

УДК 548.31

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

© 2020 г. А. К. Кулыгин^а, *, А. С. Авиллов^а, **

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kuligin57@gmail.com

**e-mail: avilovanatoly@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Решалась задача повышения точности электронно-дифракционного эксперимента, от которой зависит надежность исследования этим методом природы химической связи и распределений электростатического потенциала в нанобъектах. Для этого на базе электронного дифрактометра ЭМР-102 создана система регистрации, функционирующая в одноэлектронном режиме с высоким временным (60 МГц) и пространственным (десятки тысяч шагов на 1 \AA^{-1}) разрешением. Разработано специализированное программное обеспечение, контролирующее ход эксперимента и обработку полученных экспериментальных данных. С его помощью осуществляется управление системой сканирования и синхронной регистрацией временных и координатных параметров каждого события срабатывания детектора электронов. Разработанный дифрактометр был использован при проведении ряда прецизионных электронографических исследований, в которых были получены дифракционные картины с точностью измерения относительных интенсивностей и пространственным (угловым) разрешением существенно лучшим, по сравнению с аналогичными измерениями, описанными к настоящему времени в литературе.

Ключевые слова: дифракция электронов, электронография, электронный дифрактометр, нанобъекты, тонкие пленки, поверхностные слои.

DOI: 10.31857/S1028096020080129

ВВЕДЕНИЕ

Электронно-дифракционный структурный анализ (электронография) – основной метод изучения атомной структуры наноматериалов (тонких пленок и поверхностных слоев, нанокристаллов, наночастиц и т.д.). Электронная дифрактометрия – эффективный метод получения экспериментальной информации о структуре и связанных с ней свойствах кристаллических, а также аморфных материалов. В работах [1, 2] показано, что точность и надежность структурных определений в электронографии зависит в первую очередь, от точности экспериментальных определений интенсивностей отражений. Повышение точности структурных определений должно позволить успешнее использовать ряд преимуществ данного метода, например, определение положений легких атомов в присутствии тяжелых, изучение природы химической связи, вычисления распределений электронной плотности и электростатического потенциала.

В [3] описан данный метод, использующий в качестве детектора излучения фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) в сочетании со сцинтиллятором, который в последствии был успешно применен для определения наноструктур минералов: брусита, лизардита, лепидокрокита, селадонита, накрыта [4–8]. Тем не менее, 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: это 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 просвечивающих электронных микроскопах. Кроме того, поперечные размеры пучка в электронно-дифракционной камере на-

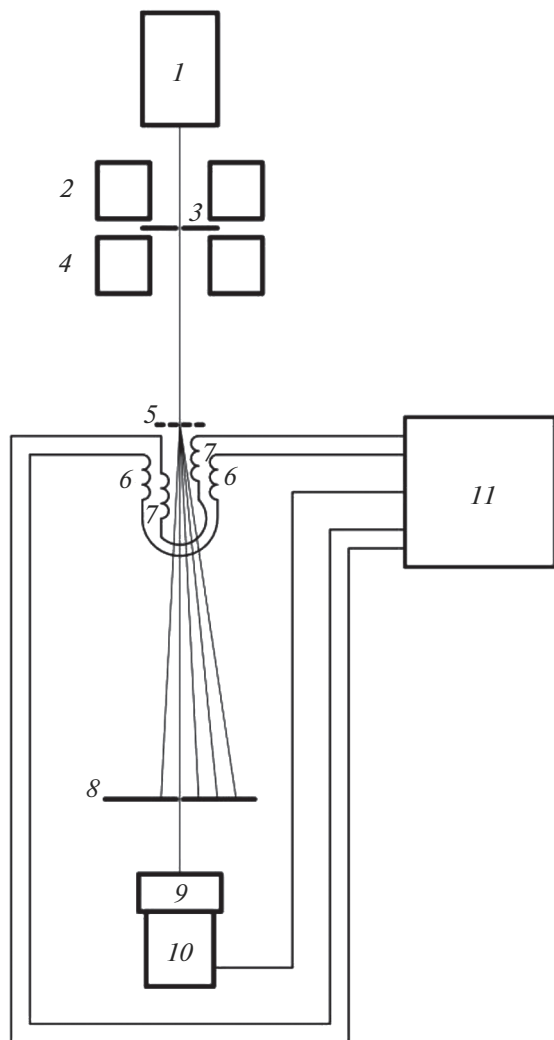


Рис. 1. 1 – Источник электронов, 2 и 4 – 1-я и 2-я конденсорные линзы, 3 – диафрагма, 5 – образец, 6 и 7 – пара взаимно-перпендикулярных сканирующих катушек, 8 – экран, 9 – сцинтиллятор, 10 – ФЭУ, 11 – комплекс технических средств для формирования и регистрации сигналов в отклоняющих катушках, а также регистрации сигналов ФЭУ, состоящий из компьютера, ЦАП, АЦП с дополнительным каналом синхронного цифрового ввода, специализированных операционных усилителей, нагрузочных резисторов, а также вспомогательных средств (источников питания и т.п.). Для регистрации сигнала ФЭУ используется дополнительный канал синхронного цифрового ввода АЦП. Остальные элементы нужны для формирования и регистрации сигналов в отклоняющих катушках.

ходятся в диапазоне 0.1–0.5 мм, что делает невозможным изучение отдельных нанокристаллов.

Анализ современного состояния электронографического эксперимента ясно показывает, что улучшение точности электронографического структурного анализа кристаллов требует преци-

зионного определения интенсивностей электронной дифракции и связанной с этим модернизации электронной дифрактометрической системы. Это должно позволить получить максимум полезной информации при имеющихся принципиальных методических ограничениях. Настоящая работа посвящена развитию и применению методов прецизионного (дифрактометрического) измерения интенсивностей в электронно-дифракционных картинах на базе электронографа ЭМР-102.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассматривается построение автоматизированной системы измерения дифракционных картин на базе электронного дифрактометра ЭМР-102, созданной для целей прецизионного измерения интенсивностей электронных дифракционных картин. 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, “пиксель”). С помощью отклоняющих катушек производится сканирование, т.е. последовательное наведение на отверстие диафрагмы различных фрагментов дифракционной картины, и измеряются интенсивности потока электронов, приходящегося на данный фрагмент.

Задача генерации токов в отклоняющих катушках технически очень сходна с задачей генерации токов в обмотках электродвигателей. Широкое распространение управляемых таким образом электродвигателей (в самых 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 на вход напряжению (управляющему сигналу) и позволяющая получить сигнал обратной связи (напряжение, пропорциональное фактическому току, протекающему через отклоняющую катушку в данный момент времени). В этом качестве использованы микросхемы ОРА548

(операционные усилители) разработки фирмы Bugt-Brown.

В качестве источников управляющих сигналов использован шестнадцатиразрядный восьмиканальный ЦАП LTR34-8 производства ООО “Л кард” (L-CARD) [9], 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, независимое от загрузки основного управляющего компьютера. Наиболее удачной формой сигнала оказалась синусоида с размахом 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 использован 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.

Точность измерения фактически протекающего тока в катушке, представляющей собой индуктивный элемент с большой инертностью, оказывается существенно выше, чем точность управления током. Магнитные поля отклоняющих катушек электронного дифрактометра частично перекрываются, т.е. катушки представляют собой индуктивно связанную систему (аналогичную трансформатору) с относительно малым коэффициентом индуктивной связи.

В качестве основного регистрирующего устройства для поставленных выше задач был выбран “Преобразователь напряжения измерительный E20-10” производства ООО “Л кард” [10]. 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. К дополнительному (четвертому) входу ЦАП E20-10 можно было подключать сигнал с цилиндра Фарадея, измеряя ток утечки с цилиндра Фарадея на землю синхронно с остальными параметрами. ФЭУ в ответ на каждый зарегистрированный световой импульс сцинтиллятора, вызванный попаданием электрона, выдает электрический сигнал длительностью ~ 9 нс, после которого следует промежуток длительностью также 9 нс. Параметры выдаваемого ФЭУ импульсного сигнала близки к стандарту ТТЛ (транзисторно-транзисторной логики).

При разработке системы регистрации одной из поставленных целей было полное сохранение всей регистрируемой информации для последующего анализа и обработки. Подсчет импульсов при этом ведется аппаратно, а время каждого срабатывания ФЭУ не регистрируется. В других случаях, известных в мировой практике, используют приборы с зарядовой связью (ПЗС-матрицы, или charges coupling devices – CCD) и изображающие пластины ImagePlate (IP), которые фактически осуществляют подсчет импульсов (электронов) для каждой координаты за заданный промежуток времени, также без регистрации времени каждого события регистрации электрона.

Задача регистрации отдельных электронов (отдельных сигналов ФЭУ) была решена следующим образом. Устройство E20-10 кроме четырех аналоговых входов имеет еще два входа синхронизации – для запуска по сигналу от внешнего источника и для синхронной работы в многомодульном режиме. Эти сигналы обрабатываются процессором устройства и тем самым доступны ему на программном уровне. 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 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 – ...).

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.

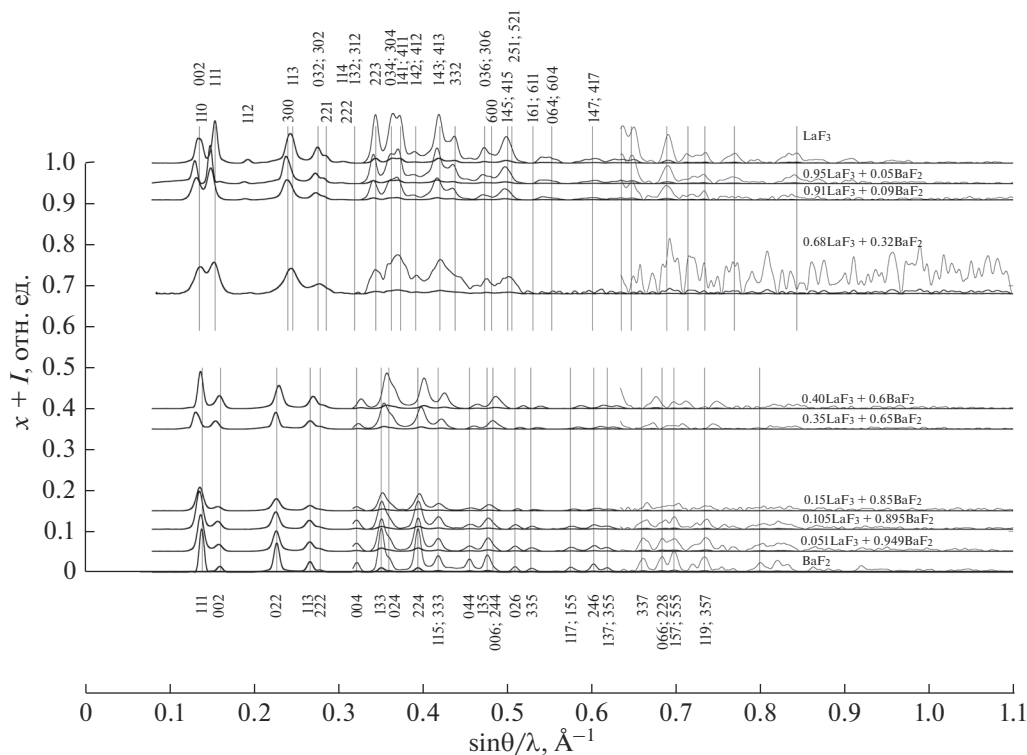


Рис. 2. Дифрактограммы тонких пленок нестехеометрических фторидов системы $(\text{Ba}_2\text{F})_{1-x}(\text{LaF}_3)_x$ для $0 \leq x \leq 1$ (в масштабах 1:1, 10:1 и 100:1 — показаны линиями различной толщины в порядке убывания толщины линии). Положения некоторых рефлексов чистых BaF_2 и LaF_3 обозначены вертикальными линиями, подписаны индексы рефлексов.

Управление ходом эксперимента, оперативная визуализация получаемых данных и их последующая обработка оффлайн 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 работы с цифро-аналоговым преобразователем (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. Как онлайн-визуализация, так и последующая “чистовая” обработка полученных экспериментальных данных осуществляются по схожему принципу (речь идет об одномерном эксперименте).

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

С помощью созданного дифрактометра был проведен ряд прецизионных электронографиче-

ских исследований, в которых были получены дифракционные картины с точностью измерения относительных интенсивностей и пространственным (угловым) разрешением существенно лучше, чем в аналогичных измерениях, описанных к настоящему времени в литературе. В результате появилась возможность не только улучшить численные характеристики ранее проведенных измерений, но и выполнить качественно новые эксперименты.

Так, были измерены дальнеугловые рефлексы поликристаллов BaF_2 и LaF_3 [11], ранее недоступные для измерения ввиду их небольшой относительной интенсивности и близкого расположения (несколько десятков у BaF_2 и несколько сотен у LaF_3). Уточнена электронная структура и построены распределения электростатического потенциала в них, по которым возможно определение некоторых физических свойств. Методы получения данных об электронной структуре и их количественного анализа описаны ранее в [12, 13]. Проведены измерения смешанных тройных структур Ba-La-F , представляющих как научный (природа фторионной проводимости), так и практический интерес (создание твердотельных батарей и аккумуляторов). Экспериментальные данные с высокой точностью и пространственным разрешением позволяют проследить дина-

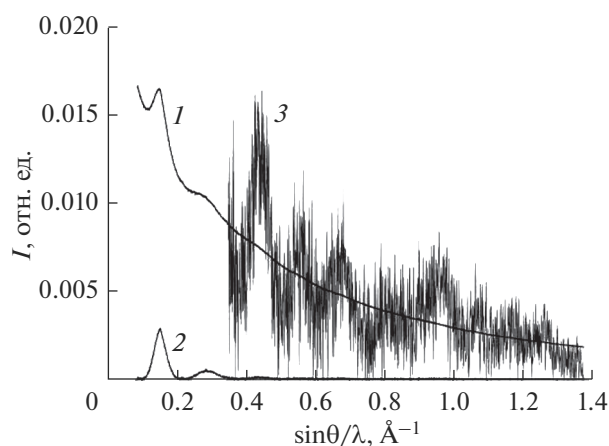


Рис. 3. 1 – исходная экспериментальная кривая, 2 – результат вычитания фона из 1, 3 – результат умножения кривой 2 на 100.

мику изменения структуры материала в зависимости от состава при последовательном варьировании концентраций компонентов (рис. 2). Смещение базовой линии по вертикали для каждого графика пропорционально концентрации LaF_3 .

Были проведены также прецизионные электронно-дифракционные измерения аморфных структур Ge и WO_3 . Благодаря достигнутым техническим возможностям методика, ранее предложенная в [14], была реализована на качественно новом уровне [15]. Так, количество гало в измеренной дифрактограмме WO_3 составляет 11 [16] (рис. 3). По рисунку видно, что кривая 1 практически совпадает с результатом сглаживания кривой 3. Таким образом, удалось измерить детали дифрактограммы, необходимые для вычисления интерференционной функции, вклад интенсивности которых в общую интенсивность в дальнеугловой области составляет около 1% (так как умножали на 100). Это свидетельствует о теоретической возможности извлечь из экспериментальных данных тонкую структурную информацию. Полученные данные позволили построить с высоким разрешением семейство графиков зависимости первого координационного числа от коэффициента нормировки [15] при различных значениях температурного параметра b и найти координационное число с точностью до единиц процентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью повышения точности измерения интенсивностей электронных дифракционных картин проведена глубокая модернизация электронного дифрактометра ЭМР-102 и изучены параметры его работы, создана система регистрации,

функционирующая в одноэлектронном режиме с хорошим временным (60 МГц) и пространственным (десятки тысяч пикселей на 1 \AA^{-1}) разрешением. Для управления отклоняющими катушками и синхронной регистрации временных и координатных параметров каждого события срабатывания детектора электронов разработано специализированное программное обеспечение, контролирующее ход эксперимента и обработку полученных экспериментальных данных. Измерения осуществляются путем последовательного перемещения дифракционной картины с помощью отклоняющих катушек перед неподвижной диафрагмой ФЭУ с регистрацией токов в отклоняющих катушках с частотой 2.5 МГц и сигнала ФЭУ с частотой 60 МГц, с полной записью и последующим анализом полученных данных. Технические подробности созданной авторами системы измерений описаны в [16]. 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 [16]. Это послужило одной из мотиваций настоящей работы и полностью подтвердилось в ее процессе.

Развитая в работе дифрактометрическая система может быть установлена в просвечивающих электронных микроскопах при наличии в них системы сканирования электронных картин.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEFI62119X0035).

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., Pietch U. et al.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 1033.
4. *Жухлистов А.П., Авиллов А.С., Феррарис Д. и др.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 5. С. 841.
5. *Жухлистов А.П., Звягин Б.Б.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 1009.
6. *Жухлистов А.П.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 805.

7. Жухлистов А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 976.
8. Жухлистов А.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 76.
9. <http://www.lcard.ru/products/ltr/ltr34>.
10. <http://www.lcard.ru/products/external/e20-10>.
11. Новикова В.В., Кулыгин А.К., Лепешов Г.Г. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 876.
12. Tsirelson V.G., Avilov A.S., Lepeshov G.G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5068.
13. Bader R.F.W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Univ. Press. 1990.
14. Васин О.И., Гладышева Г.И., Дагман Э.И. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 446.
15. Васин О.И., Кулыгин А.К., Новикова В.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 743.
16. Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 325.

Precision Measurements of Intensity in the Electron Diffraction Structure Analysis

A. K. Kulygin¹, *, A. S. Avilov¹, **

¹*Shubnikov's Institute of Crystallography Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: kulygin57@gmail.com*

***e-mail: avilovanatoly@mail.ru*

The problem of increasing the accuracy of the electron diffraction experiment, on which the reliability of the study of the nature of chemical bonding and the distributions of the electrostatic potential in nano-objects by this method depends on, was solved. For this, a registration system was created on the basis of the electron diffractometer EMR-102, which operates in a single-electron mode with a high time (60 MHz) and spatial (tens of thousands of steps at 1 \AA^{-1}) resolutions. Specialized software was developed that monitors the progress of the experiment and the processing of the obtained experimental data. With its help, the scanning system is controlled and the time and coordinate parameters of each event of the operation of the electron detector are synchronously recorded. The developed diffractometer was used in a number of precision electron diffraction studies, in which diffraction patterns were obtained with accuracy of measuring relative intensities and spatial (angular) resolution much better, compared to similar measurements described to date in the literature.

Keywords: electron diffraction, structure analysis, electron diffractometer, nano-objects.