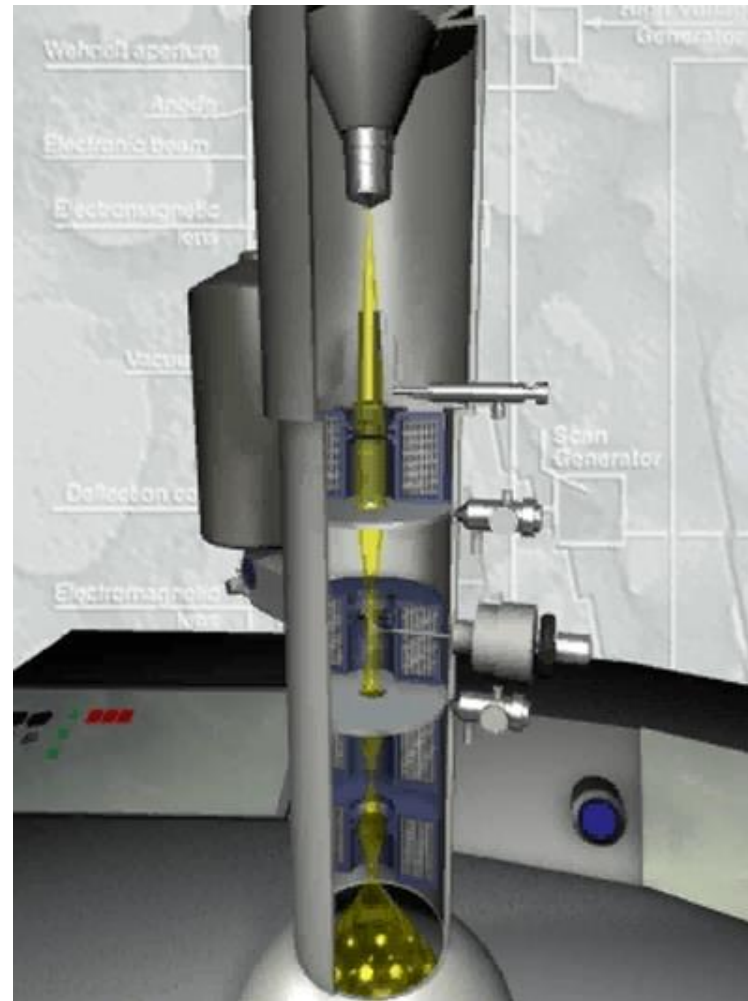

Возможности просвечивающей электронной микроскопии в исследовании структуры материалов

Артем Абакумов

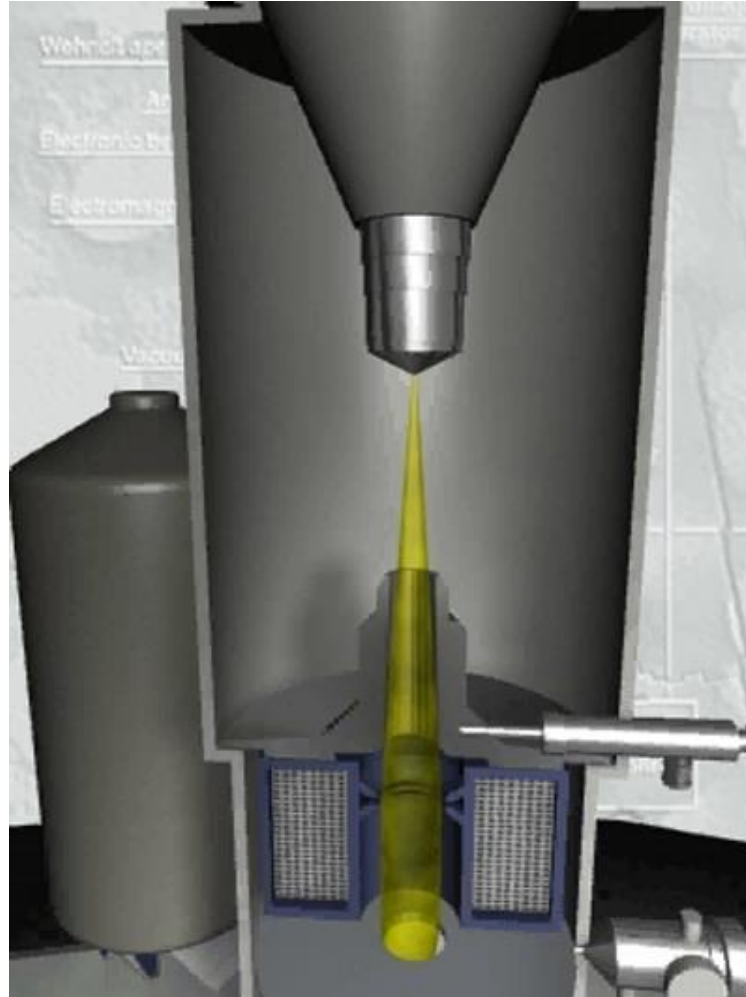
Центр по электрохимическому хранению энергии, Сколтех
Химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова

Просвечивающий электронный микроскоп

Колонна
микроскопа



Просвечивающий электронный микроскоп



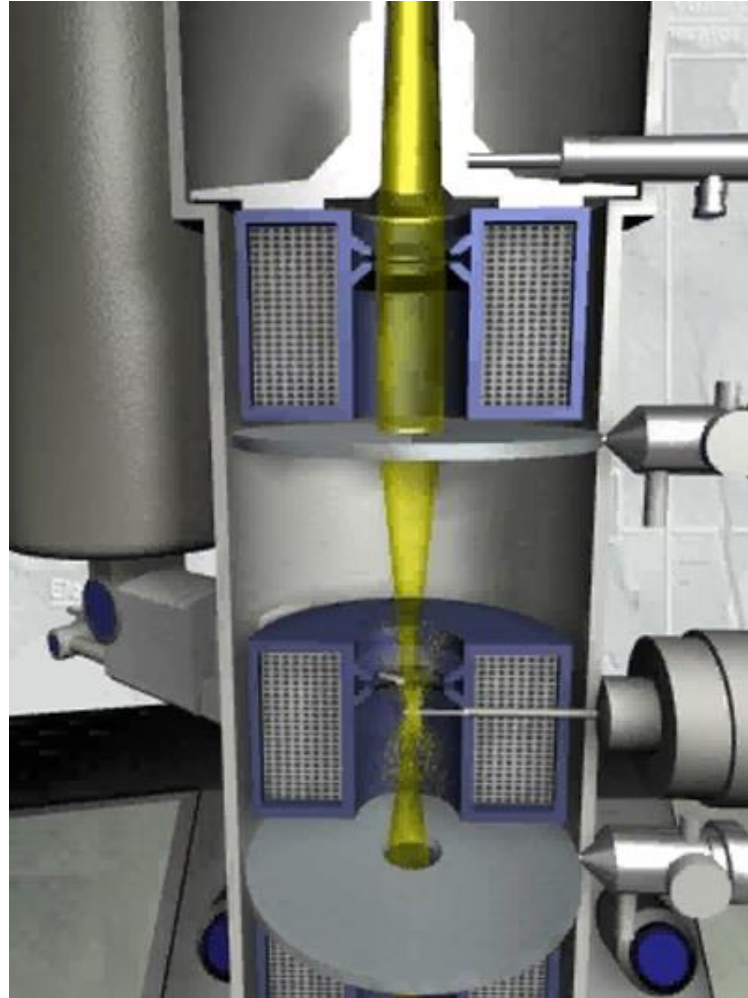
Электронная пушка

Термоэмиссионный катод
(LaB₆)

“Холодный” катод с
полевой эмиссией

Ускоряющее напряжение
80 – 400 кВ

Просвечивающий электронный микроскоп



Конденсорная система

Создает оптимальное освещение образца:

интенсивность,

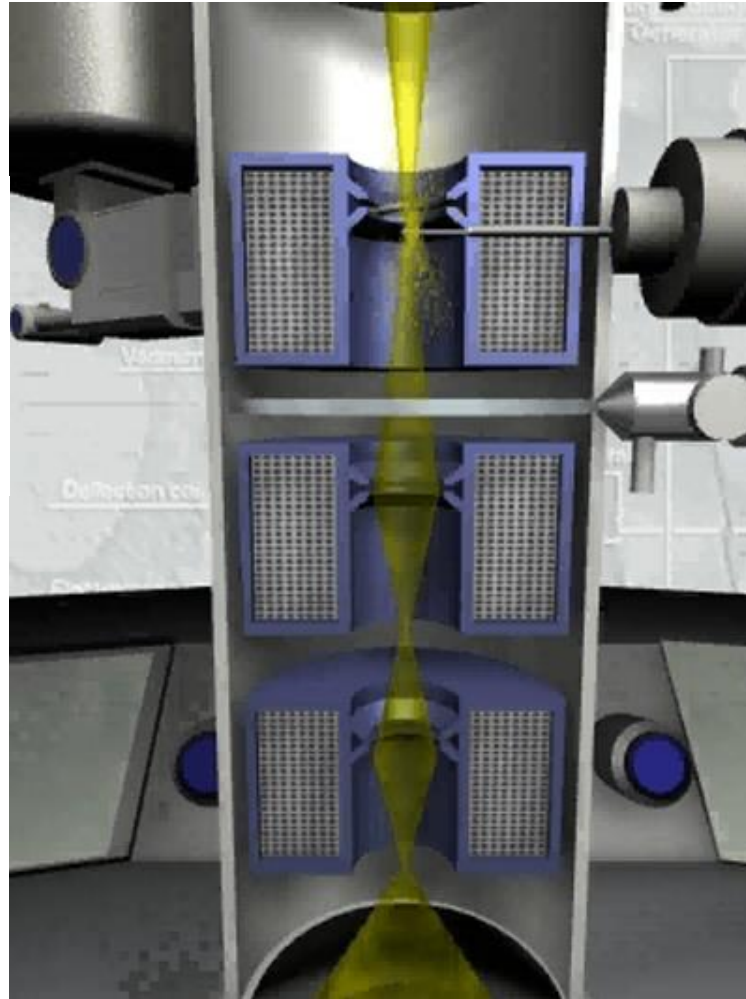
параллельный пучок,

сходящийся пучок

Просвечивающий электронный микроскоп

Держатель образца

Двукружный гониометр с диапазоном углов поворота $\pm 40 - 60^\circ$



Объективная линза

“Сердце” микроскопа

Сильная короткофокусная линза

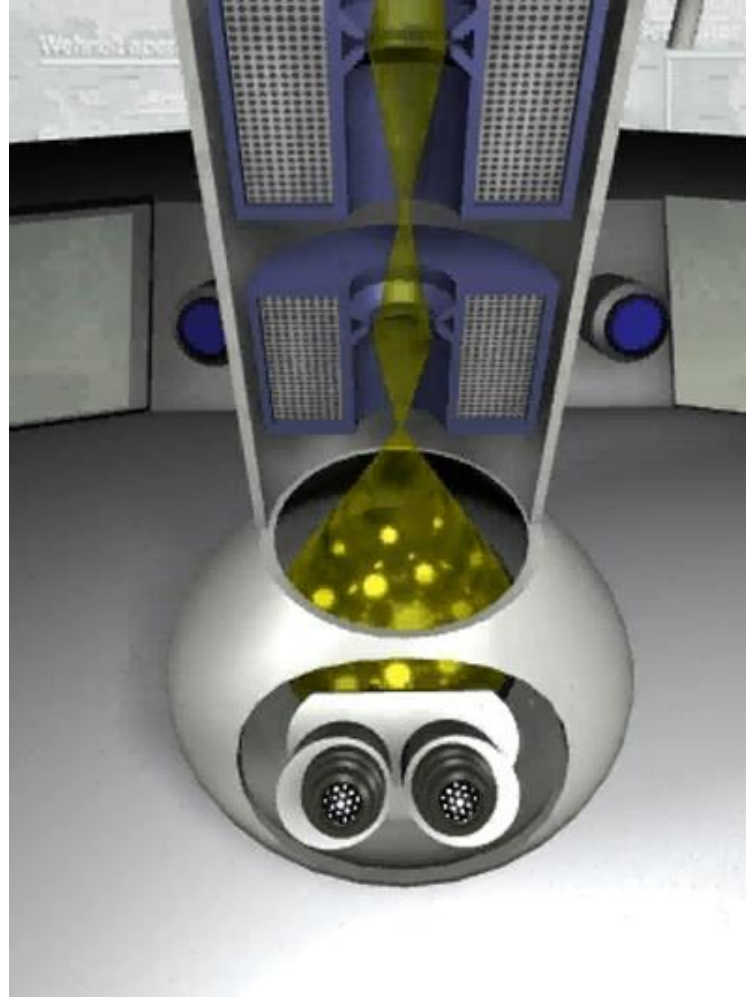
Создает первичное изображение с увеличением 50 – 100x

Несовершенства объективной линзы наиболее критичны для характеристик ПЭМ (в особенности – разрешение)

Просвечивающий электронный микроскоп

Система регистрации

- Фотопластинка
- Видеокамера
- CCD камера
- Детектор неупруго рассеянных электронов
- Спектрометр энергетических потерь электронов

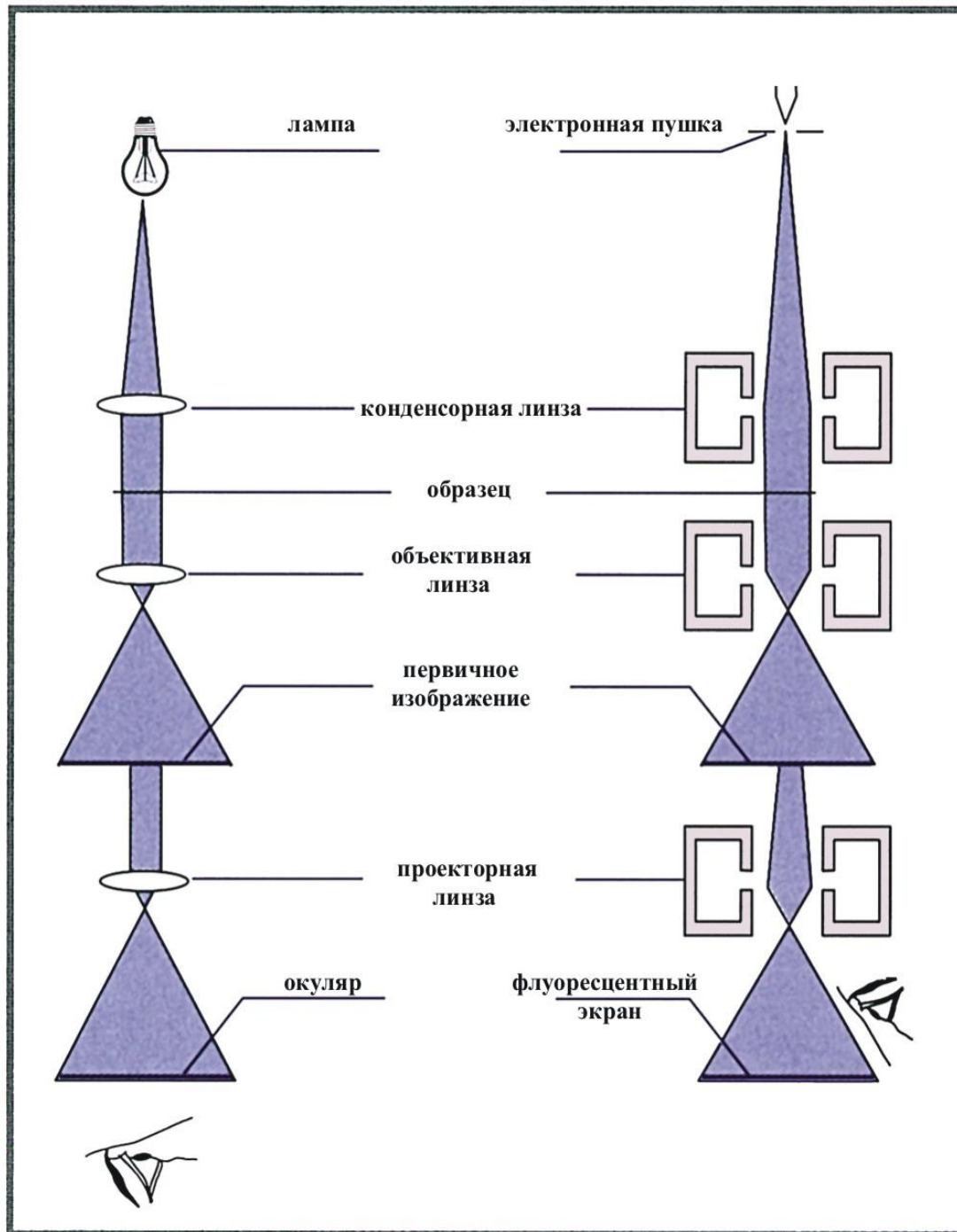


Промежуточные и проекторная линзы

Дополнительное увеличение до 100.000 – 1.000.000x

Переключение между режимами изображения и дифракции

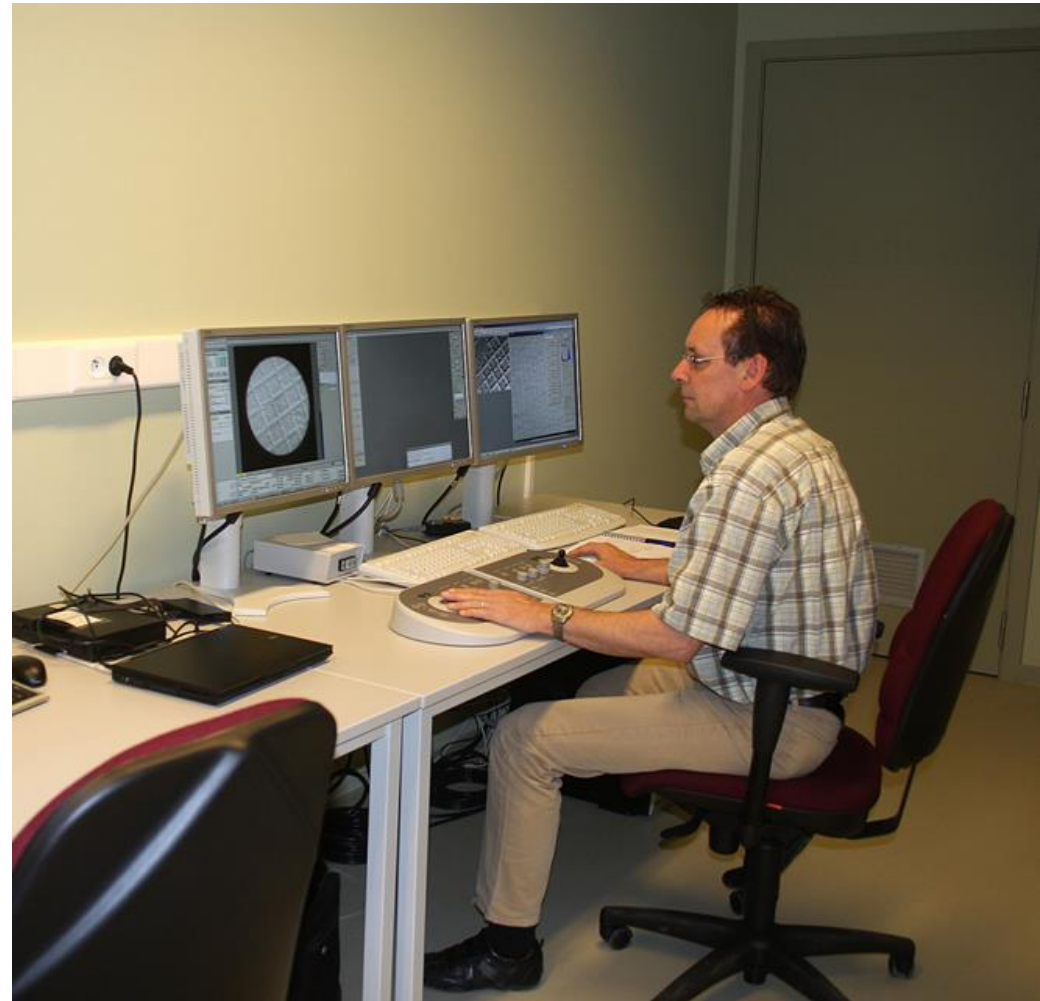
Передача изображения на систему регистрации



Просвечивающий электронный микроскоп



Просвечивающий электронный микроскоп



Волновые свойства электрона

Энергия электрона в электрическом поле с потенциалом U :

$$E = eU = \frac{m_0 v^2}{2} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}}$$

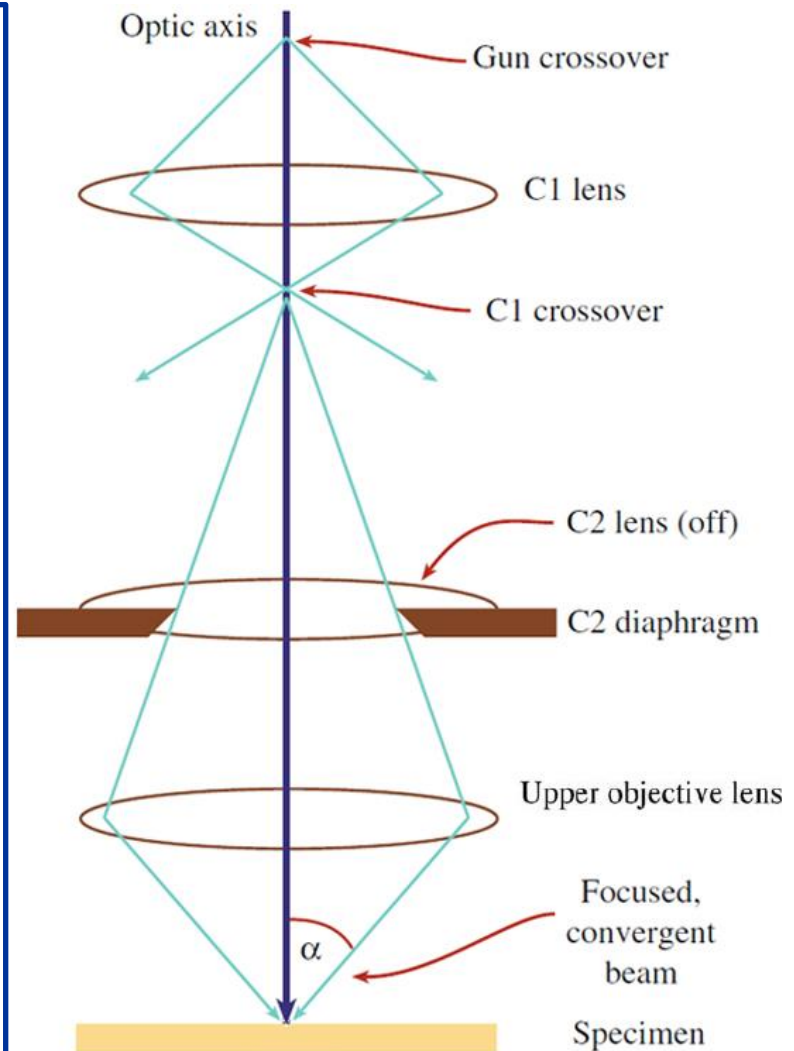
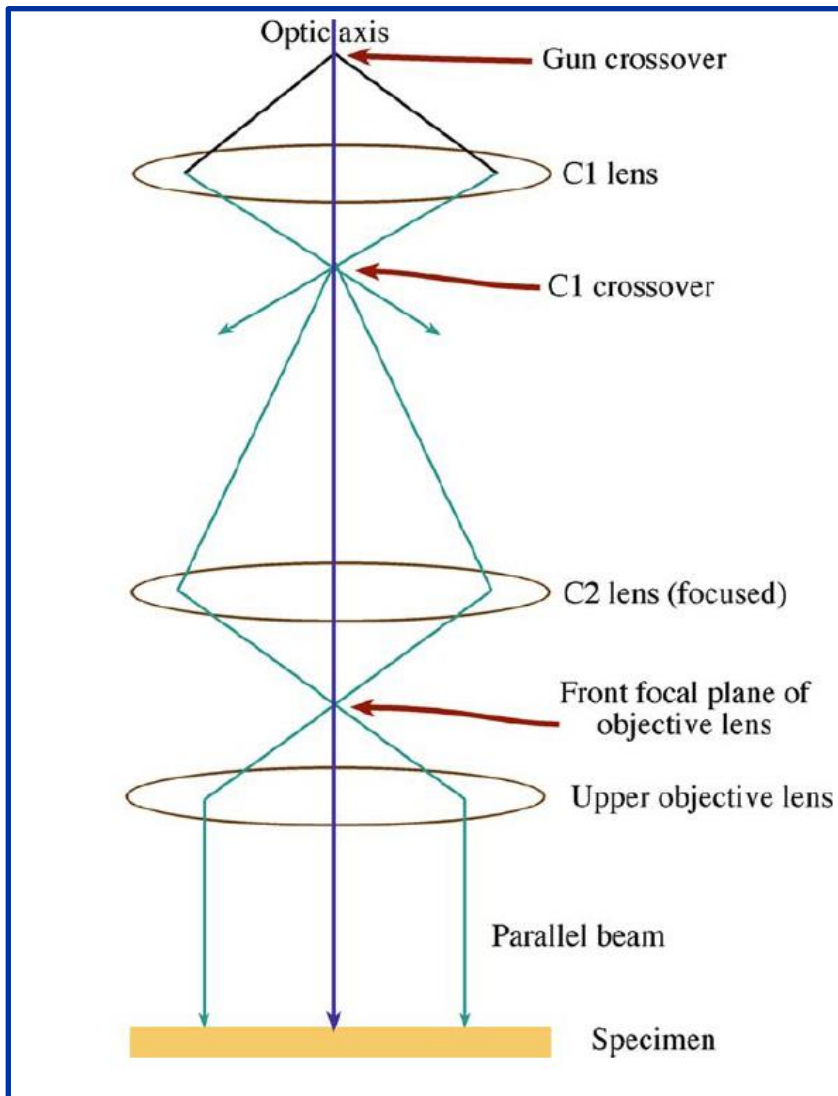
$$\lambda = \frac{h}{mv} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} = \frac{1.226}{\sqrt{U}} \quad (U \text{ в В}, \lambda \text{ в нм})$$

Релятивистская поправка ($U > 100$ кВ):

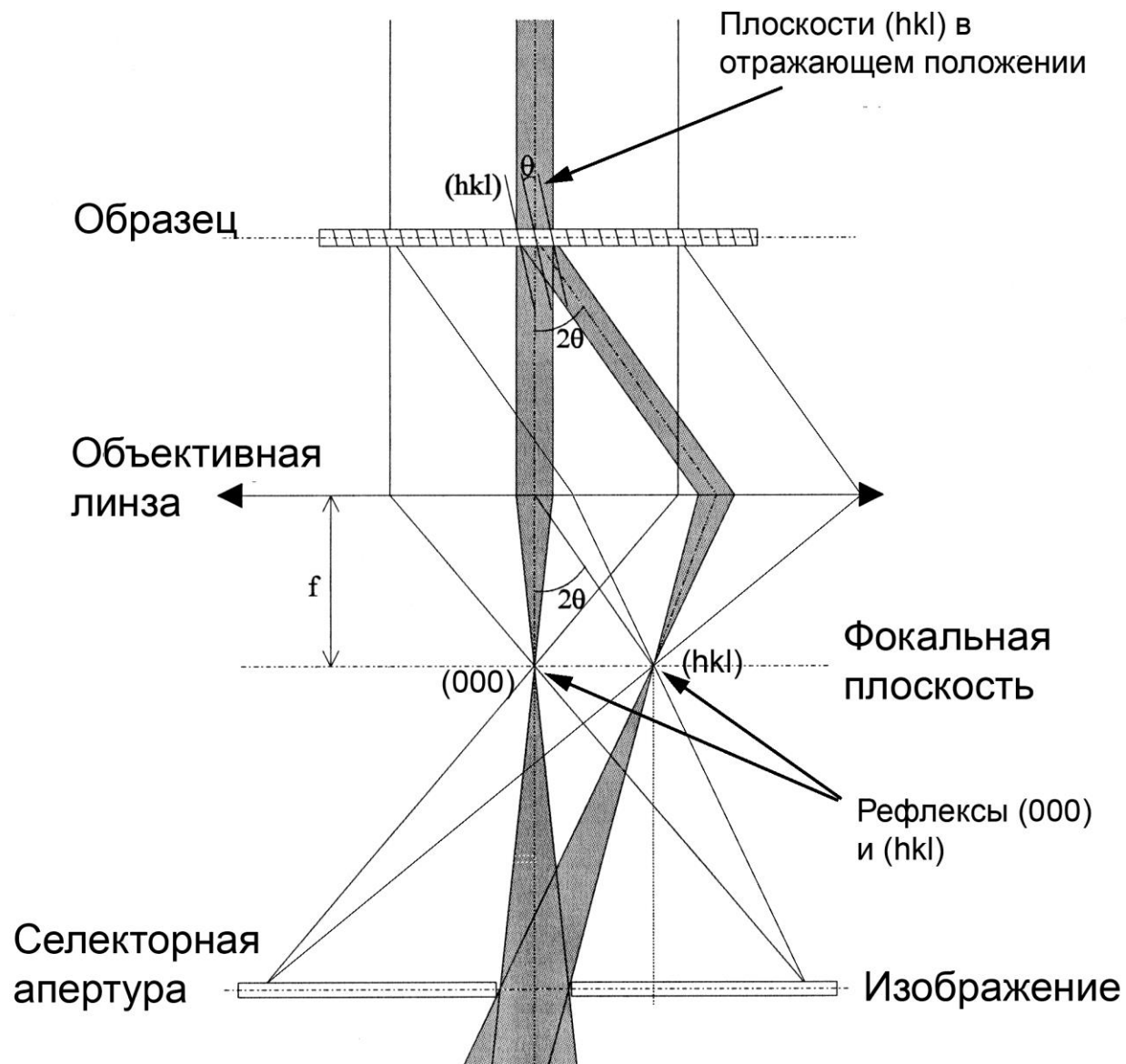
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}} = \frac{1.226}{\sqrt{U}} (1 + 9.79 \cdot 10^{-7} U)^{1/2}$$

Энергия, кеВ	Длина волны, пм	Скорость (10^9 м/с)
100	3.7	1.644
120	3.35	1.759
200	2.51	2.086
300	1.97	2.330
400	1.64	2.484

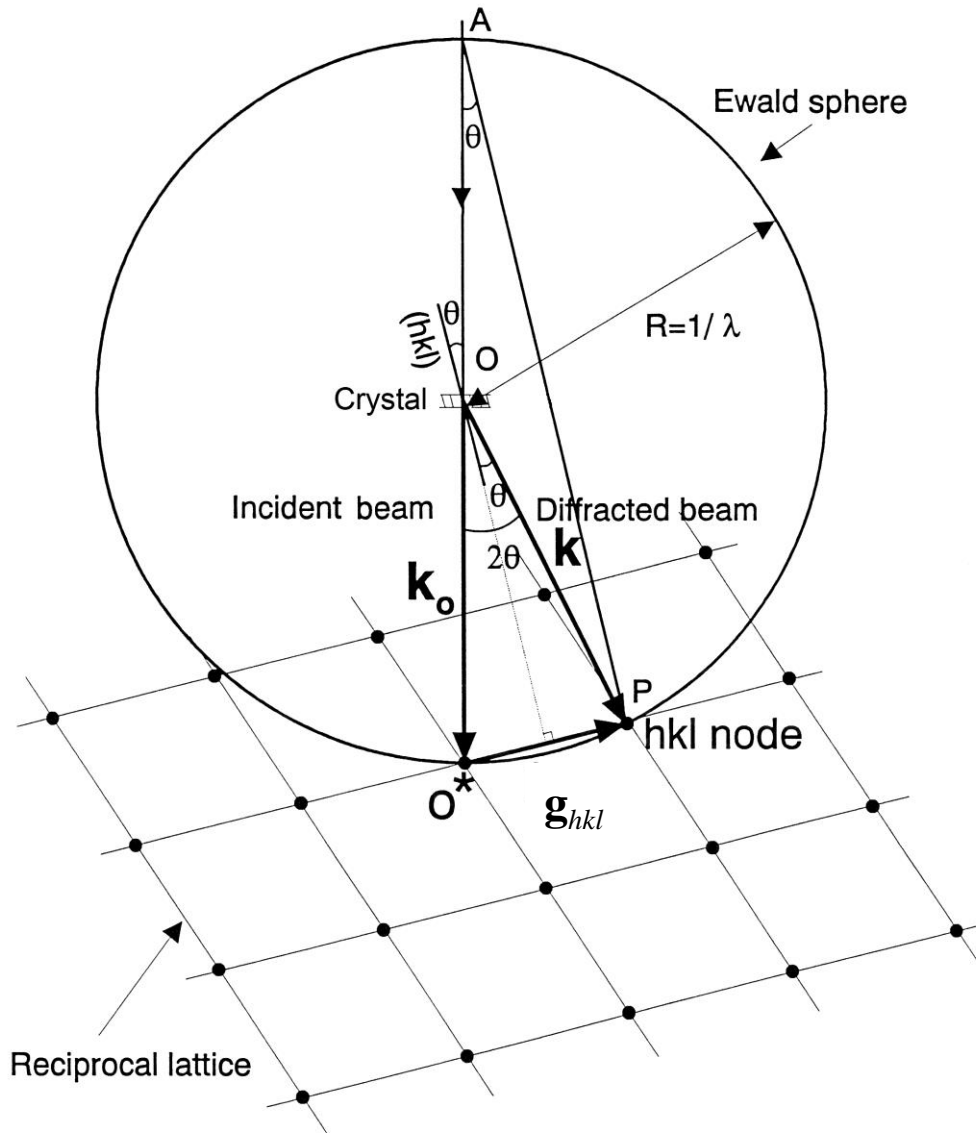
Параллельный и сходящийся электронный пучок



Электронная дифракция

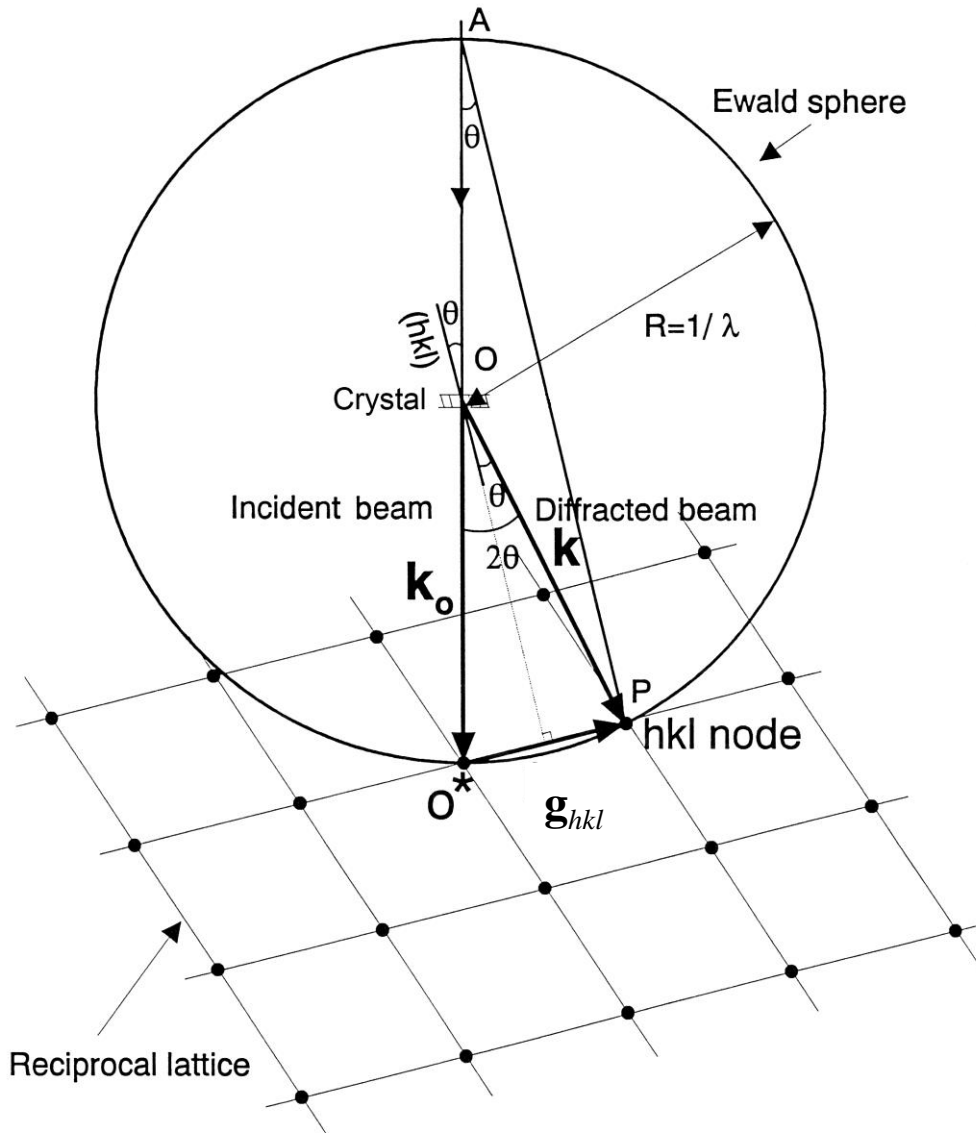


Сфера Эвальда и обратная решетка



1. Начертите сферу Эвальда с радиусом $1/\lambda$
2. Поместите кристалл в центр сферы
3. Проведите волновой вектор первичного пучка \mathbf{k}_0 из центра сферы
4. Поместите начало координат обратной решетки O^* в точку пересечения сферы Эвальда и \mathbf{k}_0
5. Поверните кристалл и обратную решетку так, чтобы узел hkl располагался на сфере Эвальда
6. Волновой вектор дифракционного луча \mathbf{k} соединит центр сферы и узел hkl

Сфера Эвальда и обратная решетка



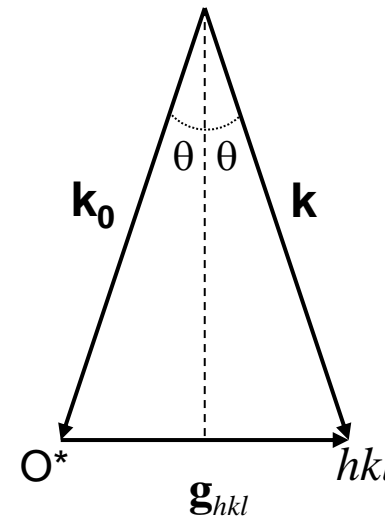
$$\angle \mathbf{k}, \mathbf{k}_0 = 2\theta$$

$$|\mathbf{g}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$$

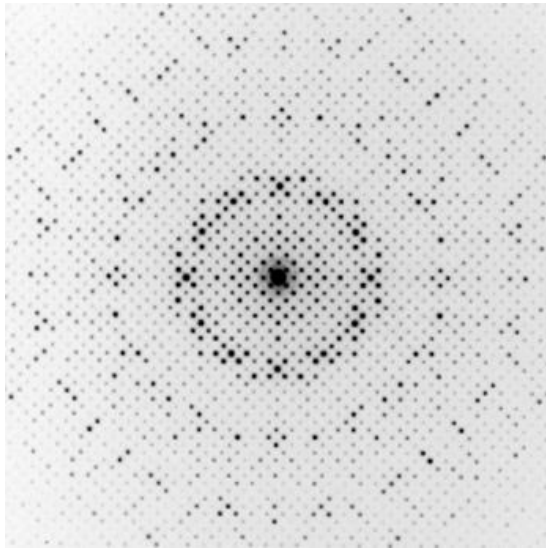
$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 1/\lambda$$

$$|\mathbf{g}_{hkl}| = 2|\mathbf{k}_0| \sin\theta$$

$$1/d_{hkl} = 2/\lambda \sin\theta$$



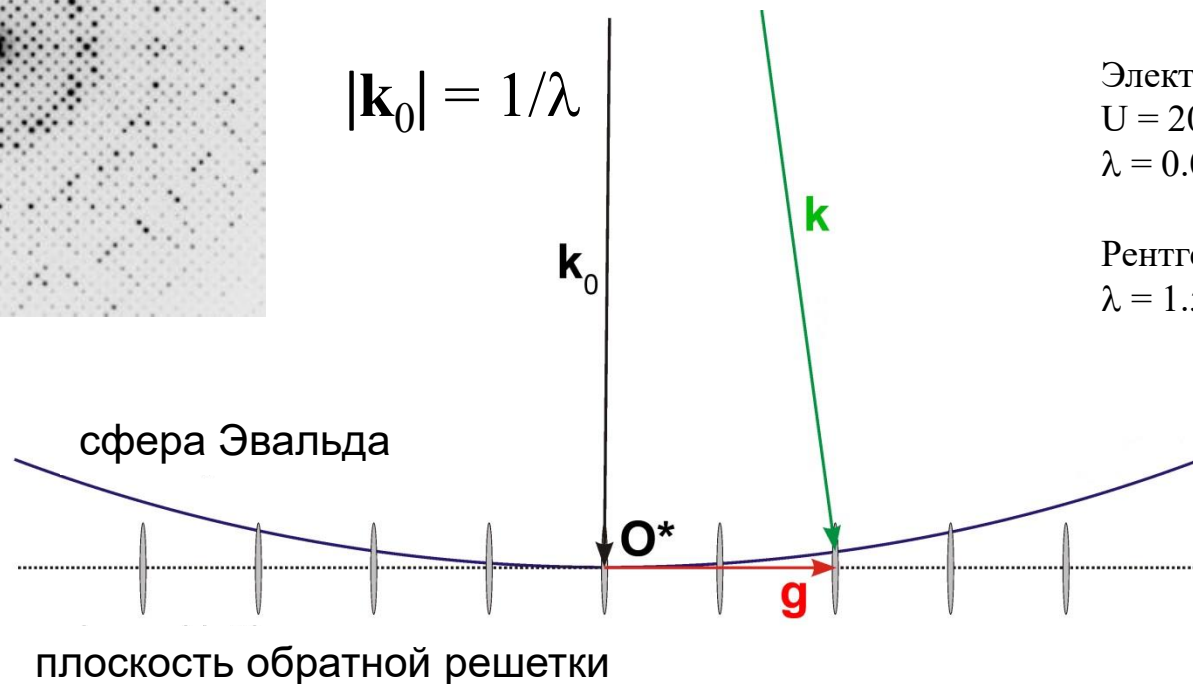
Электронная дифракция



$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} = \frac{12.26}{\sqrt{U}}$$

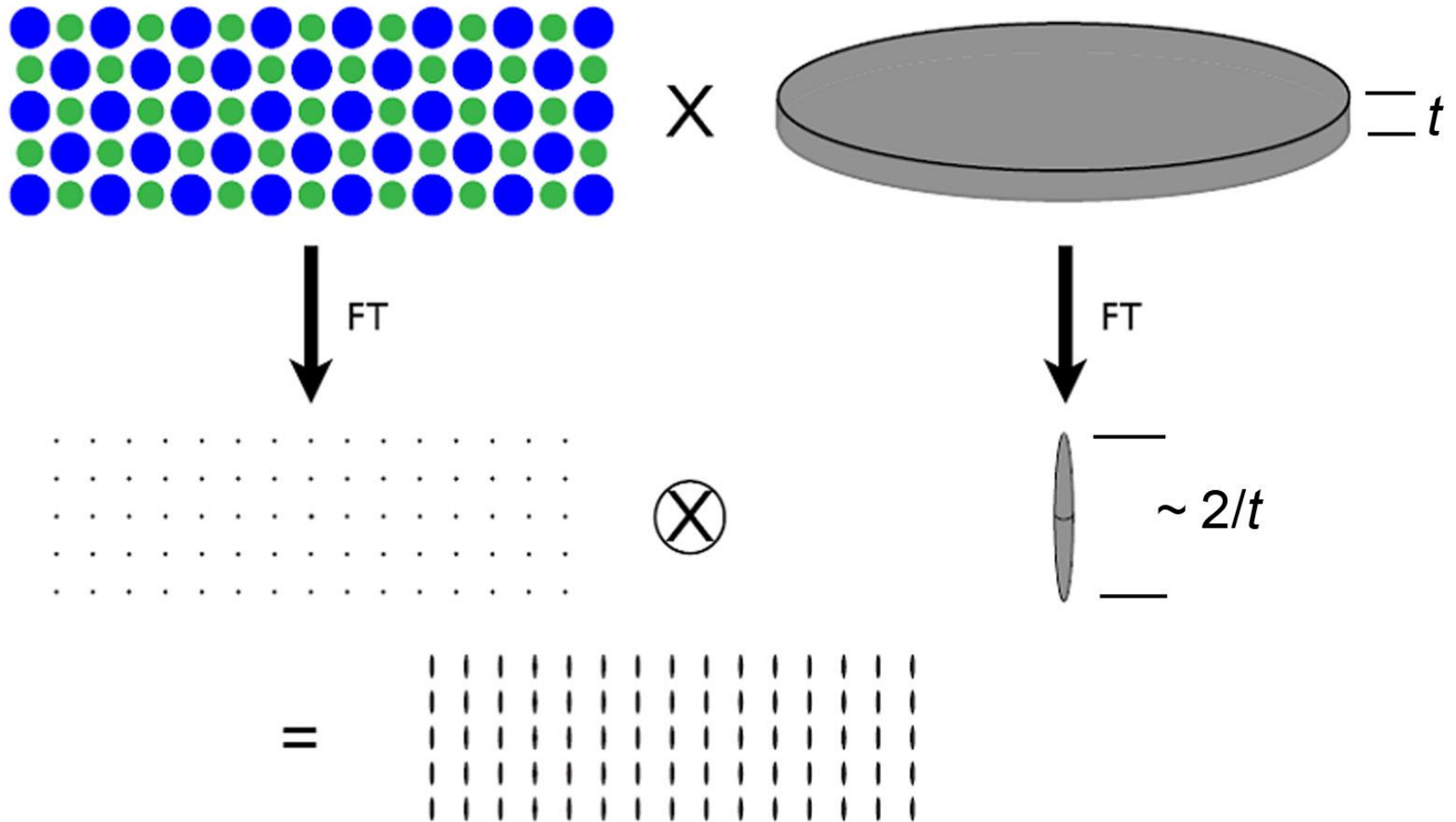
Электроны:
 $U = 200 \text{ кВ}$
 $\lambda = 0.027 \text{ \AA}$

Рентген ($\text{CuK}_{\alpha 1}$)
 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

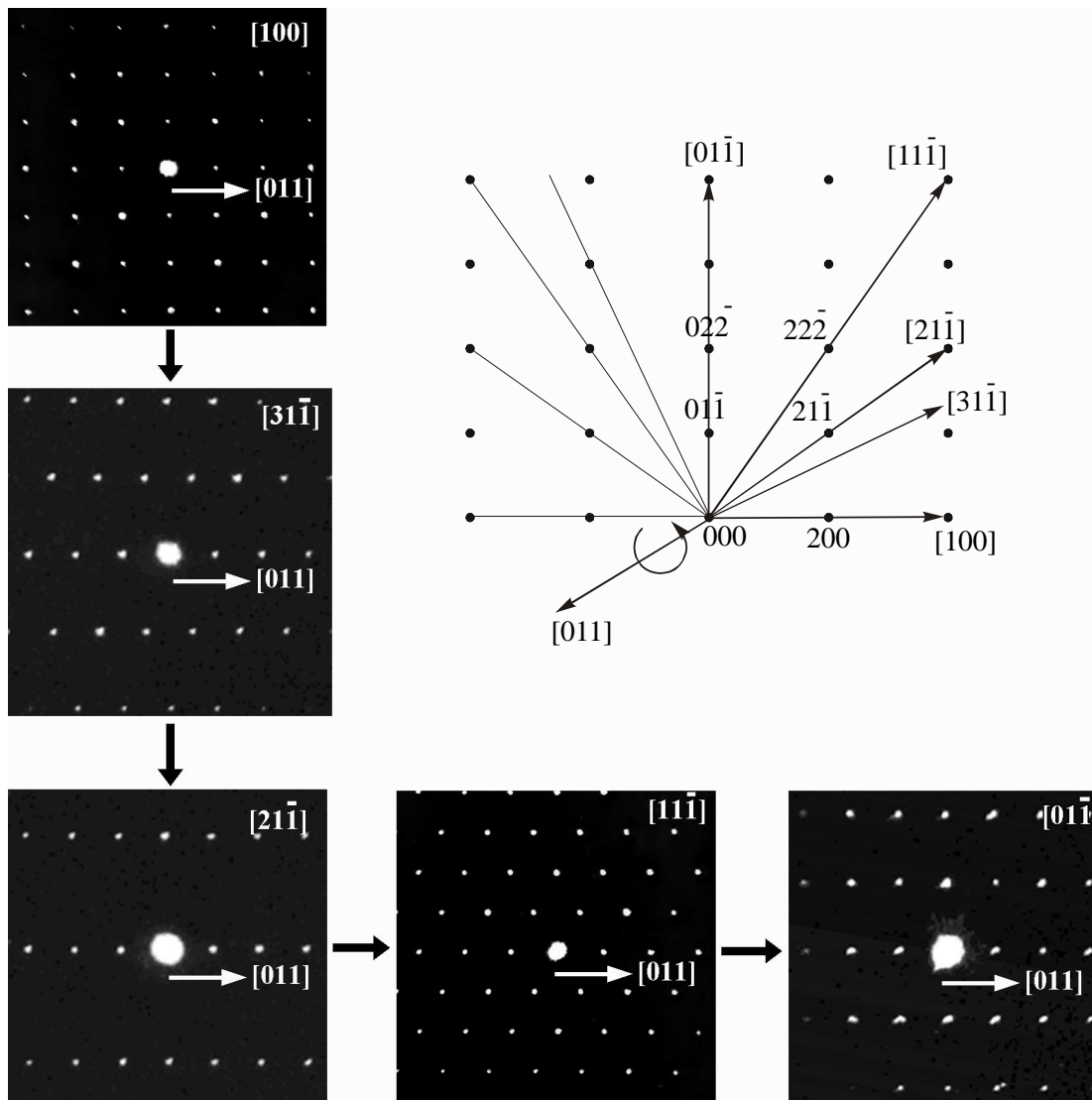


Изображение электронной дифракции – сечение обратной решетки кристалла

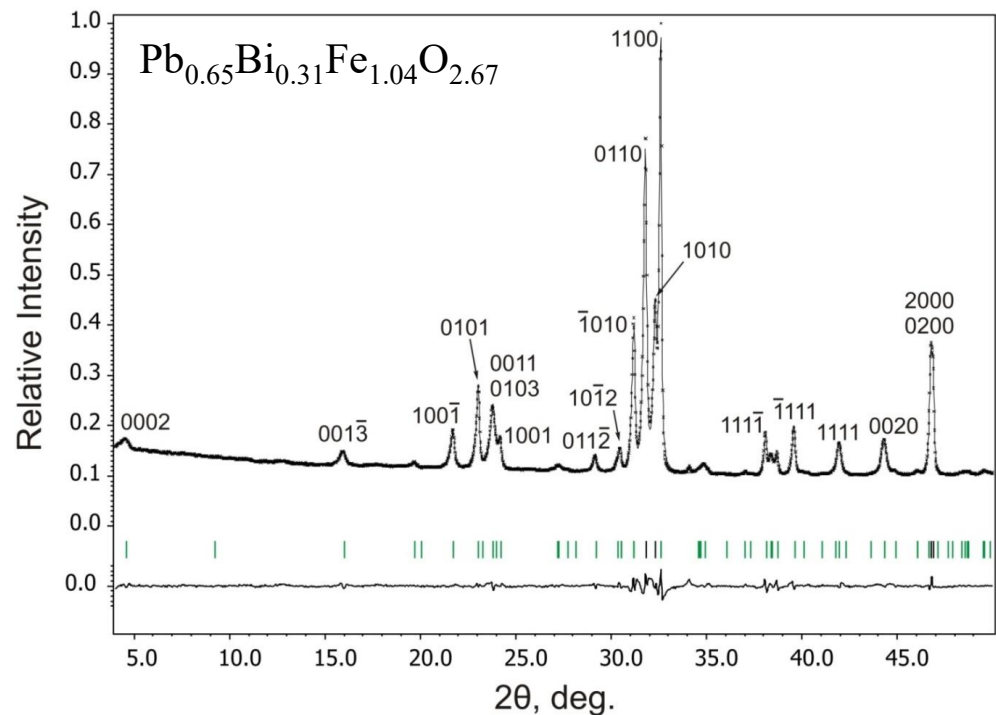
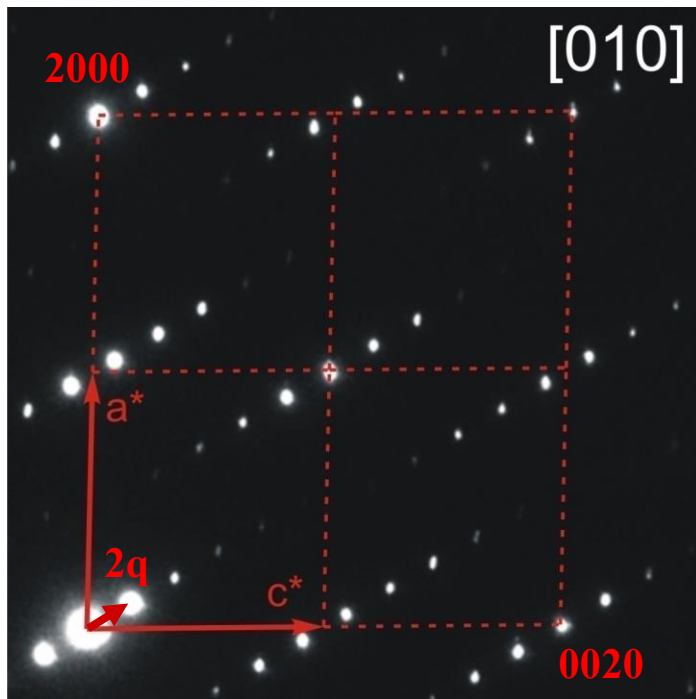
Почему мы видим сечение обратной решетки?



Реконструкция трехмерной обратной решетки



Электронная дифракция и рентгенография порошка



Несоразмерно модулированная структура:

$$a \approx b \approx c \approx 3.9 \text{ \AA}, \beta \neq 90^\circ$$

$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$$

(3+1)-мерная пр. группа:

$$X2/m(\alpha 0 \gamma)$$

$$X = [1/2, 1/2, 1/2, 1/2]$$

Параметры ячейки:

$$a = 3.8899(2) \text{ \AA}$$

$$b = 3.8924(2) \text{ \AA}$$

$$c = 4.0897(2) \text{ \AA}$$

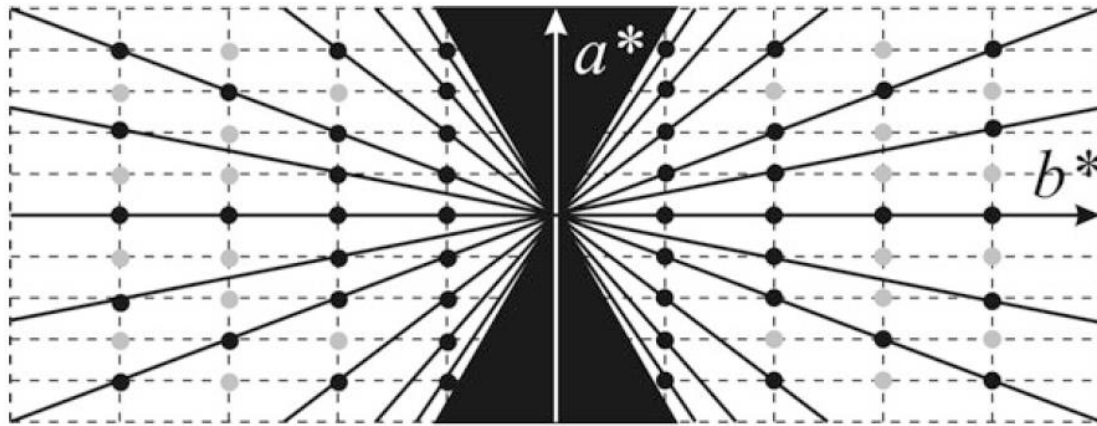
$$\beta = 91.947(3)^\circ$$

$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$$

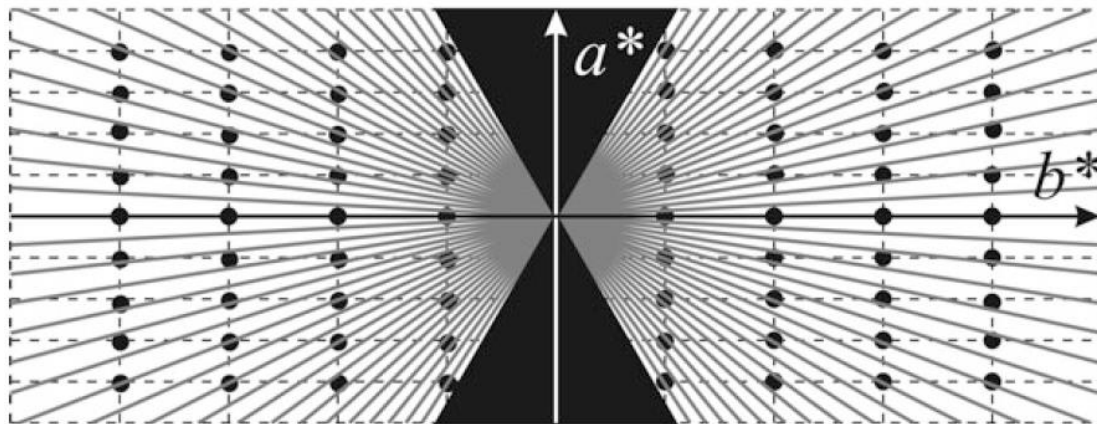
$$\alpha = 0.05011(7)$$

$$\gamma = 0.09188(6)$$

Электронная томография обратного пространства



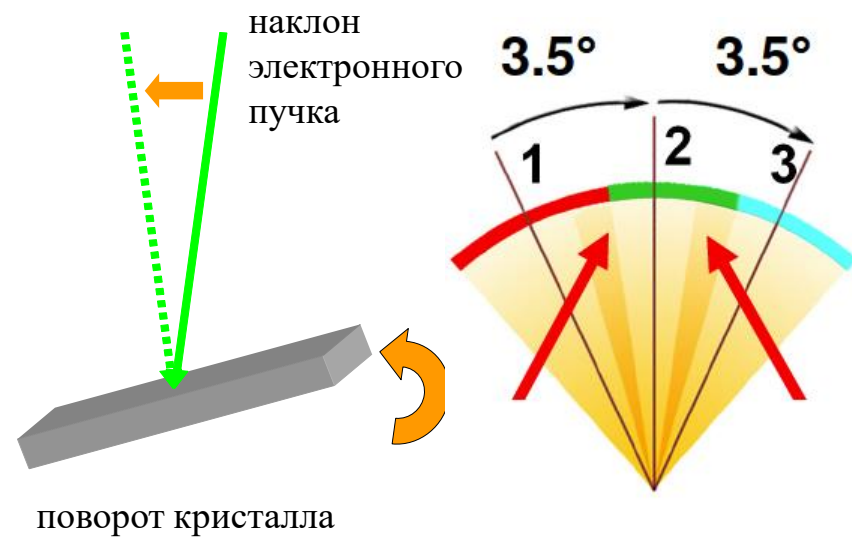
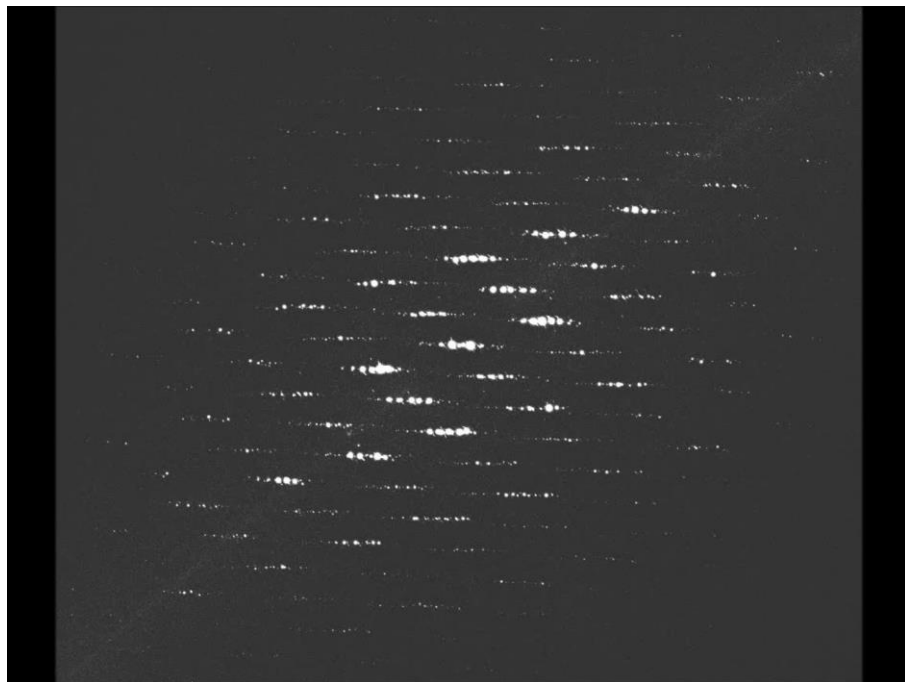
набор сечений обратной
решетки



сканирование обратного
пространства с малым
угловым шагом

from U.Kolb, Automated Electron Diffraction Tomography

Электронная томография обратного пространства



Zhang, Oleynikov, Z. Kristallogr., 2010, 225, 94

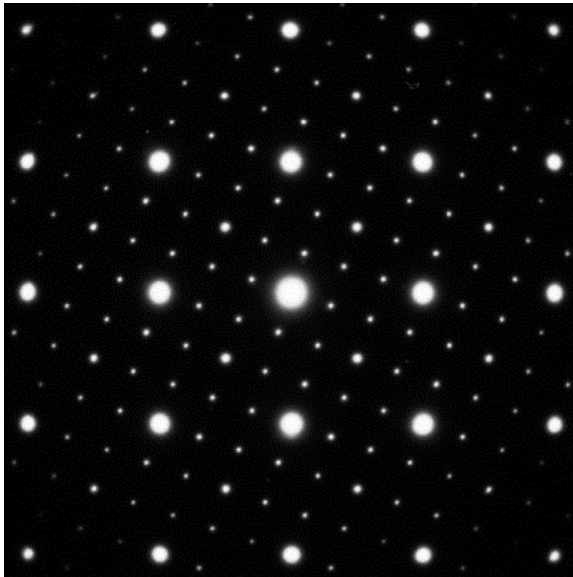
D.Batuk et al., Acta Cryst. (2015). B71, 127

Интенсивности на электронограммах

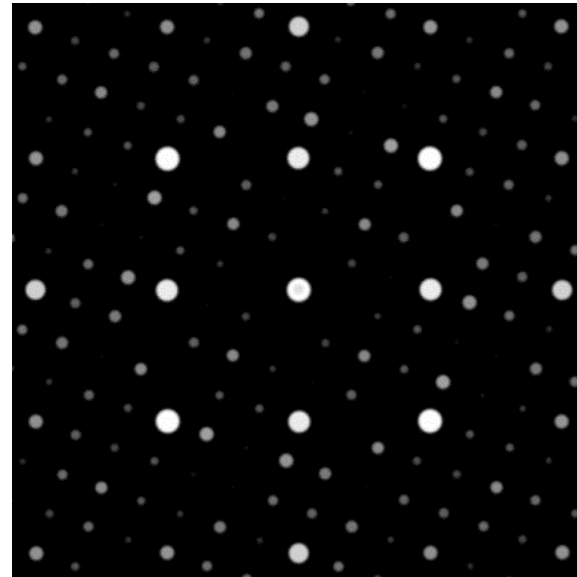
- проблемы с систематическими погасаниями
- интенсивности бесполезны для структурных расчетов

динамическая дифракция

Кинематическое приближение справедливо для слабо рассеивающих кристаллов до толщин $t < 100\text{\AA}$ и для кристаллов с тяжелыми атомами до $t < 10\text{\AA}$

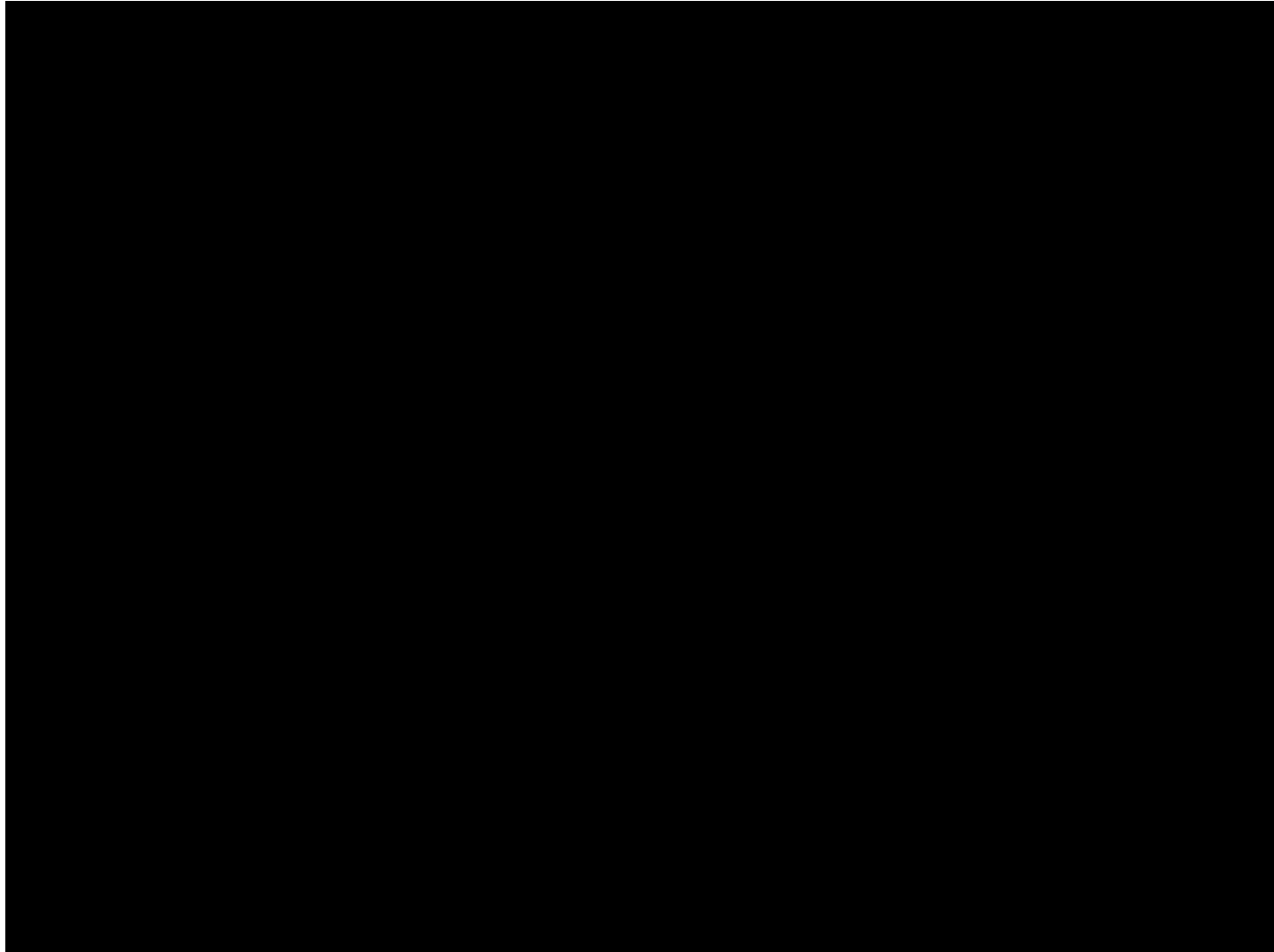


экспериментальная дифракция

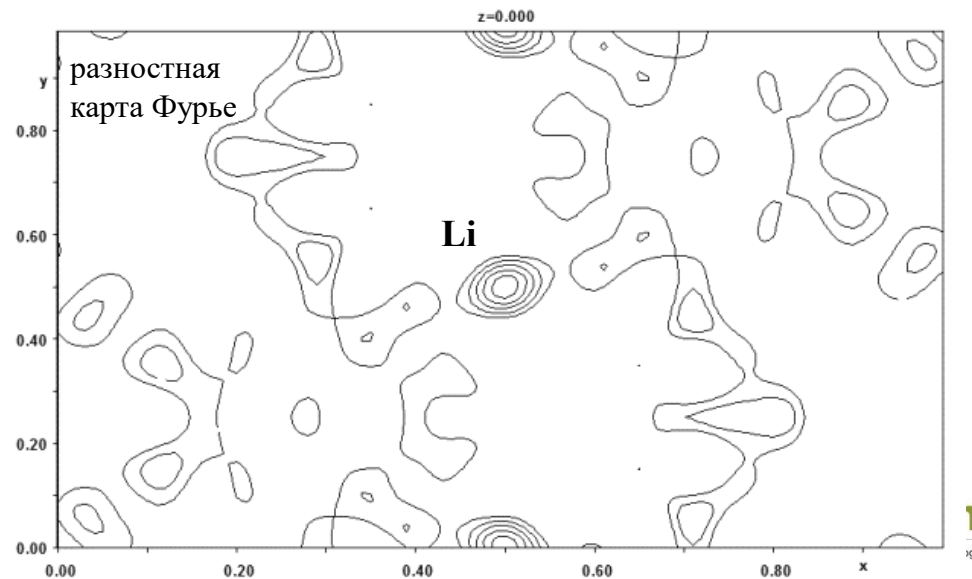
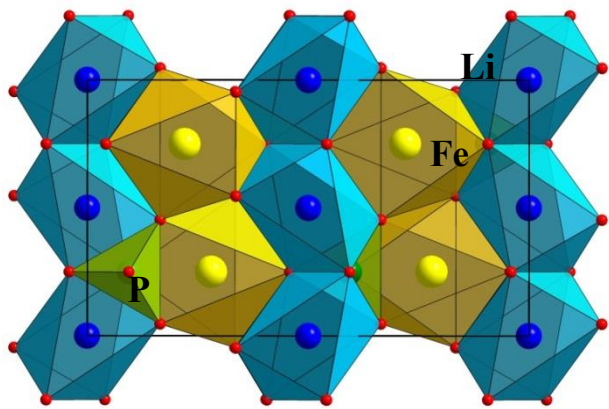
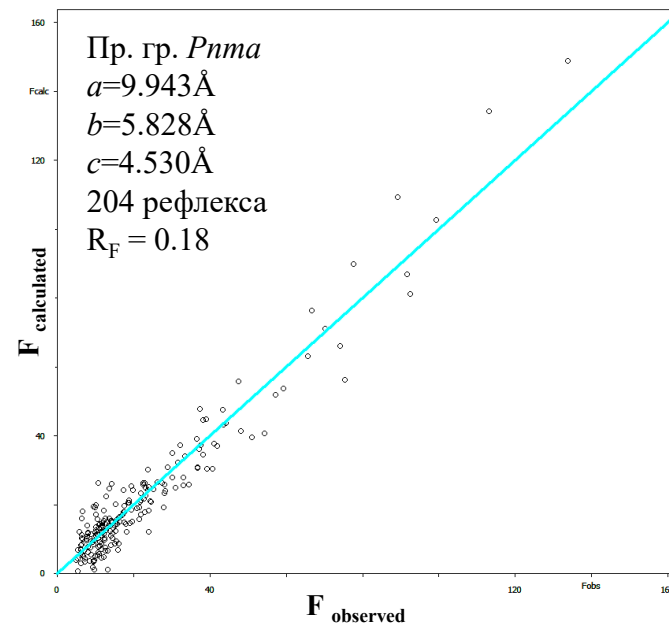
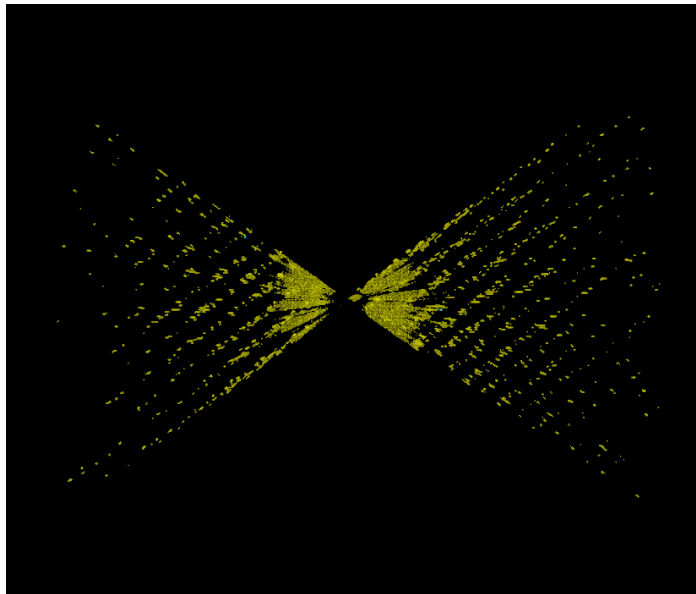


кинематический расчет

Электронная томография обратного пространства



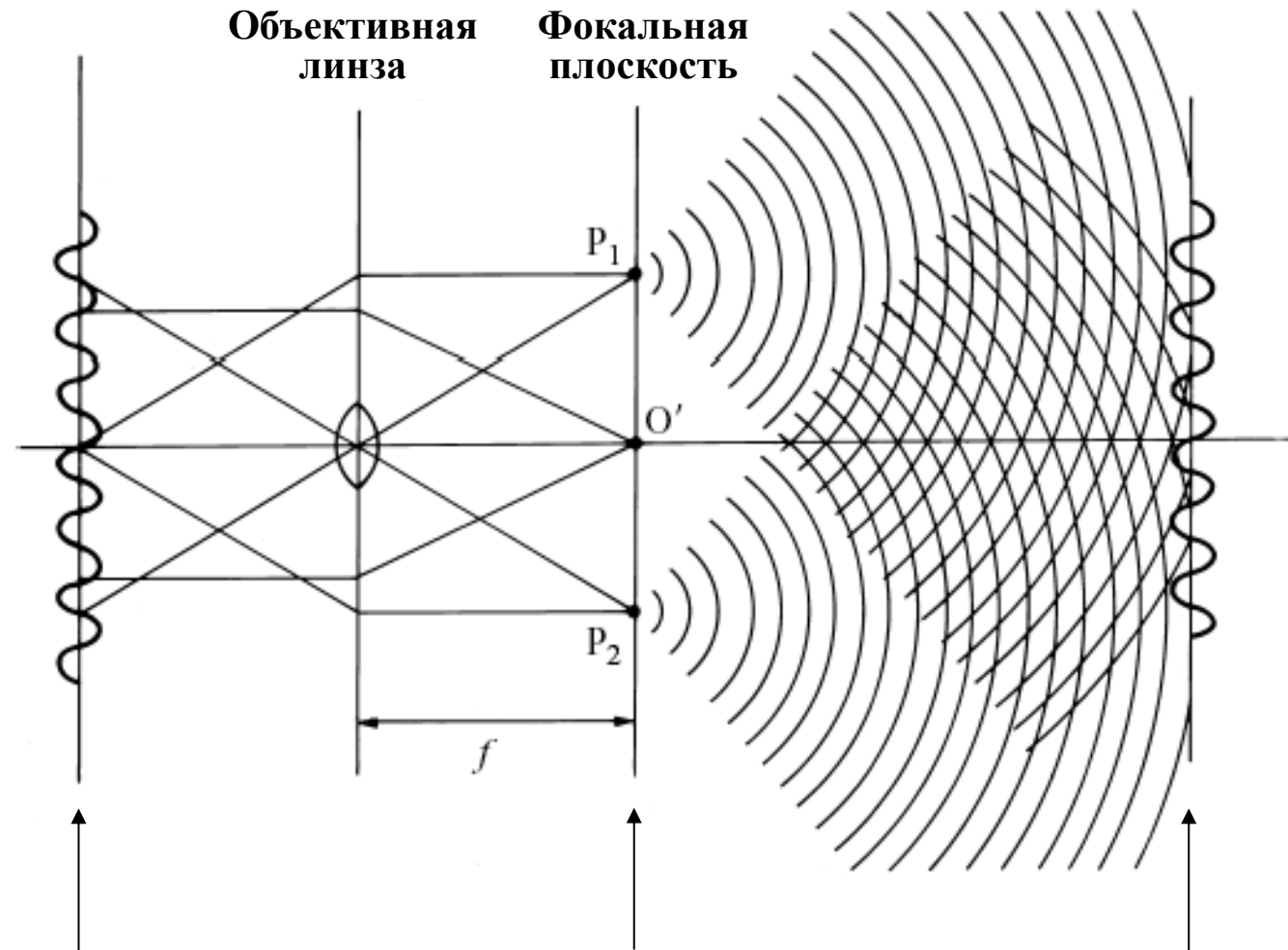
Электронная томография обратного пространства



Электронная томография обратного пространства

	Порошковая РД			Электронная томография			
Атом	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	BVS
Li	0	0	0	0	0	0	0.94(1)
Fe	0.2823(3)	1/4	0.974(1)	0.2809(6)	1/4	0.972(2)	2.00(4)
P	0.0966(6)	1/4	0.422(1)	0.094(1)	1/4	0.408(3)	5.6(2)
O1	0.092(1)	1/4	0.747(3)	0.094(2)	1/4	0.726(5)	2.0(1)
O2	0.455(2)	1/4	0.203(2)	0.458(1)	1/4	0.187(5)	2.21(8)
O3	0.164(1)	0.051(2)	0.285(2)	0.165(1)	0.047(2)	0.296(4)	2.15(5)

Электронная микроскопия высокого разрешения



Проекция
потенциала

$$\varphi(\mathbf{r})$$

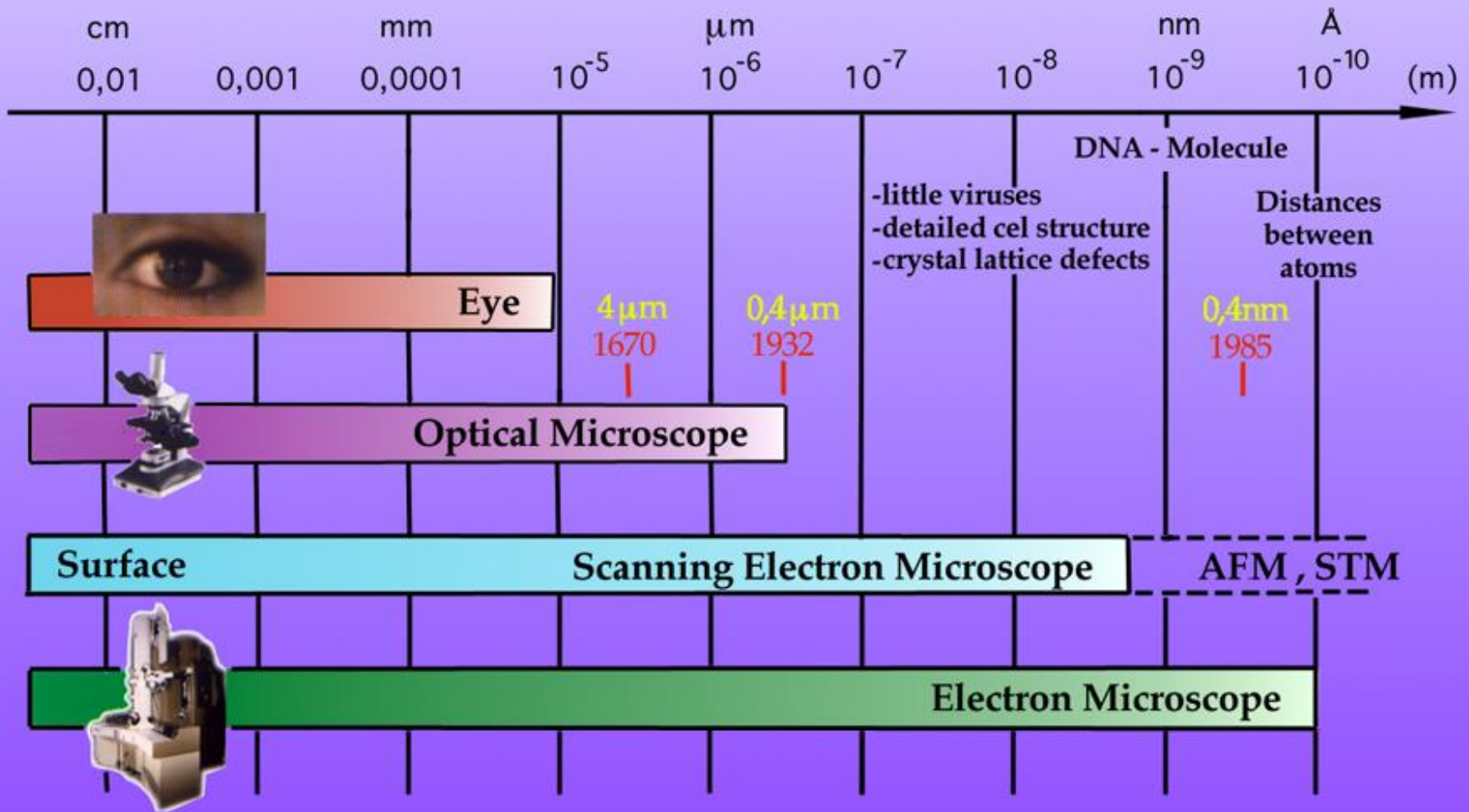
Электронная
дифракция

$$F(\mathbf{g}) = \mathfrak{F}[\varphi(\mathbf{r})]$$

Изображение

$$\psi(\mathbf{r}) = \mathfrak{F}^{-1}[F(\mathbf{g})]$$

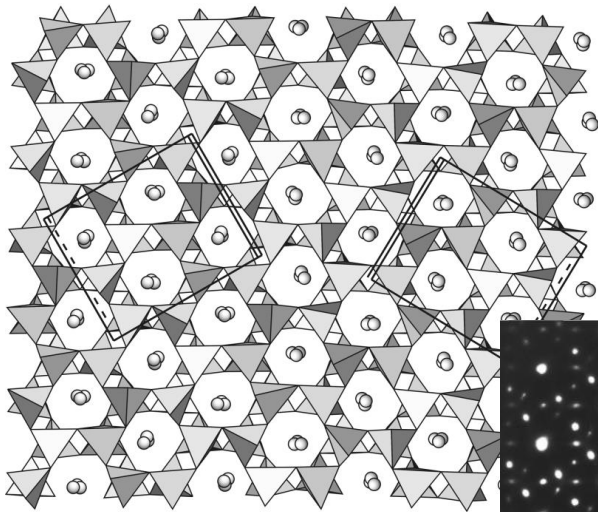
DIMENSIONS RULER



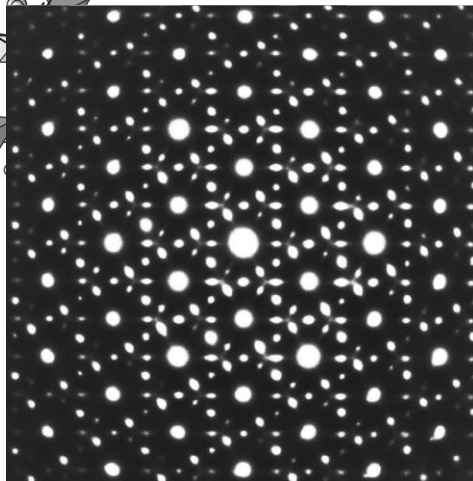
RESOLVING POWER OF THE INSTRUMENTS

$$r_{\min} = 0.9 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} : U = 200 \text{ kB}, \lambda = 0.0025 \text{ HM}, C_s = 1.0 \text{ MM} \Rightarrow r_{\min} = 0.3 \text{ HM}$$

Электронная микроскопия высокого разрешения

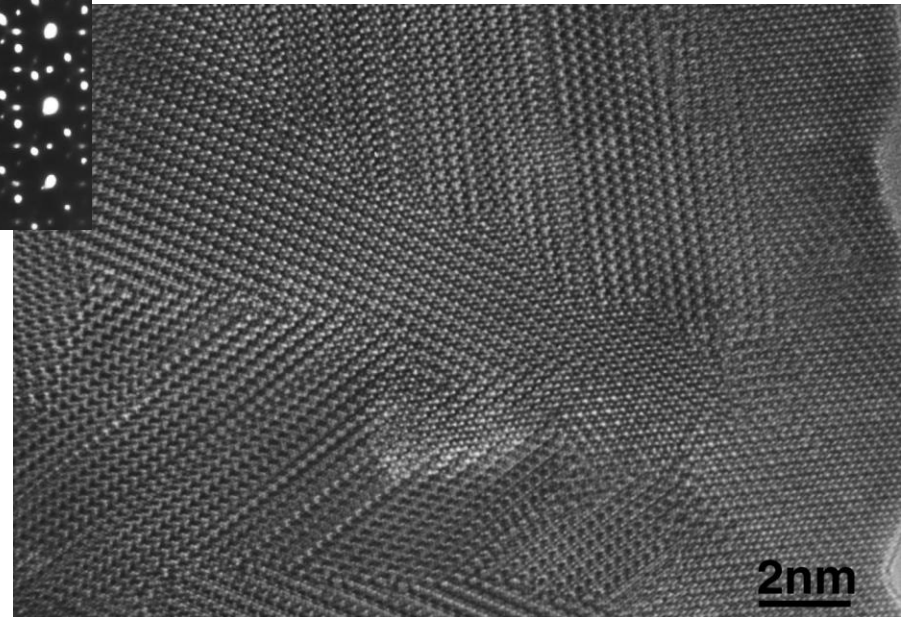


Проекция рассеивающего потенциала



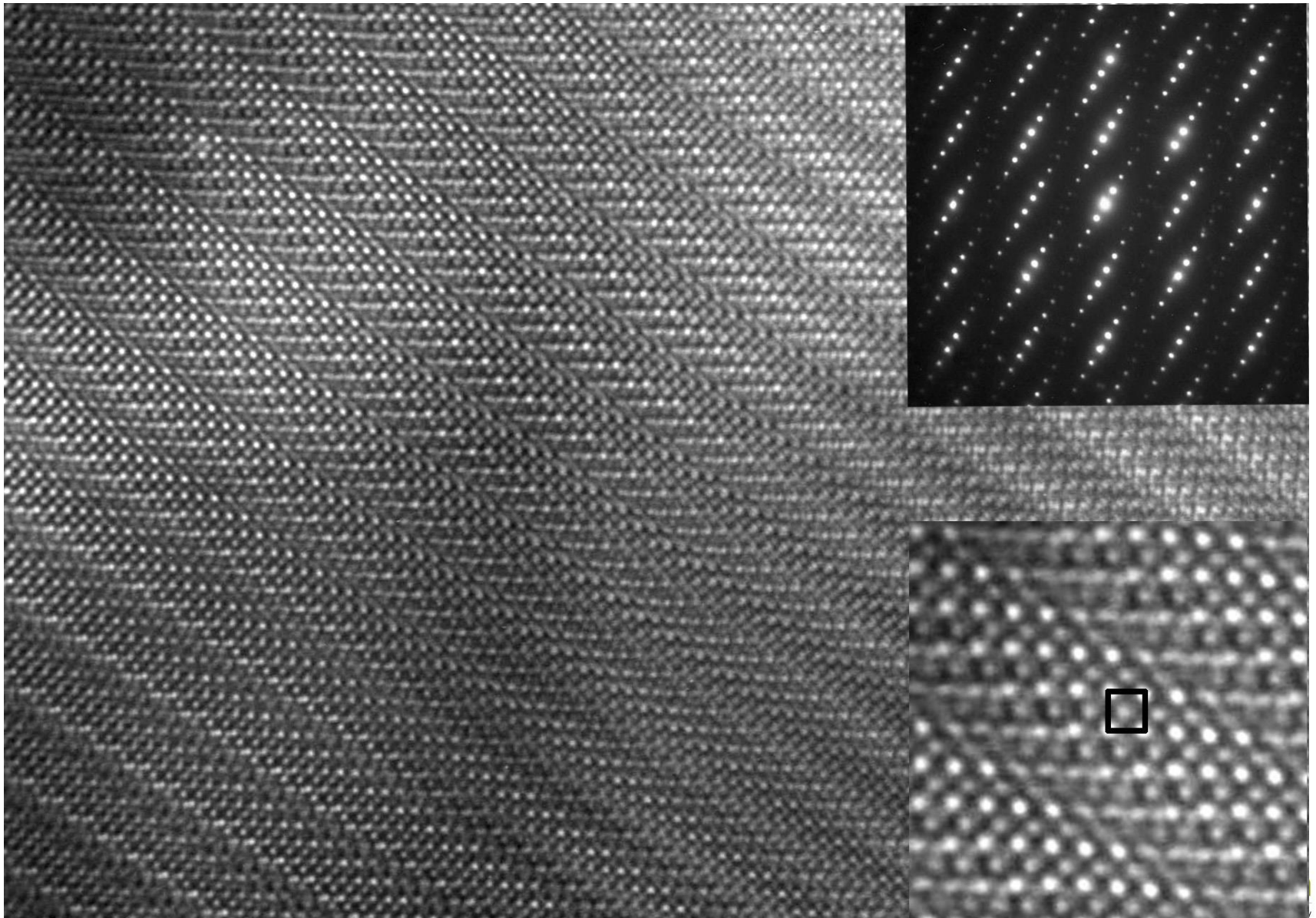
Электронная дифракция

Изображение высокого разрешения

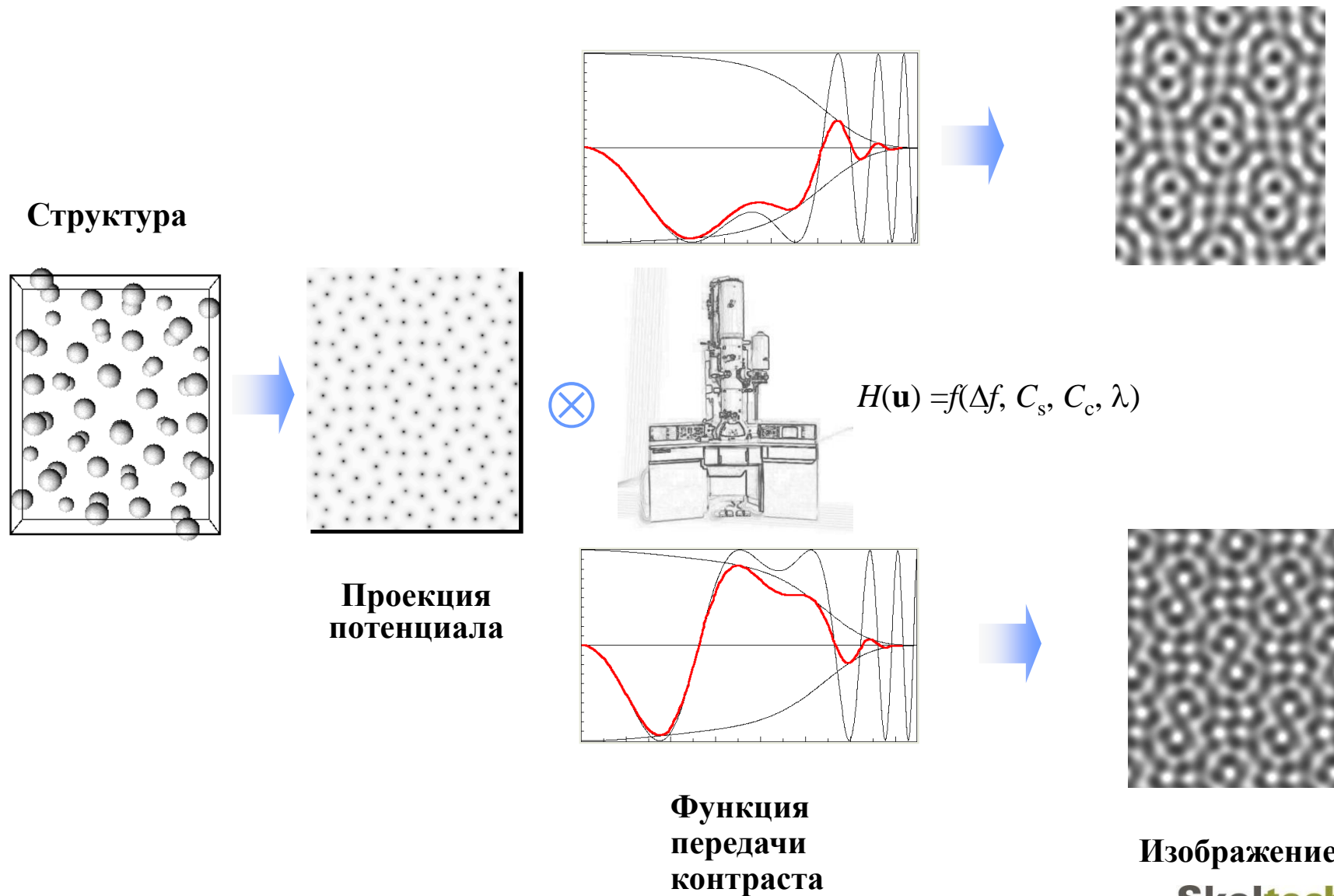


2nm

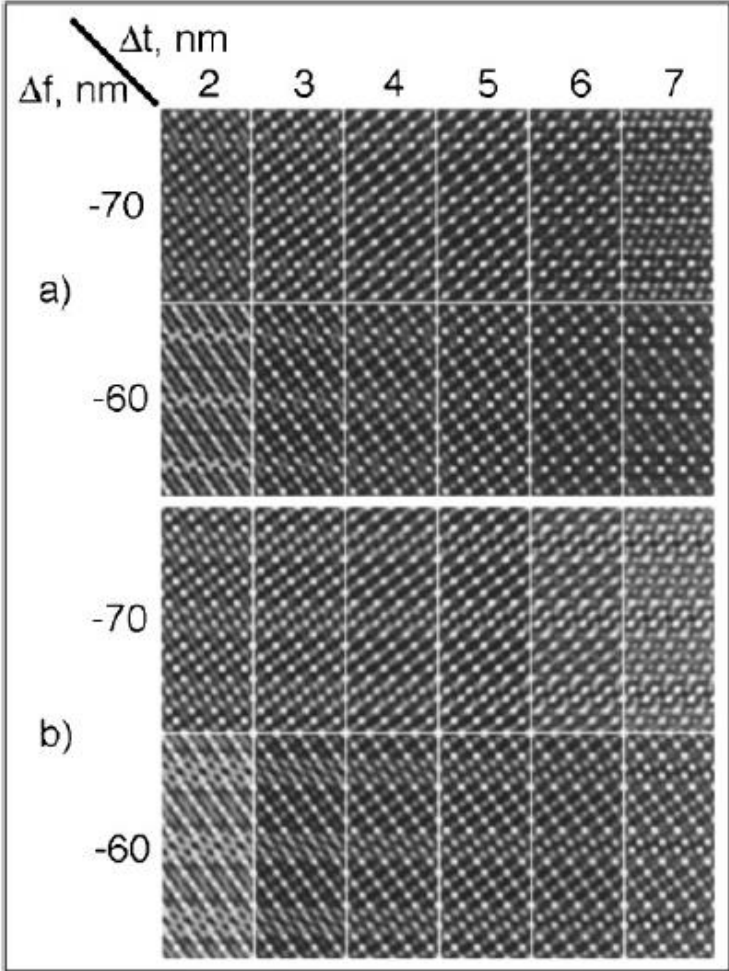
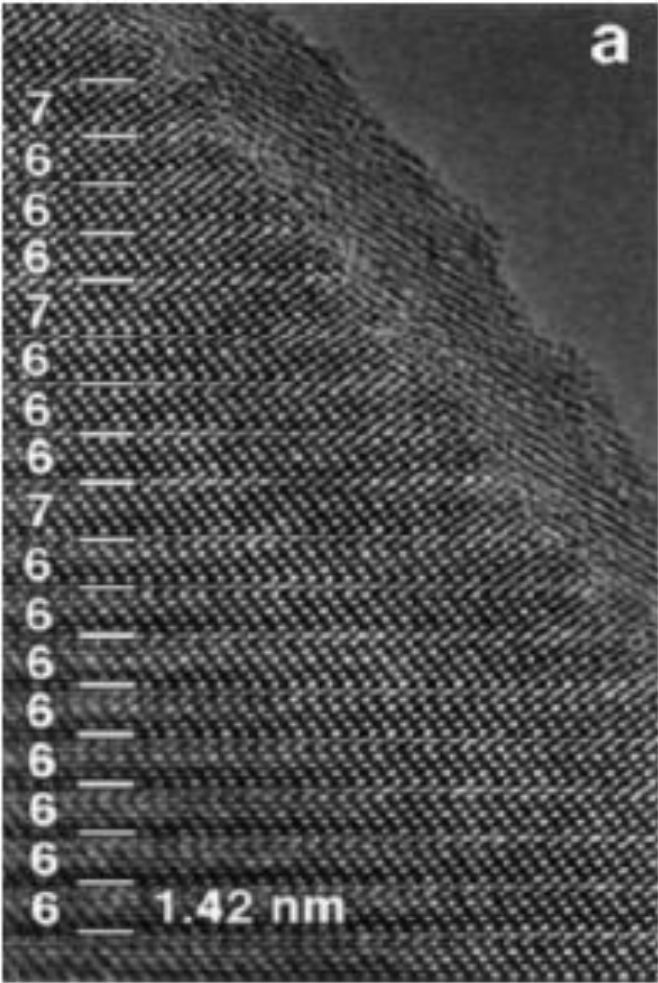
Электронная микроскопия высокого разрешения



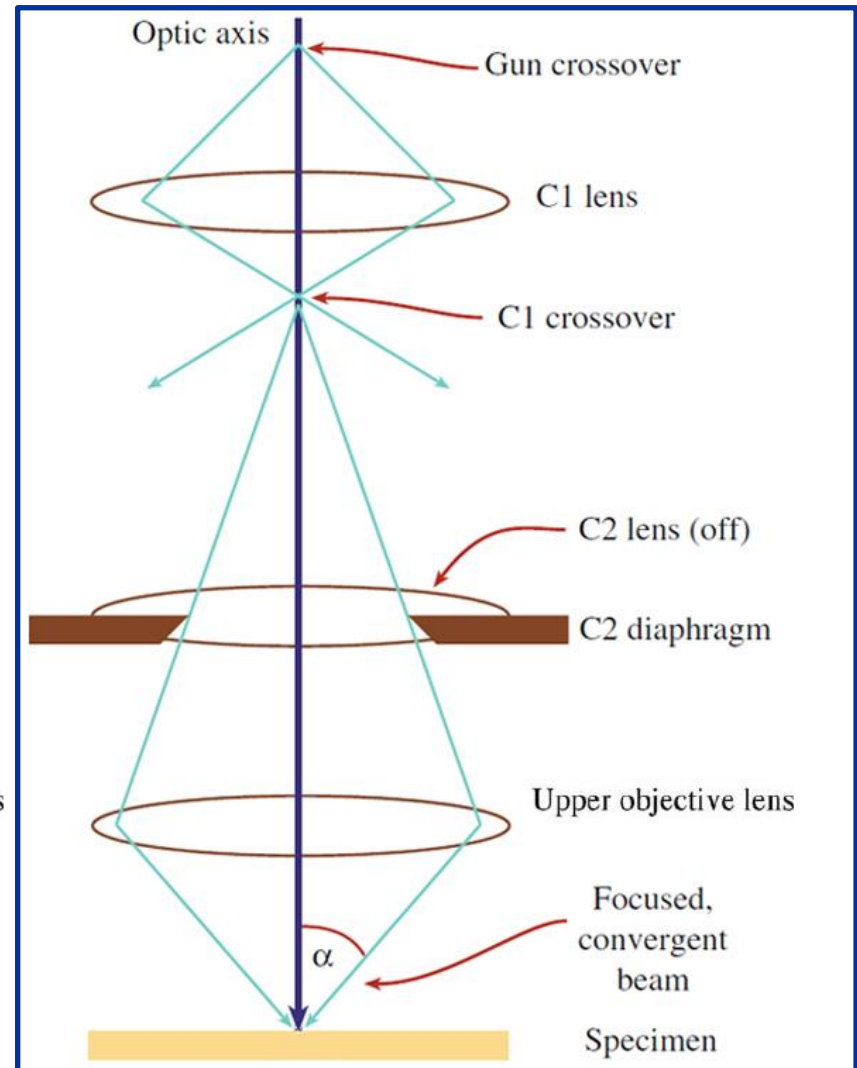
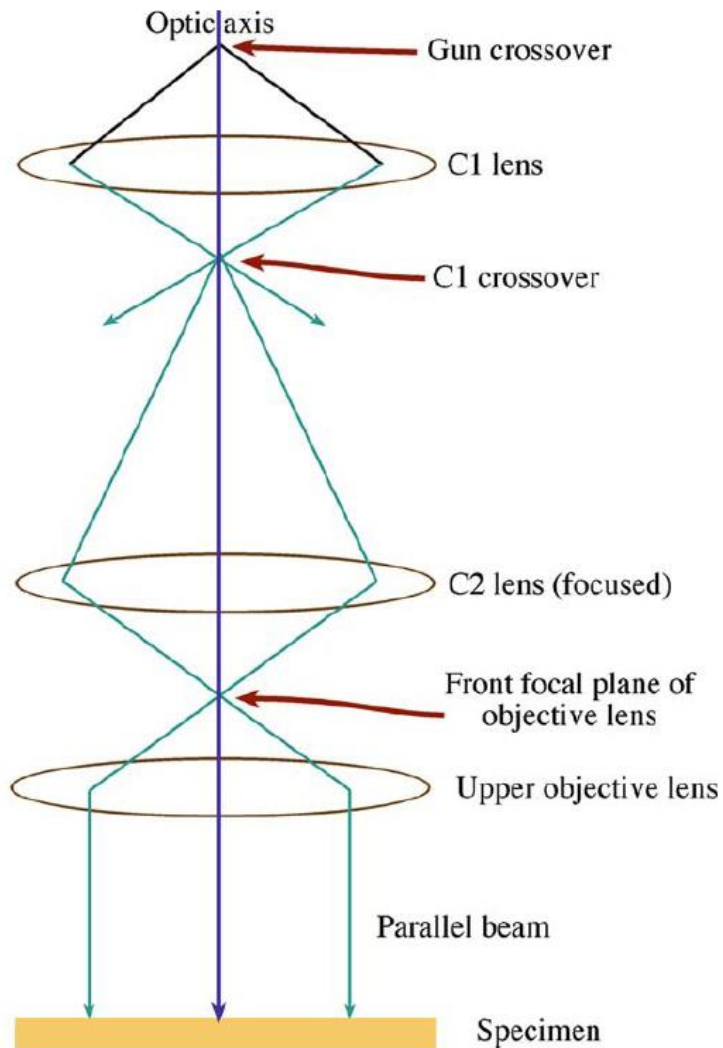
Электронная микроскопия высокого разрешения



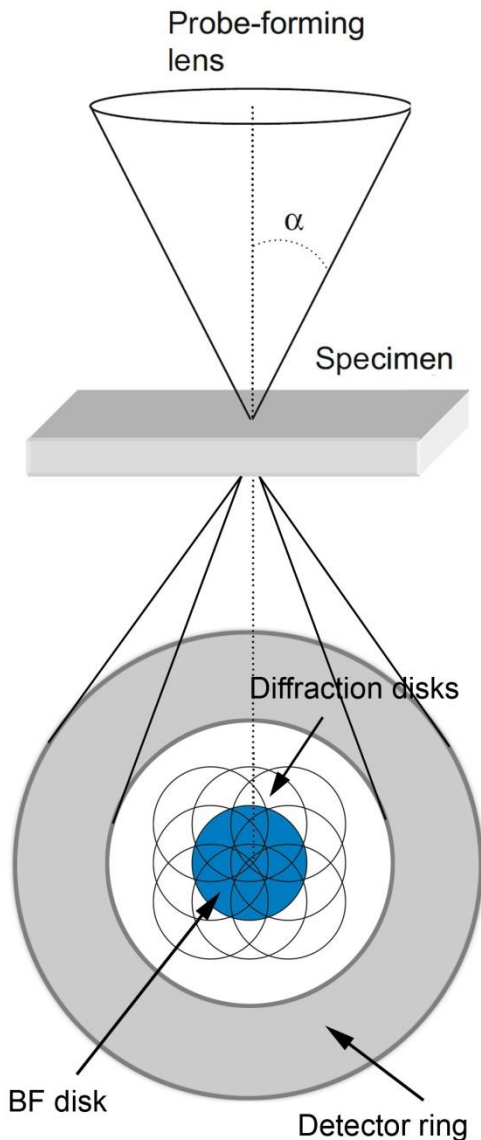
Электронная микроскопия высокого разрешения



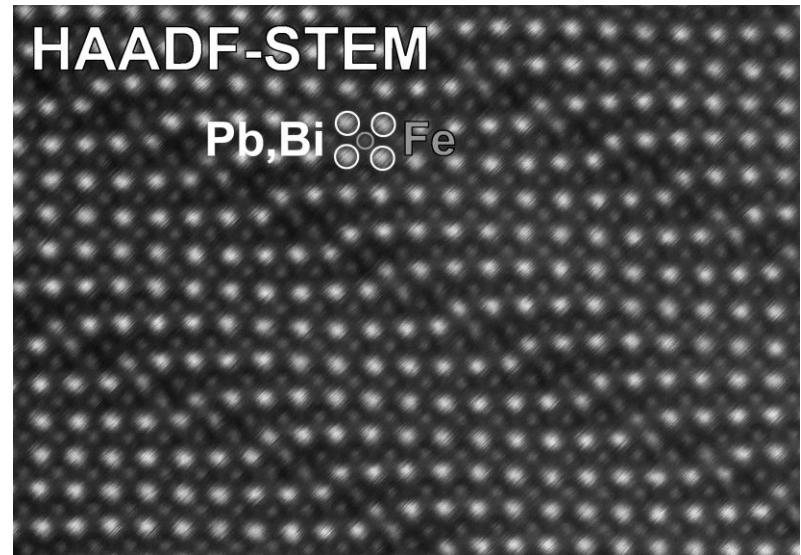
Параллельный и сходящийся электронный пучок



Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия



$$I_{\text{atom}} = \beta Z^{-1-2}$$



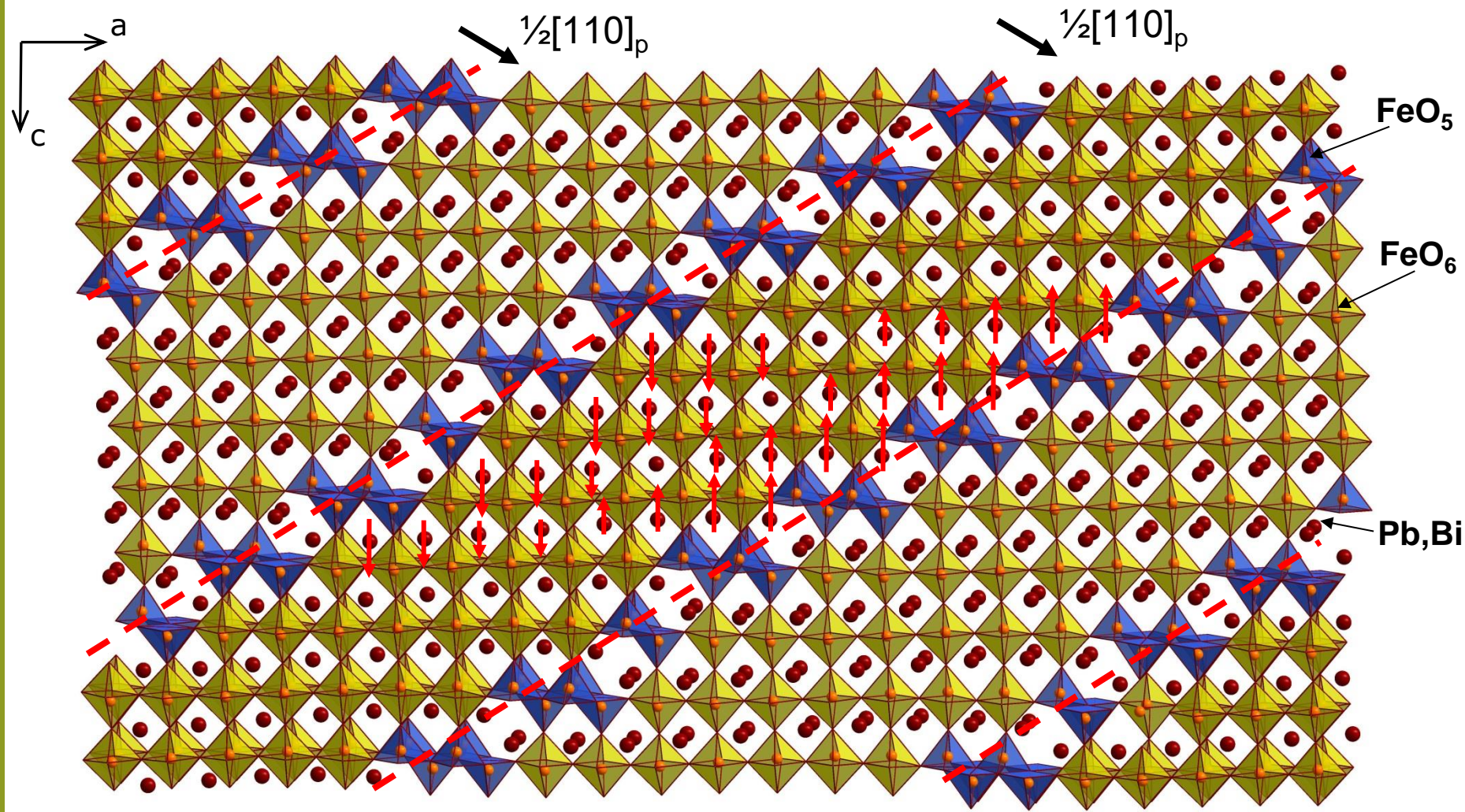
HAADF-STEM – high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy

Контраст на изображении HAADF-STEM:

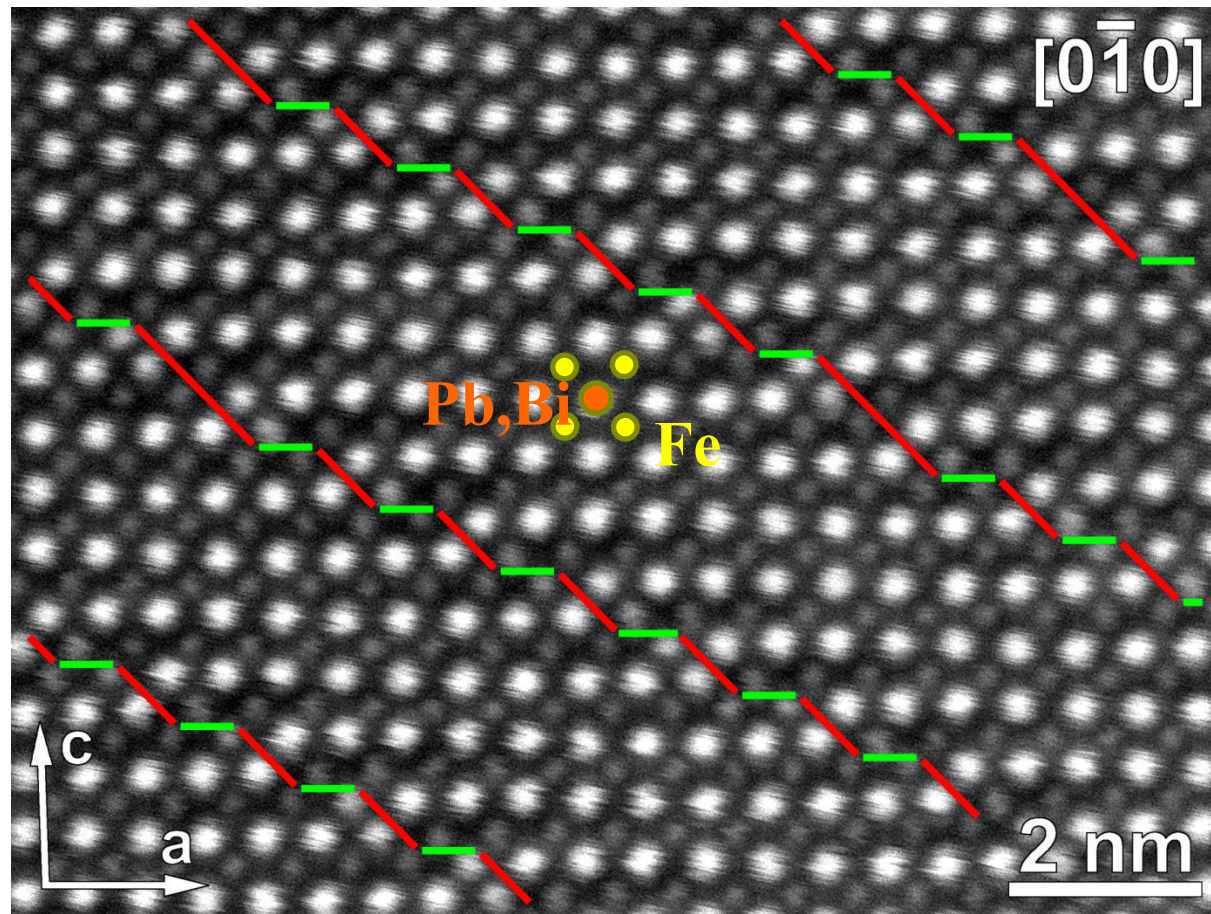
- сильно зависит от среднего атомного номера в атомной колонке;
- мало зависит от динамических эффектов;
- мало зависит от дефокуса;
- мало зависит от толщины образца

Пространственное разрешение ограничено размером электронного зонда

Перовскит $\text{Bi}_{0.31}\text{Pb}_{0.65}\text{Fe}_{1.04}\text{O}_{2.67}$



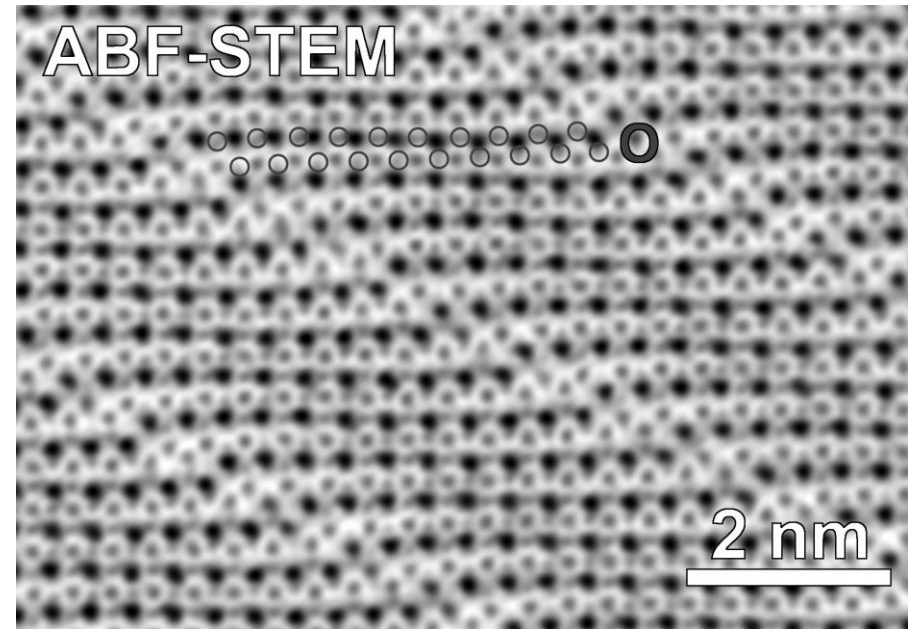
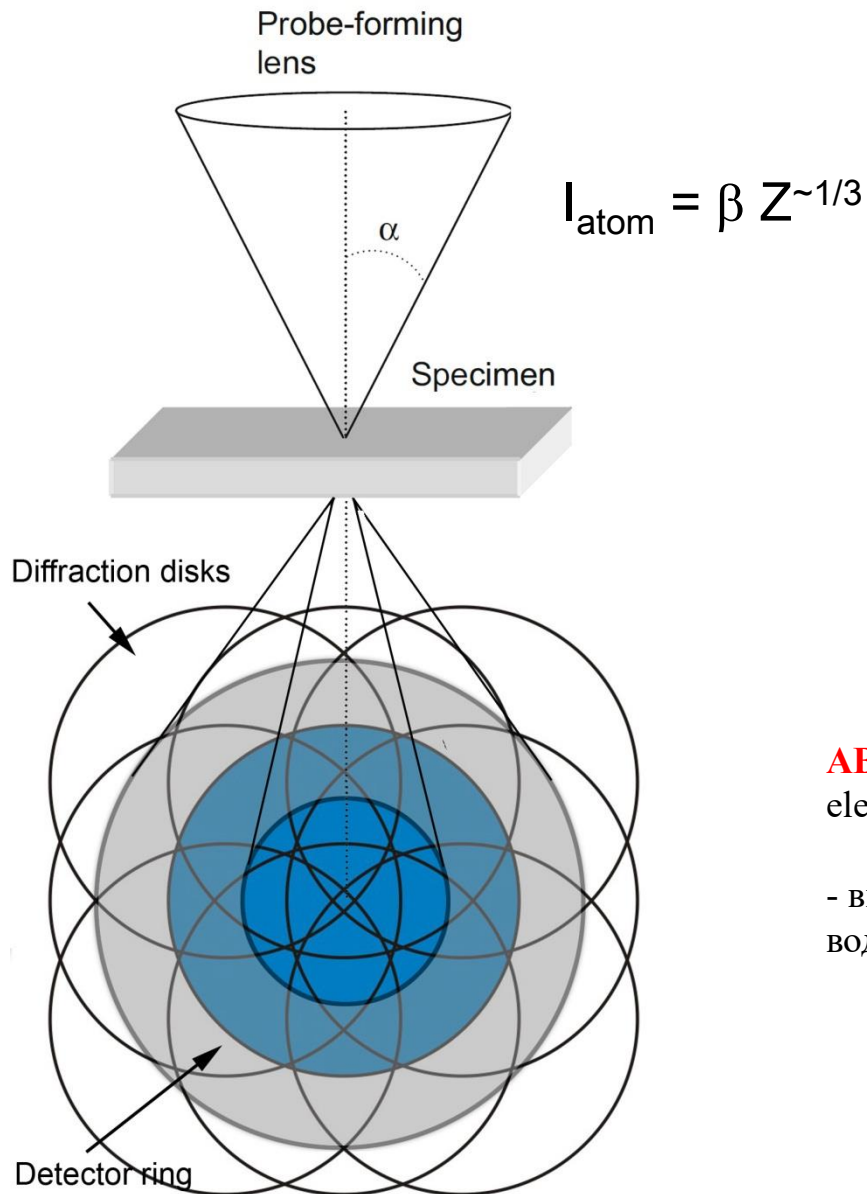
Перовскит $\text{Bi}_{0.31}\text{Pb}_{0.65}\text{Fe}_{1.04}\text{O}_{2.67}$



— (001)_p фрагменты

— (101)_p фрагменты плоскости $(h0l)_p : [l-h] \times (001)_p + h \times (101)_p$

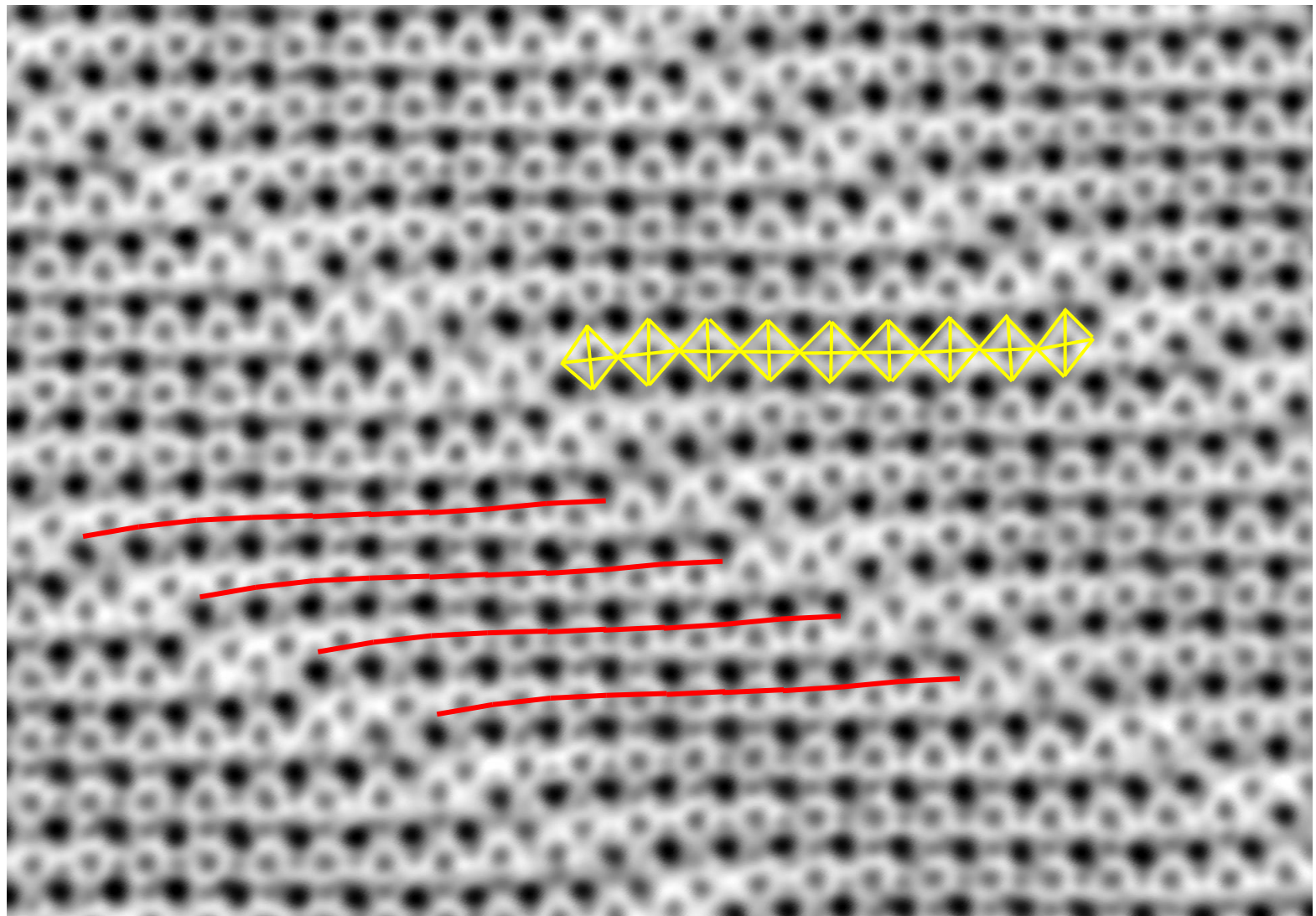
Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия



ABF-STEM – annular bright field scanning transmission electron microscopy

- визуализация легких элементов (лития, кислорода, водорода)

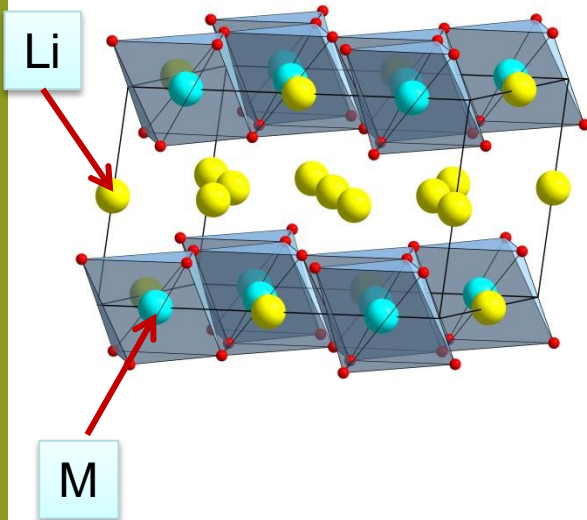
Перовскит $\text{Bi}_{0.31}\text{Pb}_{0.65}\text{Fe}_{1.04}\text{O}_{2.67}$



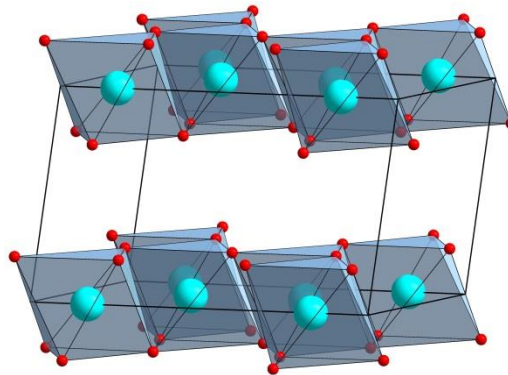
Слоистые катоды Li-ионных аккумуляторов

- мигрирует ли М катион в другие позиции?
- в какие позиции?
- обратима ли эта миграция?
- что происходит с кислородной подрешеткой?

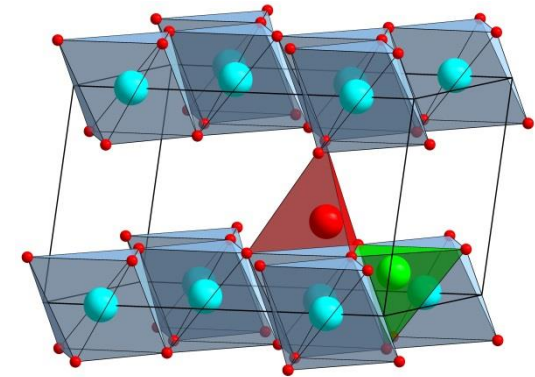
Исходный Li_2MO_3
М – 3d, 4d переходный металл



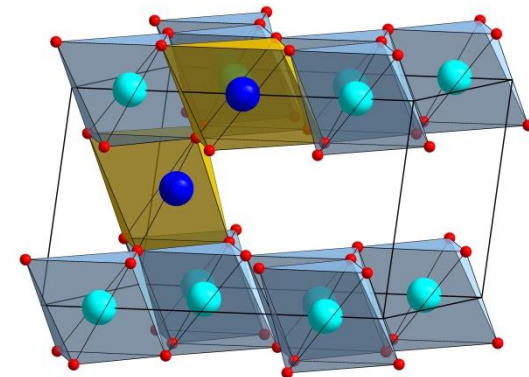
Гипотетическая полностью
делитирированная структура



Миграция катионов М в
октаэдрические пустоты

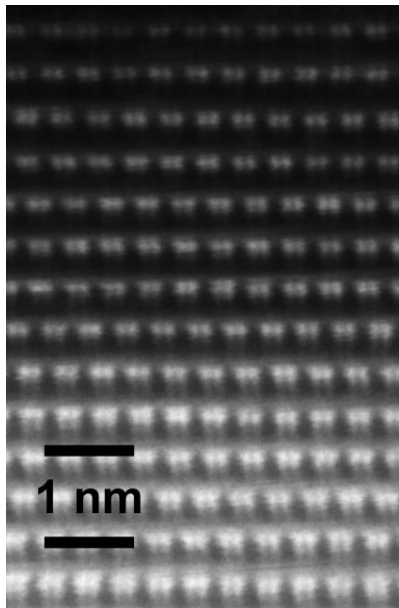


Миграция катионов М в
тетраэдрические пустоты

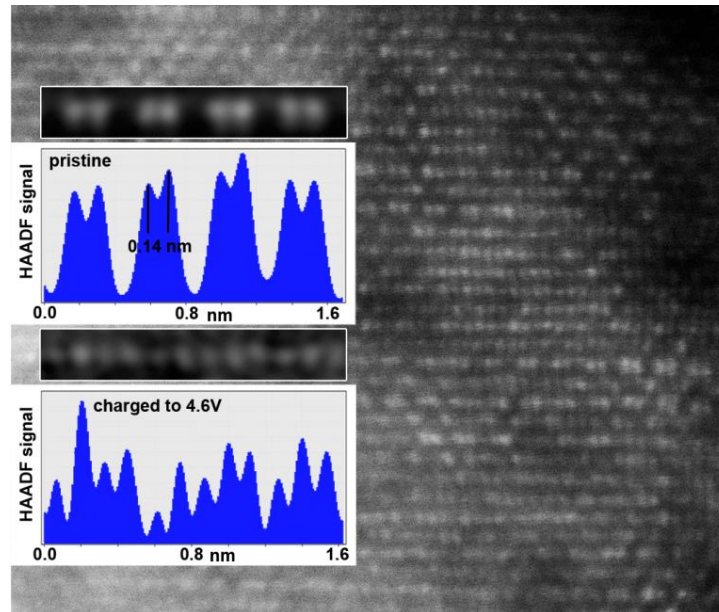


Слоистые катоды Li-ионных аккумуляторов

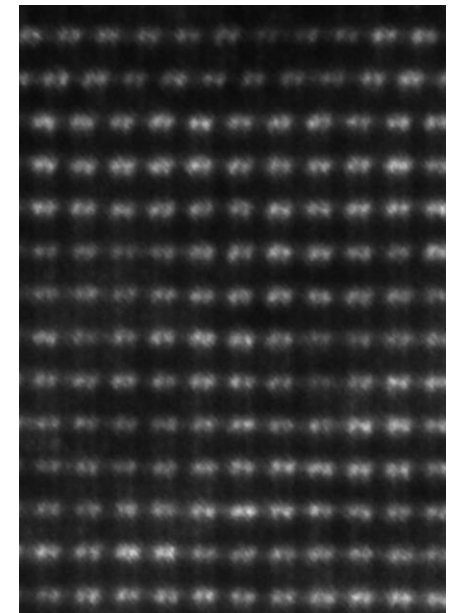
Исходный



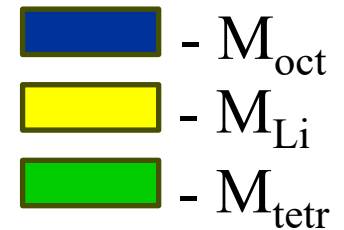
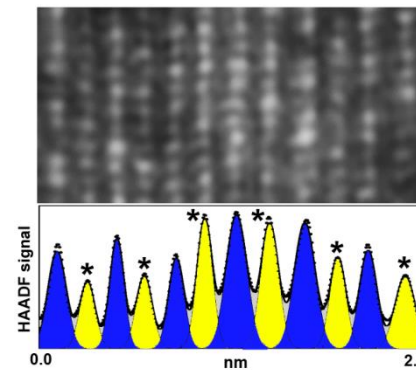
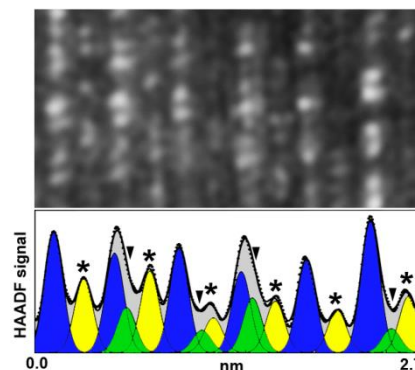
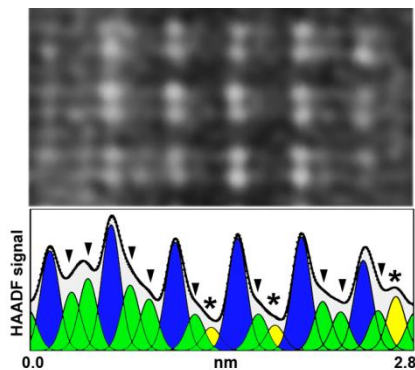
Заряженный до 4.6В



Разряженный до 2В

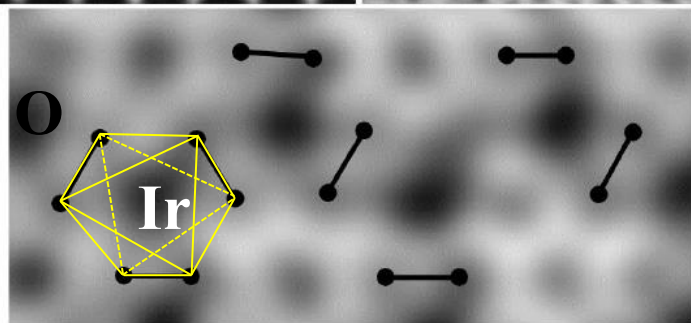
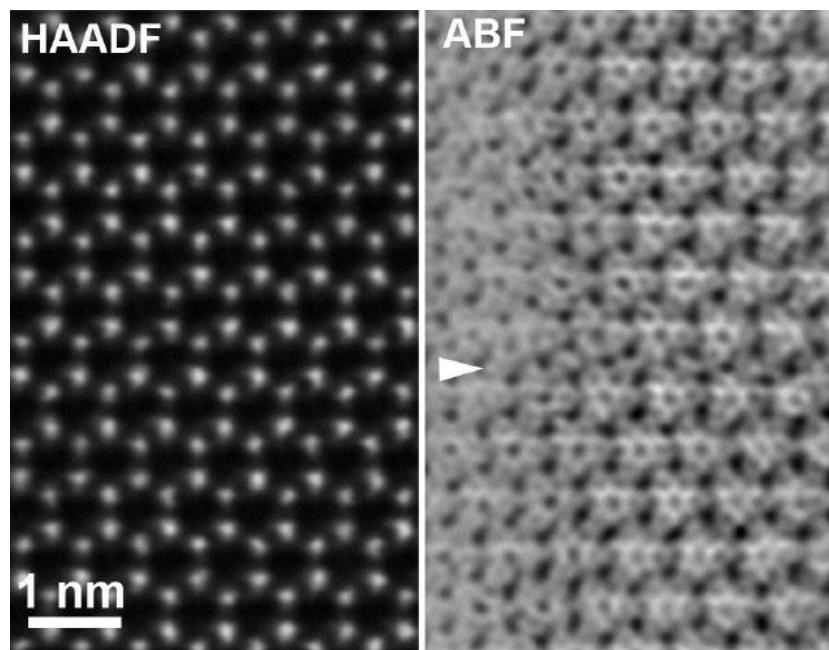


Структурно-неоднородное заряженное состояние



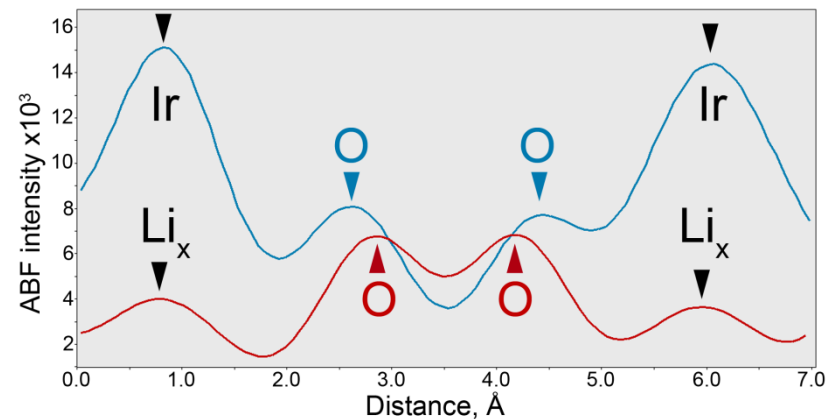
M.Sathiya et al, *Nature Mater.*,
14, 230 2015

Образование “пероксо” групп в заряженных катодах



STEM для $\text{Li}_{0.5}\text{IrO}_3$ (4.5 В)

$\text{Li}_2\text{IrO}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.5}\text{IrO}_3$: окисление $\text{Ir}^{4+} \rightarrow \text{Ir}^{5+}$ и $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{n-}$ ($n < 4$), сокращение расстояний O-O

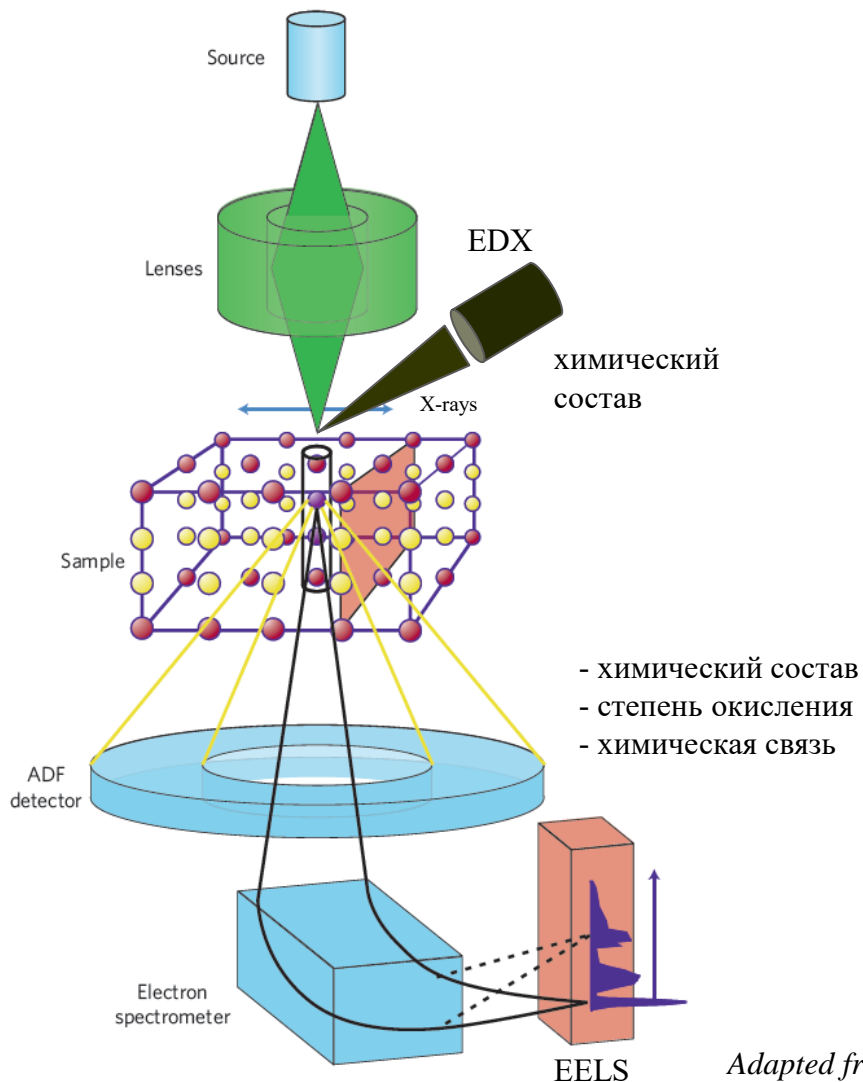


Проекция расстояний O-O из ABF-STEM:
короткое: 1.56(1)Å длинное: 1.83(1)Å

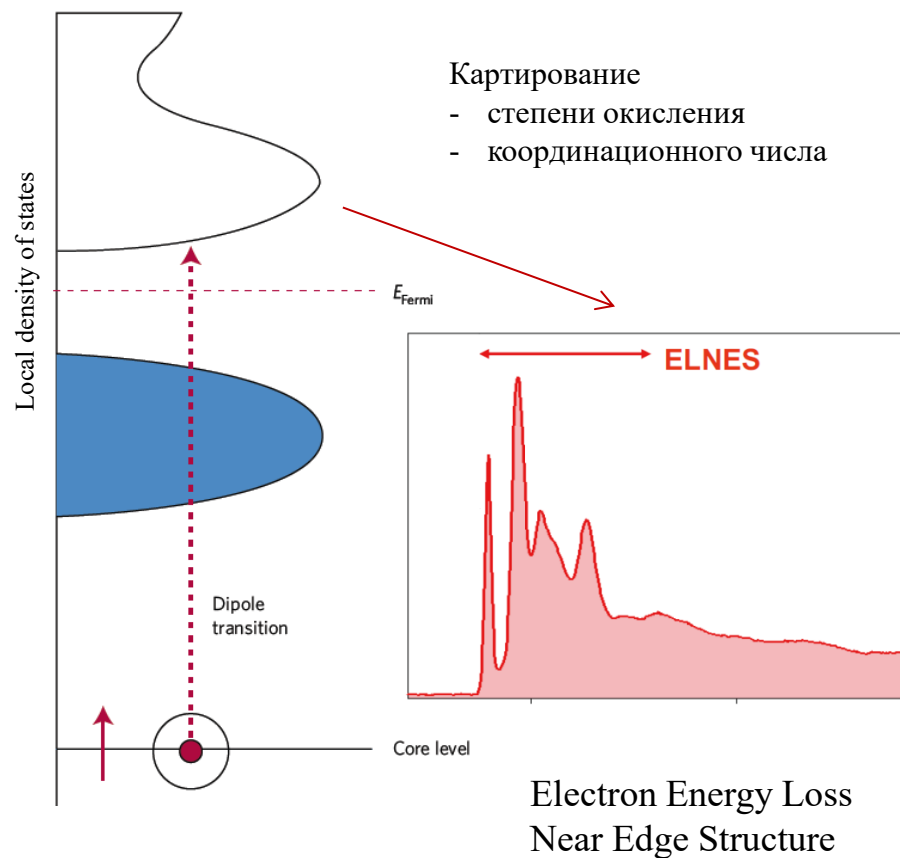
Проекция расстояний O-O из DFT ($\text{Li}_{0.5}\text{IrO}_3$):
короткое: 1.48Å длинное: 1.85Å

E. McCalla et al., Science, 350, 1516 (2015)

Хим. состав и хим. связь с атомным разрешением

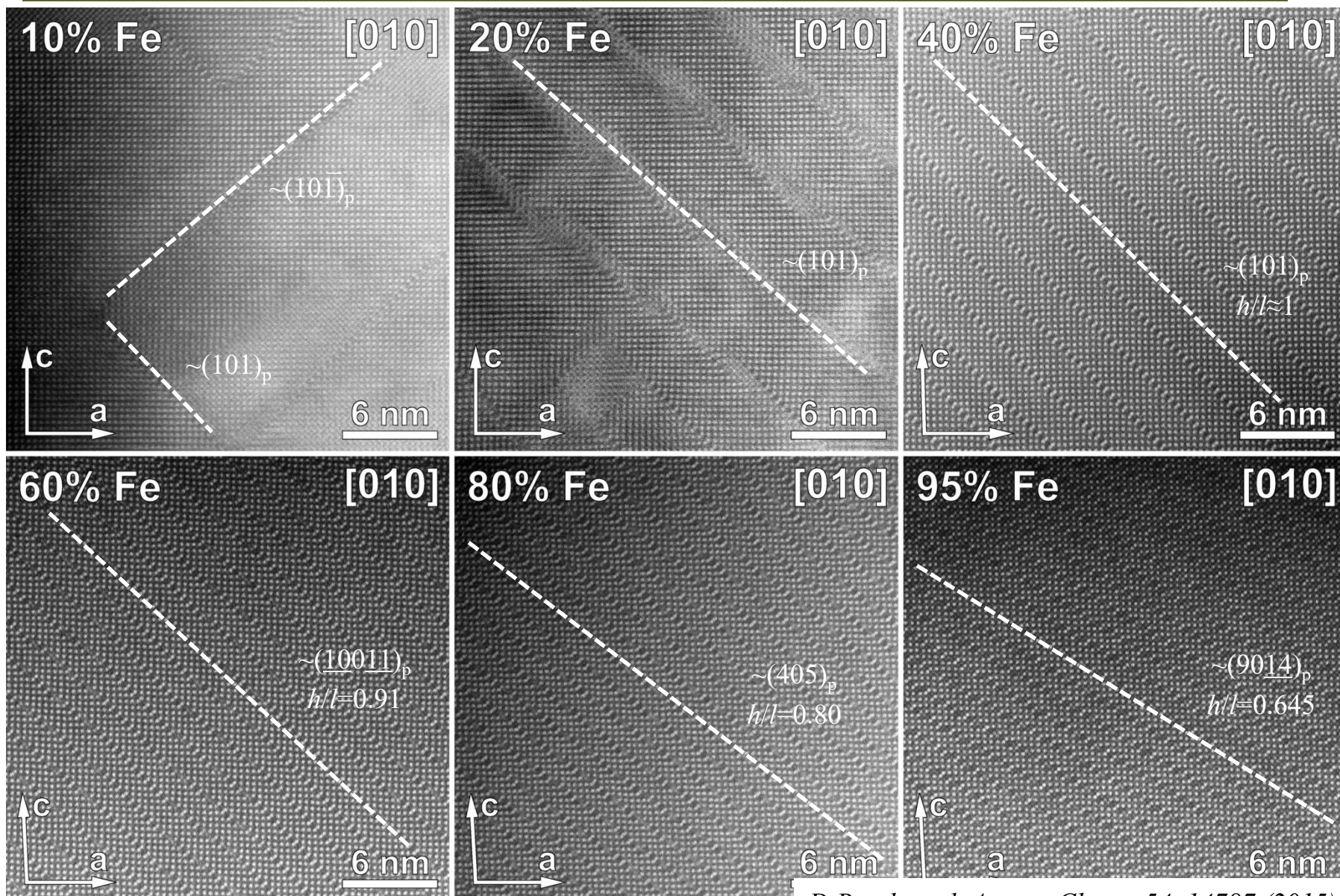


EELS – electron energy loss spectroscopy
(спектроскопия энергетических потерь электронов)



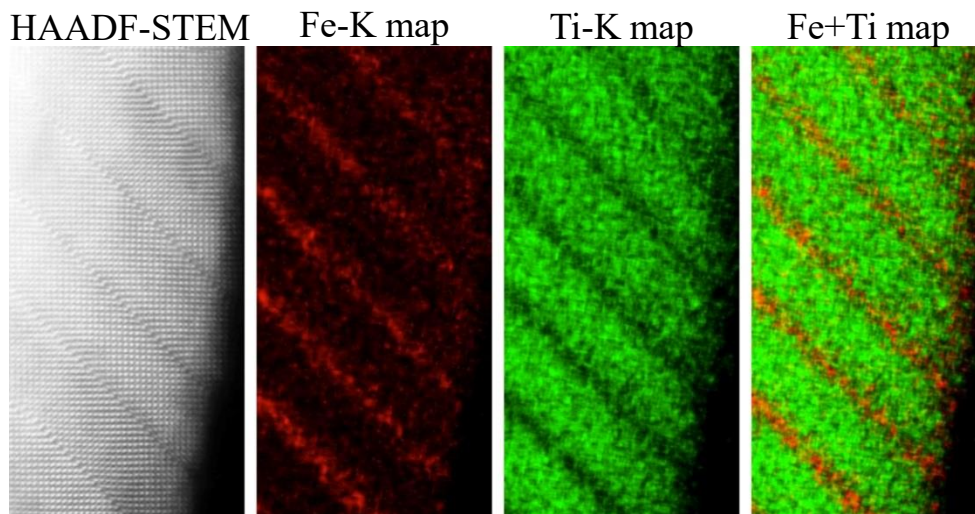
Adapted from D. Muller, *Nature Mater.*,
2009, 8, 263

Допирование PbTiO_3 катионами Fe^{3+} : $\text{Pb}_{1-y}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$

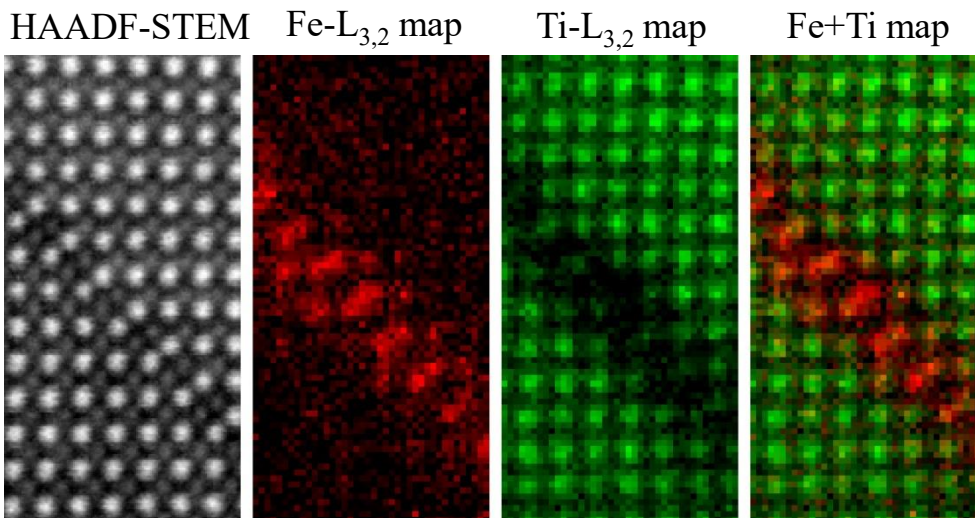


Допирование PbTiO_3 катионами Fe^{3+} : $\text{Pb}_{1-y}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$

STEM-EDX
 $x = 0.2$



STEM-EELS
 $x = 0.2$



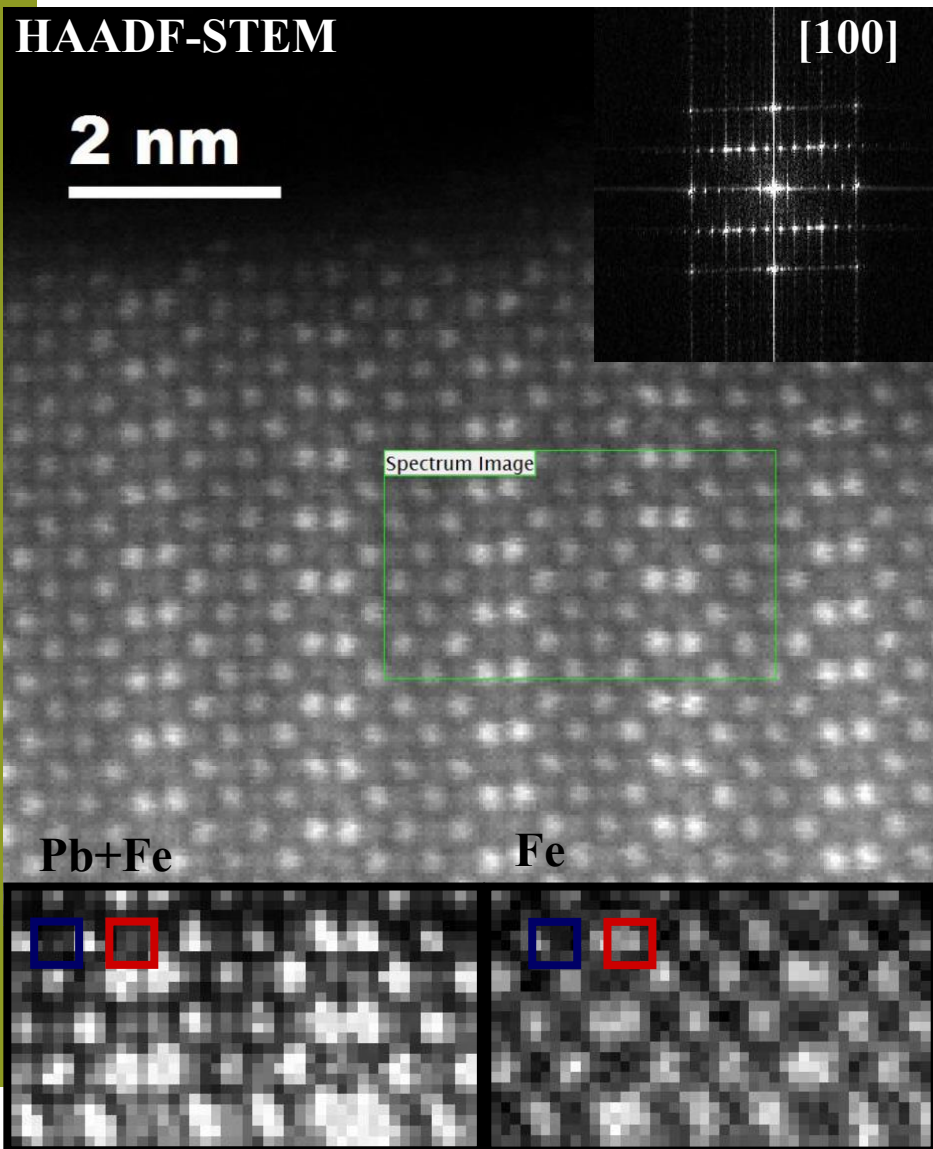
Сегрегация катионов Fe^{3+} на планарных дефектах (плоскостях кристаллографического сдвига)

Координационное число переходного металла

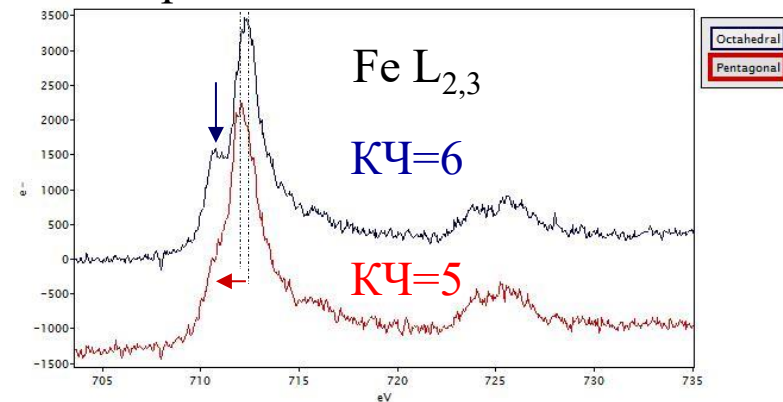
HAADF-STEM

[100]

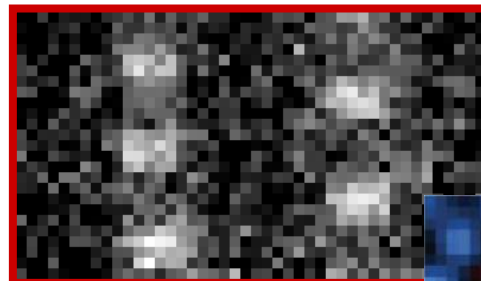
2 nm



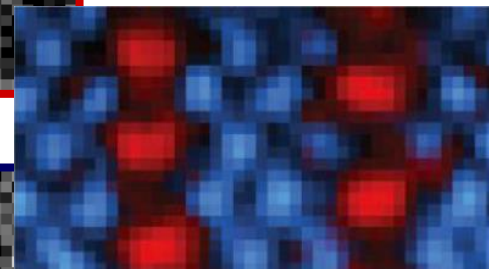
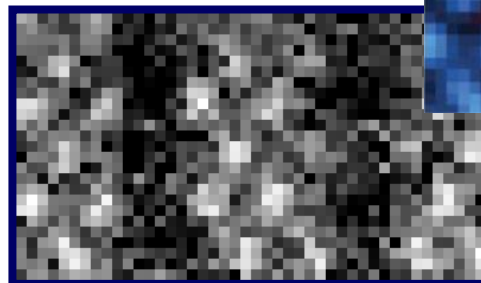
спектры EELS



Fe с КЧ = 5



Fe с КЧ = 6



S. Turner, *Appl. Phys. Lett.*,
2012, 101, 241910

Skoltech

Skolkovo Institute of Science and Technology

Спасибо за внимание!