



L17

NEW TECHNIQUES FOR TEM NANO-ANALYSIS : PRECESSION DIFFRACTION AND 3D DIFFRACTION TOMOGRAPHY FOR STRUCTURE DETERMINATION AND (EBSD-TEM LIKE) HIGH RESOLUTION PHASE/ORIENTATION MAPS

Dr. Eleni Sarakinou

Physics Department, Aristotle University of Thessaloniki, GR54124, Thessaloniki, Greece
NanoMEGAS SPRL, Brussels, Belgium
www.nanomegas.com

Precession electron diffraction (PED) is a new promising technique for electron diffraction patterns collection very close to kinematical condition (like in X-ray diffraction) allowing this way to solve ab-initio crystal structures of nanocrystals. PED intensities help to solve nanocrystal structures (inorganic metals, ceramics, minerals up to polymers, organic structures, pharmaceuticals and even proteins), even in cases where X-ray synchrotron data may fail to solve the structure.

On the other hand, another exciting development in electron crystallography is the 3dimensional diffraction tomography technique which consists in an automatic collection of a series of randomly oriented diffraction patterns in precession mode of the same crystal through the whole TEM angular range, usually from -45° to $+45^\circ$, at 1° angular intervals. The resulting 3D electron diffraction set of reflections can be visualized as clear 3D picture of the reciprocal cell of the crystal; exciting applications like direct cell determination, crystal defect such as twinning or streaking or industrial applications like polymorph screening are possible now.

A new exciting application has also been developed for an EBSD-TEM like phase and orientation maps for nanocrystals. PED precession interface may perform a scanning with a small step (1-35 nm, depending on TEM source) through a sample area (example $5 \times 5 \mu\text{m}^2$), resulting in a collection of a large number of diffraction patterns which are compared one by one by cross-correlation techniques with a series of generated diffraction patterns (templates) of all possible orientations of known phases existing on the scanned area. The resulting high quality, high resolution (1-2 nm) orientation and phase maps obtained in TEM are much superior to equivalent EBSD-SEM orientation maps. Moreover, there is no need for specific surface specimen preparation (like in EBSD-SEM), because with this technique all diffracting crystals have enough signal to produce high resolution orientation maps. Such orientation and phase maps may be produced in few minutes in any materials, making the technique highly attractive for high throughput EBSD-TEM structure analysis.

L18

Laboratory of Precession Electron Diffraction at the Institute of Physics,
 Academy of Sciences of the Czech Republic

LABORATOŘ PRECESNÍ ELEKTRONOVÉ DIFRAKCE FZÚ AV ČR, v.v.i.

L. Palatinus, M. Klementová, M. Jarošová

Fyzikální Ústav AV ČR, v.v.i., Na Slovance 2, 18221 Praha 8
palat@fzu.cz

Abstract

Electron diffraction is the only available diffraction method applicable to investigation of single crystals of sub-micrometer size. Strong dynamical scattering effects occurring during the interaction of electrons with crystals result in a situation, where standard electron diffraction can be used to infer geometric information about the crystal, but not for quantitative structure analysis. The situation is changing with the advent of a new method called Precession electron diffraction, which partly suppresses the dynamical effects, and allows for solution of crystal structures from electron diffraction data. The newly established laboratory for electron diffraction at the Institute of Physics AS CR aims at introducing and developing the

method of precession electron diffraction so that it becomes a standard crystallographic tool that can complement and compete with established diffraction methods.

Abstrakt

Elektronová difrakce je jedinou dostupnou difrakční metodou pro zkoumání krystalových struktur jednotlivých krystalů submikrometrových rozměrů. Silné dynamické efekty vznikající při difrakci elektronů na krystalech způsobují, že standardní elektronovou difrakci lze využít pouze pro získání geometrické informace o krystalu, a nikoli pro kvantitativní strukturní analýzu. Tuto situaci mění nová metoda precesní elektronové difrakce, která potlačuje dynamické difrakční jevy, a umožňuje řešit

krystalické struktury z elektronových difrakčních dat. Nově vzniklá laboratoř elektronové difrakce na Fyzikálním Ústavu AV ČR, v.v.i. má za cíl zavést a rozvinout metodu precesní elektronové difrakce tak, aby se z ní stal standardní krystalografický nástroj, který doplní zavedené difrakční metody, a který jim bude moci konkurovat.

Úvod

Strukturální analýza krystalických látek je obor, který bude zanedlouho slavit 100 let od svého vzniku po průlomovém experimentu Laueho, Friedricha a Knippinga v roce 1912. Za tuto dobu se tento obor rozvinul do širě pokrývající takřka všechny oblasti přírodních věd, protože znalost atomární struktury krystalických látek je zásadním faktorem při výzkumu v mnoha oborech od fyziky pevných látek a chemie přes analýzu stavebních hmot, keramiky či kovů až například k farmaceutickému výzkumu a molekulární biologii. Rozmach a důležitost oboru dobře ilustruje fakt, že v databázi CSD (Cambridge Structural Database), největší databázi sdružující struktury organických a organometalických látek, je do dnešního dne shromážděno více než 500000 položek, a další databáze obsahují další desítky či stovky tisíc struktur.

Spolu se vzrůstajícím zájmem o strukturální analýzu docházelo a dochází také k rozvoji krystalografických metod, a to jak experimentálních, tak výpočetních. Díky rozšíření rychlých a výkonných difraktometrů i mocných výpočetních nástrojů pro řešení a upřesňování struktur se stále posunují limity toho, co je moderní strukturální analýza schopna obsáhnout.

V dnešní době lze strukturální analýzu krystalických látek rozdělit z hlediska typů studovaných materiálů na tři hlavní obory: monokrystalovou, práškovou, a analýzu mikro- a nanokrystalů. Monokrystalová strukturální analýza využívá převážně rentgenového nebo neutronového záření pro analýzu monokrystalů nebo jejich dvojčat o velikosti nejméně několika mikrometrů, typicky však několika desítek mikrometrů. Je-li materiálu dostatek, ale není-li možné získat dostatečně kvalitní monokrystal takovýchto rozměrů, je možné analyzovat materiál rentgenovou nebo

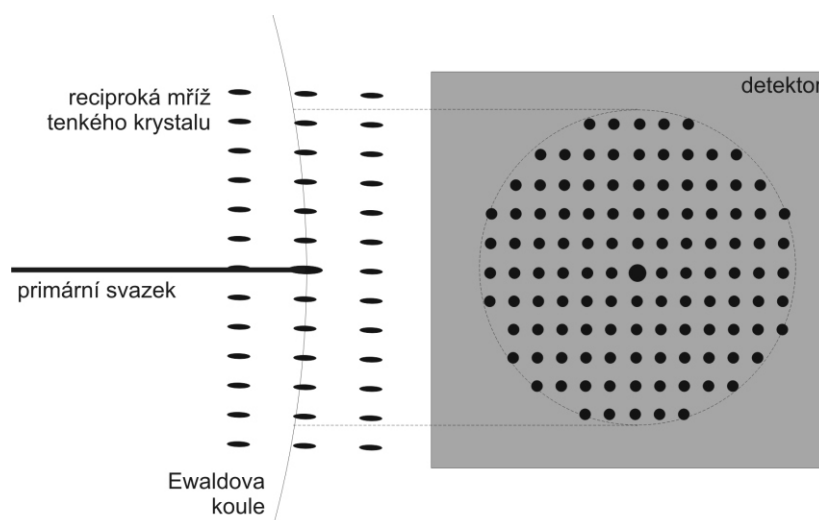
neutronovou difrakcí na polykrystalickém prášku. V některých případech ovšem není materiálu dostatek pro práškový experiment, ani nevytváří dostatečně velké krystaly pro monokrystalovou analýzu. V tom případě je možné strukturu zkoumat jedinou dostupnou difrakční metodou – elektronovou difrakcí v transmisním elektronovém mikroskopu.

Elektronová difrakce

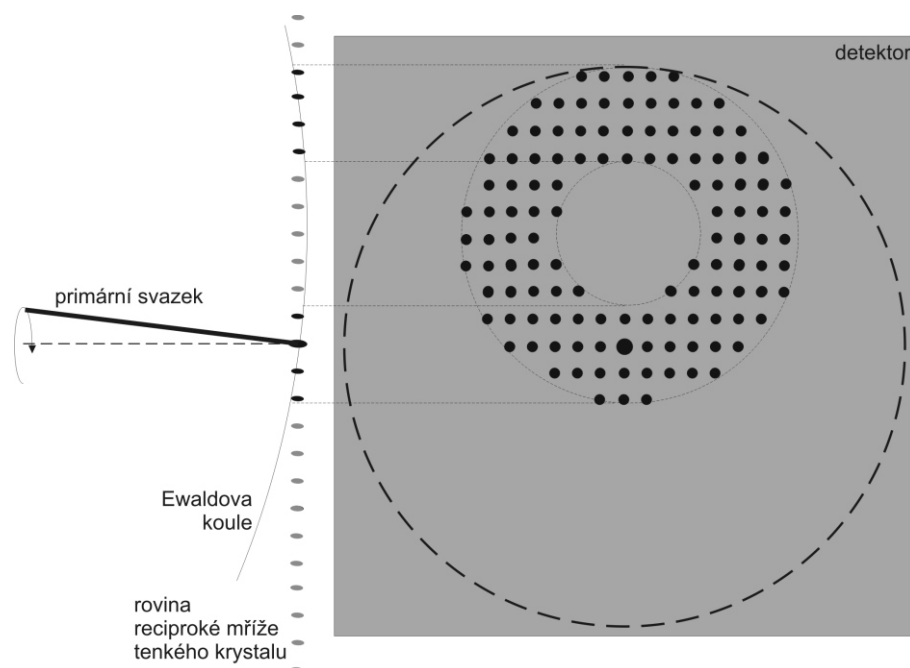
Elektrony interagují s atomy v krystalu zhruba tisíckrát silněji než rentgenové záření. Díky tomu, a díky možnosti snadno produkovat a fokusovat elektrony do velmi tenkého svazku, je možné pozorovat elektronovou difrakci ve speciálních případech již na několikaatomových shlucích, a běžně na krystalech o velikosti v prvních desítkách nanometrů. To činí z elektronové difrakce unikátní nástroj pro zkoumání krystalových struktur mikro- a nanokrystalů, nedostupných ostatními difrakčními technikami.

Typické urychlovací napětí elektronů v transmisním elektronovém mikroskopu je 100-300 kV. To odpovídá vlnové délce elektronů v rozmezí 0,01 – 0,04 Å, tedy zhruba stokrát méně než je typická vlnová délka rentgenového záření. Výsledkem je, že průměr Ewaldovy koule pro elektrony je mnohem větší než pro rentgenové záření, a v okolí počátku reciproké mříže je možné Ewaldovu kouli považovat téměř za plochu (Obr. 1). Zorientujeme-li tedy krystal nějakým význačným směrem podél paprsku, zobrazí se na detektoru téměř nezkraslený obraz odpovídající roviny reciproké mříže. Elektronovou difrakci lze tedy snadno použít pro studium geometrie krystalové mříže – určení mřížkových parametrů, vzájemné orientace dvojčat a srůstů nebo výskytu superstruktur.

V důsledku silné interakce elektronů s elektrostatickým potenciálem v krystalu dochází k vícenásobné difrakci – již jednou difraktovaný elektron může být opět difraktován. Tento jev nastává i při difrakci rentgenového záření, a je znám pod termíny Renningerův jev či *Umweganregung*. Pro rentgenové záření je to jev druhořadý, a ve většině případů ho lze zanedbat. V elektronové difrakci ovšem tyto tzv. dynamické efekty zásadním způsobem ovlivňují



Obrázek 1. Schéma Ewaldovy konstrukce pro elektrony. V důsledku krátké vlnové délky a protažení reflexí kvůli malé tloušce vzorku protíná Ewaldova koule velkou část nulové roviny reciproké mříže, která se pak zobrazí na detektoru v téměř nezkraslené podobě.



Obrázek 2. Princip precesní elektronové difrakce. Paprsek je odkloněn od směru kolmé na rovinu reciproké mříže. Průnik Ewaldovy koule s rovinou reciproké mříže tenkého krystalu je prstenec. Během precesního pohybu paprsku se tento prstenec otáčí kolem počátku reciproké mříže. Velká čárkovaná kružnice vymezuje oblast pokrytou obrazem reciproké mříže po úplném precesním cyklu.

výsledné intenzity difraktovaných paprsků, a způsobují, že standardní intenzitní data z elektronové difrakce nelze až na vzácné výjimky použít pro určení a upřesnění krystalové struktury analyzovaného materiálu.

Precesní elektronová difrakce

K vícenásobné difrakci dochází s tím větší intenzitou, čím větší množství uzlů reciproké mříže se nachází zároveň v difrakční podmínce, tedy při takové orientaci krystalu, kdy je k Ewaldově kouli tečná některá význačná rovina reciproké mříže. Na druhou stranu právě takovéto orientace krystalu přináší nejvíce informací. Vincent a Midgley [1] vyvinuli metodu, která umožňuje nadále získávat dobře zorientované obrazy reciproké mříže, a přitom zároveň potlačuje dynamické jevy. Metoda se nazývá *precesní elektronová difrakce* (PED), a její princip je ilustrován na obr. 2. Krystal je zorientován požadovaným směrem podél dopadajícího svazku elektronů. Elektronový svazek je potom elektronikou upravující proud v čočkách vychýlen ze svislé pozice o malý úhel (obvykle jeden až tři stupně), a obíhá okolo svislého směru po povrchu koule s vrcholem ve vzorku. Pod vzorkem dochází k opětovnému zfokusování difraktovaných kuželů do jednoho bodu, takže na stínítku vidíme opět bodový difrakční obrazec. K precesi dochází s frekvencí cca 100Hz, takže na detektoru vidíme integrovaný difrakční obrazec ze všech orientací primárního svazku. Kombinací těchto vlastností PED – mírného odchýlení od přesné osní zóny a integrace intenzit přes celý interval náklonů – získáváme metodu, která v sobě zahrnuje několik důležitých výhod:

Difrakční obrazce jsou lépe zorientované: mírná odchylka orientace krystalu od přesné orientace je

kompenzována integrací přes mnoho náklonů primárního svazku

- Jeden obrazec obsahuje mnohem více reflexí: náklonem primárního svazku dojde i k náklonu Ewaldovy koule, a tím k difrakci těch reflexí, které jsou při osní orientaci mimo difrakční podmínku
- Naměřené intenzity jsou integrovány přes precesní úhel, a proto méně závislé na přesné orientaci krystalu
- Jsou potlačeny dynamické jevy: díky náklonu primárního svazku je v difrakční podmínce v jeden okamžik mnohem méně reflexí než při dopadu svazku podél osní zóny

Především poslední dvě vlastnosti znamenají, že intenzity získané precesní elektronovou difrakcí jsou blíže kinematickým intenzitám, a je možné na ně aplikovat klasické metody řešení fázového problému jako jsou přímé metody nebo metoda převrácení náboje. Z tohoto důvodu je precesní elektronová difrakce průlomovým počinem na poli strukturální analýzy krystalických látek, která poprvé umožňuje řešit krystalové struktury nanokrystalů pomocí relativně jednoduchého experimentu a za použití standardních krystalografických přístupů.

Vznik laboratoře elektronové difrakce

Oddělení strukturální analýzy Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i. je pracoviště s dlouholetou tradicí ve vývoji experimentální i výpočetní metodiky a programového vybavení v oblasti krystalografické strukturální analýzy. Když se kolem roku 2005 začalo rozšiřovat povědomí o možnostech precesní elektronové difrakce, vznikla myšlenka rozšířit experimentální možnosti pracoviště právě o tuto novou techniku. Konkrétnější obrysy získal

tento plán v roce 2008, kdy se podařilo navázat spolupráci s francouzskou firmou Eloise, která se specializuje mimo jiné na dodávky repasovaných elektronových mikroskopů, a jejich úpravu pro účely precesní elektronové difrakce. V tomtéž roce podalo oddělení strukturální analýzy žádost o přidělení finančních prostředků na investici do transmisního elektronového mikroskopu se zařízením pro precesní elektronovou difrakci a s přesným detektorem difrakovaných intenzit. Žádost byla přijata, a z přidělených finančních prostředků bylo možné financovat 60% nákupní ceny zařízení. Zbývající prostředky uvolnil Dr. Václav Petříček z finančních prostředků dostupných v rámci Akademické prémie (Praemium Academiae), kterou získal v roce 2007 za celoživotní výzkum na poli strukturální analýzy komplexních krystalových struktur.

V roce 2009 proto mohla být uzavřena smlouva o dodávce celého zařízení, a po stavební rekonstrukci a přípravě místnosti na pracovišti Sekce fyziky pevných látek FZÚ v Cukrovarnické ulici mohl být v prosinci 2009 elektronový mikroskop instalován.

Akademie věd ČR podpořila projekt zavedení precesní elektronové difrakce na půdě FZÚ také udělením stipendia FJEP (Fellowship J. E. Purkyně) Lukáši Palatinusovi. Lukáš Palatinus přišel do Fyzikálního ústavu v říjnu roku 2009 po mnohaletém pobytu v zahraničí, a nyní se věnuje především právě práci na rozvoji elektronové difrakce pro účely strukturální analýzy.

Přístrojové vybavení

Jádrem přístrojového vybavení laboratoře elektronové difrakce je transmisní elektronový mikroskop Philips CM120. Tento mikroskop je vybaven LaB_6 katodou a může pracovat s urychlovacím napětím až 120 kV. Rozlišení tohoto mikroskopu v přímém zobrazení je na dnešní dobu skromné – pouhých 3,4 Å. Tato hodnota je ovšem pro účely elektronové difrakce zcela druhořadá. Podstatným parametrem je možnost náklonu vzorku kolem osy držáku. Tento parametr určuje, jak velká část reciprokého prostoru je dostupná pro experiment. Náklon vzorku u mikroskopu CM120 může být až $\pm 60^\circ$, což v kombinaci s vhodným držákem vzorku s možností rotace v rovině vzorku umožňuje v ideálním případě až 87% pokrytí reciprokého prostoru.

Zásadním přídavným zařízením je přístroj Spinning-Star dodávaný firmou NanoMegas. Tento přístroj je připojen k cívkám řídicím směr svazku (beam deflection coils), a zajišťuje precesní pohyb svazku. Dále zajišťuje zpětné fokusování difraktovaných paprsků do jednoho bodu pomocí proudů v cívkách řídicích posun obrazu (image deflection coils). Maximální dosažitelný precesní úhel dosažitelný pomocí SpinningStar závisí na konkrétním typu mikroskopu, a v našem případě je možné dosáhnout velmi slušného precesního úhlu 3° .

Pro detekci obrazu je mikroskop vybaven vysokorychlostní CCD kamerou SIS Veleta s dynamickým rozsahem 14 bitů, umístěnou nad stínítkem. Toto umístění zajišťuje široký úhel záběru, a tím možnost snímat difrakční obrazce do vysokých difrakčních úhlů.

Intenzity difraktovaných paprsků mohou nabývat velmi různých hodnot, a žádná CCD kamera nemá dostatečně velký dynamický rozsah pro pokrytí celého

intervalu možných intenzit. Mikroskop je proto vybaven i speciálním elektrometrem Pleiades (také z dílny firmy NanoMegas), což je bodový detektor, který dokáže na principu Faradayovy klíčky měřit intenzity dopadajícího svazku elektronů s dynamickým rozsahem 24 bitů. Tento detektor nelze zahltnit ani poškodit příliš intenzivním svazkem, a je proto možné ho použít na měření intenzity procházejícího svazku, což jinými detektory nelze.

Mikroskop je také vybaven počítačově říditelným goniometrem CompuStage. Spolu se softwarem SIS iTEM pro ovládání mikroskopu i CCD kamery umožňuje CompuStage automatizaci mnoha úkonů spojených s difrakčním experimentem.

Hlavní projekty

Hlavním důvodem pořízení mikroskopu byl vývoj metodiky strukturální analýzy pomocí PED. Toto je také v současnosti těžiště experimentální i teoretické práce v laboratoři elektronové difrakce.

Vzhledem ke krátké době, která uplynula od instalace zařízení, by bylo předčasné očekávat hotové nové výstupy. V současnosti jsme ve fázi seznamování se s možnostmi přístroje, a ve fázi snah o dosažení experimentálních výsledků srovnatelných se zavedenými laboratořemi.

Naším prvním cílem, který se již částečně daří plnit, je schopnost získávat 3D rekonstrukce reciprokého prostoru jednotlivých nanokrystalů podobně, jak je tomu zvykem u rentgenové difrakce, a jak je v poslední době trendem i v elektronové difrakci [2]. V současnosti jsme již schopni takovéto rekonstrukce vytvářet, a v nejbližší době bychom chtěli celou proceduru automatizovat. Výstupem takového experimentu pak jsou trojrozměrná data podobná datům z rentgenového difraktometru, ze kterých je možné určit mřížkové parametry krystalu, jeho symetrii, a díky využití PED při sběru dat také soubor intenzit pro určení struktury.

Druhým cílem je řešení krystalových struktur z elektronových difrakčních dat. Kombinace PED a 3D pokrytí reciprokého prostoru umožňuje získat data, pomocí kterých je možné řešit krystalové struktury klasickými přístupy [3-6]. Naším cílem je tuto metodu využít ke zkoumání neznámých struktur, ale také pracovat na optimalizaci experimentálních a výpočetních metod, a tím rozšíření možností metody na komplexnější systémy, a získání kvalitnějších strukturálních modelů, než je možné dnes.

Třetím hlavním cílem, který je také největší výzvou, je vyvinout metodu upřesňování struktur z elektronových difrakčních dat. Zatímco řešení struktur (tedy nalezení hrubého strukturálního modelu) z precesních difrakčních dat bylo již několikrát použito, upřesňování (tedy optimalizace modelu, jeho doplnění, a získání kvantitativních informací o struktuře včetně odhadu chyb parametrů) zůstává doposud nevyřešeným problémem. Důvodem je především výpočetní náročnost plně dynamických výpočtů precesních difrakčních intenzit. Naším cílem je zkombinovat nejnovější pokroky v této oblasti [7] s vlastními postupy, a vyvinout a implementovat upřesňovací metodu, která překoná dosavadní bariéru existující v této oblasti. Základem metody bude výpočet dynamických intenzit metodou Blochovy vlny, optimalizace výpočtu precesních intenzit využitím symetrie vlastních vektorů strukturální



matice [7], a výpočet analytických derivací intenzit s využitím algoritmů pro derivace vlastních vektorů a vlastních hodnot matice [8]. V oddělení strukturní analýzy je již po mnoho let vyvíjen krystalografický výpočetní systém Jana (současná verze Jana2006, [9]), a tento systém chceme využít jako základ pro implementaci nové metody.

Závěr

Nová laboratoř elektronové difrakce při Oddělení strukturní analýzy Fyzikálního Ústavu AV ČR, v.v.i. vznikla s cílem zavést, rozvinout a využívat metodu precesní elektronové difrakce pro kvantitativní strukturní analýzu krystalů už od velikosti několika desítek nanometrů. Laboratoř je vybavena transmisním elektronovým mikroskopem Philips CM120 a precesním zařízením SpinningStar. Cílem rozvoje experimentální i výpočetní metodiky je vývoj metody pro řešení a upřesňování krystalových struktur nanokrystalů, a její aplikace na současné problémy v oblasti materiálových věd.

References

1. Vincent, R. & Midgley, P. A., *Ultramicroscopy*, **53**, (1994), 271–282.
2. Kolb, U., Gorelik T., Kuebel, C., Otten, M. T. & Hubert, D., *Ultramicroscopy*, **107**, (2007), 507–513.
3. Boulahya, K., Ruiz-Gonzalez, L., Parra, S. M., Gonzalez-Calbeta, J. M., Nickolsky, M. S., Nicolopoulos, S., *Ultramicroscopy*, **107**, (2007), 445–452.
4. Gemmi, M. & Nicolopoulos, S., *Ultramicroscopy*, **107**, (2007), 483–494.
5. Gemmi, M., Klein, H., Rageau, A., Strobel, P. & Le Cras, F., *Acta Cryst.*, **B66**, (2010), 60–68.
6. Mugnaioli, E., Gorelik, T. & Kolb, U., *Ultramicroscopy* **109**, (2009), 758–765.
7. Sinkler, W. & Marks, L. D., *Z. Kristallogr.*, **225**, (2010), 47–55.
8. Van der Aa, N. P., Ter Morsche, H. G., Mattheij, R. R. M., *Electronic Journal of Linear Algebra*, **16**, (2007), 300–314
9. Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. Jana2006. *The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.

L19

European Infrastructure for Study of Neutron Scattering

EVROPSKÉ INFRASTRUKTURY PRO STUDIUM NEUTRONOVÉHO ROPZTYLU

Jiří Kulda

Institute Laue-Langevin, Grenoble, France

The contribution will be published in next issue.

L20

NEUTRON DIFFRACTION EXPERIMENTS ON MEREDITH INSTRUMENT

Přemysl Beran

*Nuclear Physics Institute of ASCR and Research Center Řež, Ltd., 25068 Řež, Czech Republic
licpberan@ujf.cas.cz*

Introduction

Neutron powder diffractometer called MEREDITH is available for general and dedicated research use in the Nuclear Physics Institute in Řež from the beginning of the year 2009. Since that time we have made some very interesting measurement using this instrument together with application of all available sample environments which the diffractometer is equipped with. Unfortunately most of the demand for the beam time came from the foreign institutions. So the purpose of this presentation is to bring to Czech research community the information about the the neutron powder diffraction instrument what is accessible “at home” and demonstrate on several examples what the neutrons diffraction can do and what kind of problems can help with in point of view of the structure.

MEREDITH instrument

MEREDITH instrument is placed on the horizontal channel number 6 in the experimental hall of the light water reactor LVR15 in Řež. The layout of the instrument is shown on the Fig. 1. Three different wavelengths of the neutrons available for the diffraction experiments can be selected by two automatically exchangeable monochromators. The details about the secondary neutron beams is written in the Tab. 1. The multi-detector bank consists of 35 individual ³He detectors in front of each is 10° Soller collimator. The diffraction pattern can be collected from 2° up to 148° in 2 with different step size

For dedicated measurement use the instrument is equipped with different sample environments. Vacuum furnace covers the temperature range from room tempera-