолютно точному корректному сравнению, возможны только оценки их характе-

ристик. В качестве параметра сравнения можно рассмотреть, например, динамический диапазон, т.е. отношение самой большой и самой слабой интенсивности, которые должны восприниматься регистрирующей системой.

Считается, что динамический диапазон электронной дифракционной картины может достигать 10^5 и более (разница интенсивностей между самым сильным центральным пятном и самым

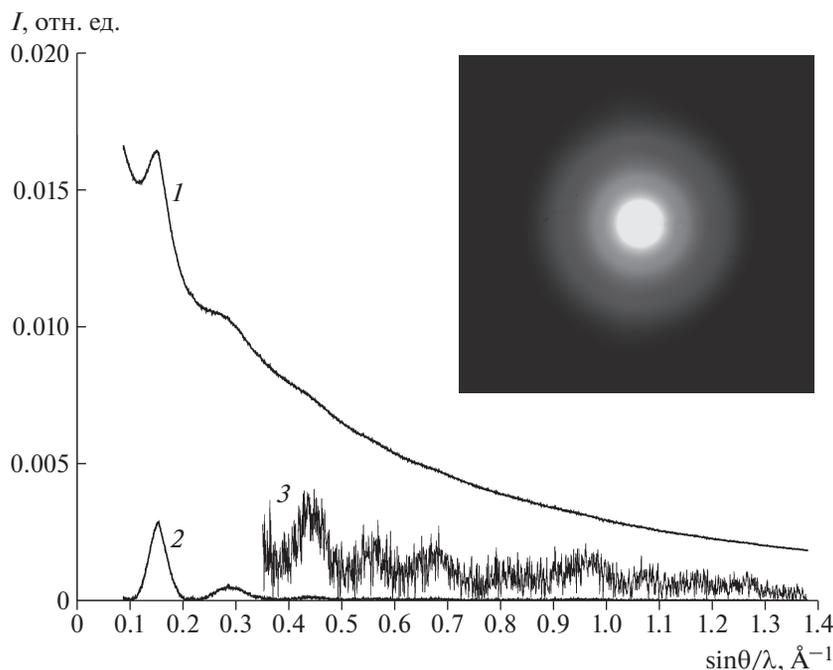


Рис. 4. Электронная дифрактограмма аморфной пленки триоксида вольфрама: 1 – без вычитания фона; 2 – после вычитания фона; 3 – часть кривой без фона, умноженной на коэффициент 25 для демонстрации тонкой структуры дифракционного спектра с дополнительными гало. На вставке – соответствующая дифракционная картина, полученная с помощью пластины Image Plate на сканере Ditabis Micron.

слабым рефлексом). Центральное пятно в принципе можно исключить из измерения, зато интерес могут представлять не только максимумы самых слабых рефлексов, но и их профиль целиком, включая минимумы между ними, по которым осуществляется вычитание фона. Поэтому фактически представляют интерес любые технические решения, позволяющие максимально расширить динамический диапазон.

В рассматриваемой системе за типичное время измерения 4–5 ч регистрируется ориентировочно 3×10^9 электронов (без учета центрального электронного пучка). Полагая, что на дифрактограмме регистрируется 150000 “пикселей” (как было отмечено ранее), на каждый “пиксель” в среднем приходится по 2×10^4 событий детектирования электрона. На электронограмме поликристаллического BaF_2 (рис. 3) интенсивность самого сильного рефлекса превышает среднее значение более чем в 10^3 раз (без учета фона, что несущественно для грубой оценки). Поэтому для динамического диапазона можно дать грубую оценку $2 \times 10^4 \times 3 = 2 \times 10^7$. Здесь не учтены статистические погрешности (они тем больше, чем меньше в данном месте дифракционной картины зарегистрировано электронов), шумы, дрейф параметров образца и прибора во время эксперимента и аналогичные эффекты. Для достижения таких значений необходим специальный подбор условий

эксперимента (который существенно упрощается благодаря возможности онлайн-наблюдения за экспериментом и динамической корректировки параметров). Теоретически в рассматриваемой системе динамический диапазон ничем не ограничен. Например, он может быть увеличен в 10 раз путем увеличения в 10 раз времени измерения (от 4 до 40 ч) или интенсивности. Однако практически это очень сложно из-за возможной порчи образца при интенсивном и/или длительном воздействии на него потока электронов.

Фотографические пластины, которые ранее широко использовались в работе ПЭМ, имеют ограниченный динамический диапазон, вплоть до 10^2 линейного диапазона. Следовательно, требуется несколько временных экспозиций, чтобы обеспечить весь динамический диапазон интенсивностей. Количество серых уровней, достижимых в фотопластинках, около 256 (8 бит). Для измерения интенсивностей также могут быть использованы камеры медленного сканирования с зарядовой связью (CCD), пластины Image Plate [22]. Динамический диапазон первых достигает 30 бит (или 1048678 серых уровней), хотя 2–4 бита младших разрядов относятся к шуму, т.е. эффективный диапазон составляет примерно 2×10^5 . Изображающие пластины, как сообщалось, имеют динамический диапазон 16–20 бит, или примерно 10^5 – 10^6 . Они похожи на пленку, для считывания данных необходим специальный пленоч-

ный считыватель. Производительность пластин при низких уровнях сигнала лучше, чем CCD-камер, благодаря низкому темновому току и скорости считывания. При низких уровнях сигналы CCD-камеры ограничены шумами считывания и темновым током. Сигнал CCD может быть ограничен линейным шумом, который можно уменьшить путем усреднения по нескольким измерениям. Так как обе системы (CCD и Image Plate) используются в режиме “постоянного времени”, они характеризуются разной статистической точностью измерения рефлексов разной интенсивности. Тем не менее они успешно использовались и используются в настоящее время для определения *ab initio* на основе прецессионных (полученных методом “полого конуса”) данных электронной дифракции позиций средних и тяжелых атомов в структурах [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью повышения точности измерения дифрактограмм проведена комплексная модернизация электронного дифрактометра ЭМР-102. Для этого разработана система управления током в отклоняющих катушках (позиционирование электронного луча). Развита система синхронной прецизионной регистрации интенсивности (сигнала с ФЭУ) и координат (токов в отклоняющих катушках). Создано программное обеспечение для управления ходом эксперимента и обработки полученных данных с учетом особенностей работы прибора (как известных ранее, так и выявленных в процессе работы), позволяющее получить по этим данным электронограмму. Проведена работа по выявлению и устранению конструктивных недостатков прибора. В частности, повышение точности и разрешающей способности позволило обнаружить и устранить ранее неизвестные эффекты, связанные с систематическими погрешностями. В результате создана экспериментальная установка, на которой измерены интенсивности рефлексов ряда поликристаллических объектов с точностью, разрешением и угловым диапазоном, существенно превышающими аналогичные характеристики, полученные при использовании других измерительных устройств, описанных в литературе. С ее помощью проведен ряд прецизионных электронографических исследований, в частности поликристаллического BaF_2 и аморфного WO_3 . Развита дифрактометрическая система может быть рекомендована для установки на просвечивающем электронном микроскопе при наличии в нем системы сканирования дифракционной картины.

Авторы выражают благодарность В.В. Новиковой и А.Л. Толстихиной за предоставление поликристаллических образцов BaF_2 и аморфных WO_3 для проведения тестовых измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vainstein B.* Structural Analysis by Electron Diffraction. Oxford: Pergamon, 1964.
2. *Vainshtein B.K., Zvyagin B., Avilov A.S.* // Electron Diffraction Techniques. V. 1. Oxford: Oxford University Press, 1992. P. 216.
3. *Avilov A.S., Kuligin A.K., Pietsch U. et al.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 1033.
4. *Tsirelson V.G., Avilov A.S., Lepeshov G.G. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5068.
5. *Avilov A., Lepeshov G., Pietsch U. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. P. 2135.
6. *Avilov A.S.* // Z. Kristallogr. 2003. B. 218. S. 247.
7. *Spence J.C.H., Zuo J.M.* Electron Microdiffraction. New York: Plenum Press, 1992.
8. *Авилов А.С.* // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 6. С. 1117.
9. *Авилов А.С.* // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 1. С. 178.
10. *Жухлистов А.П., Авиллов А.С., Феррарис Д. и др.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 5. С. 841.
11. *Жухлистов А.П., Звягин Б.Б.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 1009.
12. *Жухлистов А.П.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 805.
13. *Жухлистов А.П.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 976.
14. *Жухлистов А.П.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 76.
15. <http://www.lcard.ru/products/ltr/ltr34>
16. <http://www.lcard.ru/products/external/e20-10>
17. *Новикова В.В., Кулыгин А.К., Лепешов Г.Г. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 876.
18. *Васин О.И., Кулыгин А.К., Новикова В.В. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 743.
19. *Coppens P., Guru Row T.N., Leung P. et al.* // Acta Cryst. A. 1979. V. 35. P. 63.
20. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ. Press, 1990.
21. *Олевский С.С., Сергеев М.С., Толстихина А.Л. и др.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 6. С. 1415.
22. Ditabis Application Notes. (www.ditabis.de)
23. *Avilov A., Kuligin K., Nicolopoulos S. et al.* // Ultramicroscopy. 2007. V. 107. P. 431.