

ELEKTRON-KRISZTALLOGRÁFIA

A KRISZTALLOGRÁFIA NEMZETKÖZI ÉVÉBEN

Dódony István – ELTE TTK Ásványtani Tanszék

Cora Ildikó – MTA – Miskolci Egyetem Anyagtudományi Kutatócsoport

Az elmúlt században a kristályszerkezet meghatározás rutin módszerévé – egyben más módszerek megítélésének viszonyítási alapjává – vált a röntgen egykristály-diffrakciós technika. A szerkezetvizsgálat röntgenes módszerei alkalmazhatósági határait a vizsgált kristályok kis mérete és az ideálistól (transzlációs rendtől) eltérő szerkezete szűkíti. Az elektron-krisztallográfia ezeken a határokon segít átlépni.

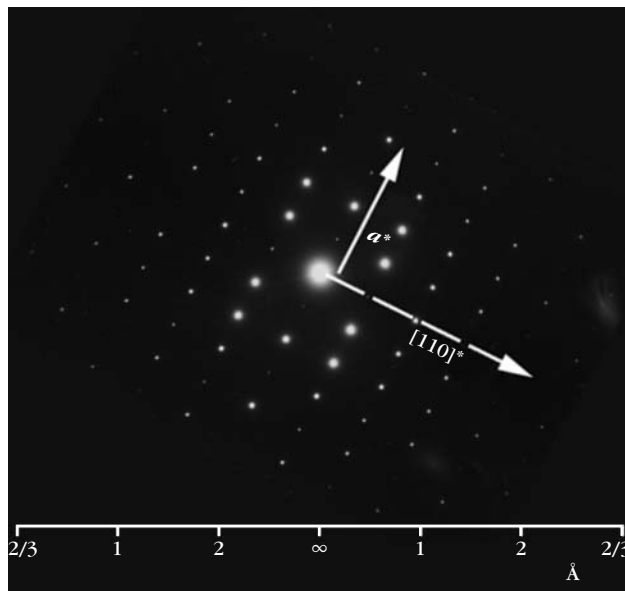
L. de Broglie 1924-es hipotézisét gyorsan (1927) követte C. H. Davisson és L. H. Germer (Bell Lab), valamint az Aberdeeni Egyetemen G. P. Thomson diffrakciós kísérlete, amivel bizonyították az elektronsugár hullámtermészetét (megosztott Nobel-díj, 1937). E. Ruska és M. Knoll már 1931-ben megalkotta az első transzmissziós elektronmikroszkópot (Nobel-díj 1986, Ruska). Röviddel ezután, a 40-es évek végére a korábbi Szovjetunióban Z. G. Pinsker és B. K. Vainshtein vezetésével teljes vertikumban (kinematikus intenzitásokat közelítve mérő diffraktométertől a röntgen-krisztallográfiában használt módszereket alkalmazó értékelési eljárásokig) kifejlesztették és alkalmazták az elektrondiffrakciós kristályszerkezet meghatározást. Kézikönyveiket nyugati kiadók hamar megjelentették.¹ Munkáikban a nehéz atomok mellett pontosan lokalizálták a hidrogénionokat is $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ban [1], azonban a röntgenes módszerekre alkalmazott jósági (R : reliability) tényező rendkívül rossznak ($R = 36\%$) adódott, ami az elektronsugárra vonatkozó atomi szórás tényezők – mai napig is – pontatlan ismeretének rovására írható. Ausztráliában J. M. Cowley és A. F. Moodie [2] hamar követték a szovjetek módszerét és pontosították a szórás tényező értékeket, valamint eredményesen keresték a dinamikus (többszörös) szórás leírását és annak alkalmazását az elektron-krisztallográfiában. Cowley csoportjában (már az arizonai Tempében) Iijima atomi fölbontású (HRTEM) elektronmikroszkópos képeket rögzítettek [3]. Munkájukat folytatva a HRTEM-képek értelmezésére O'Keefe megvalósította a mai napig alkalmazott, úgynevezett soksugaras és többszeletes (many beam multi slice) diffrakciós és HRTEM-kép szimulációs számításokat [4].

Korábban, a „fázisproblémát” megoldani kívánó röntgenes úgynevezett „direkt módszerek” kidolgozásával szinkronban, DeRosier és Klug bevezetett egy elektronmikroszkópos képek digitális feldolgozására épülő, 3D-s rekonstrukciós eljárást, ami azon alapul, hogy mind az amplitúdó, mind a fázis mérhető a

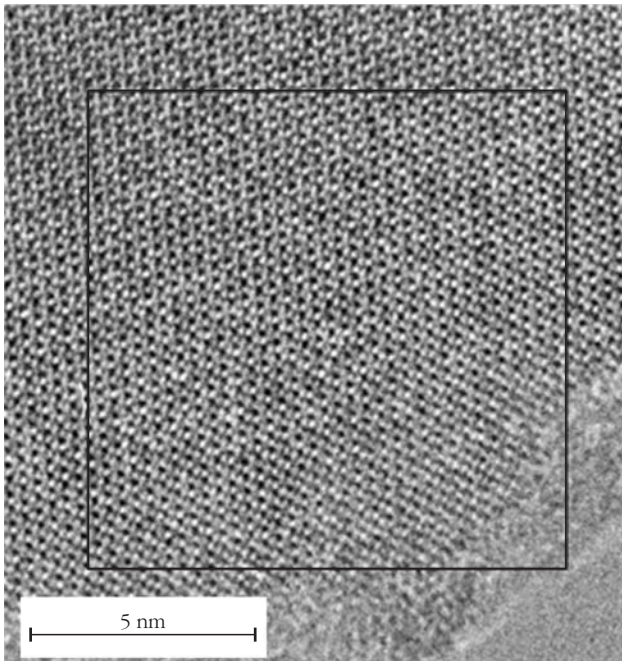
(HRTEM) képek Fourier-transzformáltján (Nobel-díj, 1982 Aaron Klug) [5]. Alkalmazva a 3D-s rekonstrukciós eljárást Henderson és Unwin 1975-ben a fotoszintézisben meghatározó szerepet játszó sejtmembrán szerkezetét tanulmányozták akkor rendkívüli – 7 \AA -ös – fölbontással [6]. E munkájukat 1988-ban Nobel-díjjal ismertek el. DeRosier és Klug, valamint követői: Henderson és Unwin megalapozták az *Acta Crystallographica* tekintélyes (AC) *F: Structural Biology* és *D: Biological Crystallography* köteteit. 1976-ban Dorset és Hauptman alkalmazták első ízben, látványos eredménnyel elektrondiffrakciós adatkészleten a direkt módszereket [7]. Lassan húsz éve, hogy az elektron-krisztallográfia pontossága, megbízhatósága a röntgennel összemérhetővé vált a nanokristályok mérettartományában is [8, 9].

Az elektron-krisztallográfia rendkívül elterjedt és sokoldalúvá vált az elmúlt két évtizedben. Számos iskolában (például Stockholm, Cambridge, Phoenix-Tempe, Oxford, Antwerpen, Mainz, Toulouse, ...) dolgoznak eltérő koncepciók (kristálytani képfeldolgozás [CRISP], rotációs elektrondiffrakció [RED], precessziós elektrondiffrakció [PED], konvergens sugarú elektrondiffrakció [CBED], 3D holográfia, áthaladó elektronsugár rekonstrukció, automata diffrakciós tomográfia [ADT], geometriai fáziselemzés [GPA], ...) alapján eredményesen. A mai elektron-krisztallográfia módszereiről és annak irodalmáról hiteles áttekintést kapunk Dorset és Zou munkáiban [10, 11]. Az elekt-

1. ábra. Szelektált területű elektrondiffrakciós felvétel $[1\bar{1}0]$ vetületű vékony pirit (FeS_2) kristályról.



¹ Z. G. Pinsker: *Electron Diffraction*, 1949 oroszul, 1952 London, Butterworths; B. K. Vainshtein: *Structure Analysis by Electron Diffraction*, 1956 oroszul, 1964 Oxford, Pergamon Press.



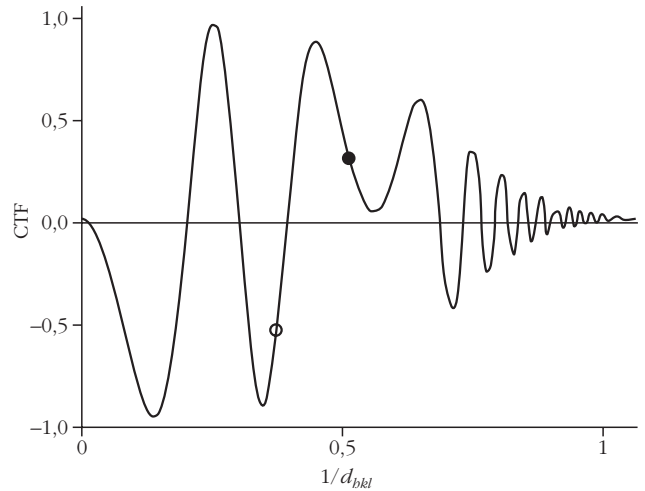
2. ábra. Nagy fölbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) kép a pirit diffrakciós felvételre kiválasztott területéről.

rondiffrakciós technikákról magyarul *Cora* cikkében találunk részleteket [12]. Az 1999-ben Nobel-díjazott *Zewail* és munkatársai az elektron-krisztallográfia negyedik dimenziójára nyitottak ablakot, a kémiai reakciókat és fázisátmeneteket femtomásodperces időbeni és atomi térbeli fölbontással vizsgálva, diffrakciós és spektroszkópos módszerekkel [13].

A terjedelmi korlátok mellett ismereteink, lehetőségeink és gyakorlati tapasztalataink is leszűkítik az itt ismertethető elektron-krisztallográfiai módszerek körét. Vannak eredményeink a PED [14] és az GPA [15] módszerek alkalmazásában is, de most egyszerűsége és hatékonysága miatt a HRTEM-képek kristálytani feldolgozását (CRISP) a pirit (FeS_2 , tércsoport: $\text{Pa}\bar{3}$, rácsállandó: 5,4 Å) példáján mutatjuk meg.

Egy pirit kristály $[1\bar{1}0]$ vetületét dokumentálja az 1. ábra szelektált területéről készült diffrakciós felvétele. A felvételen mérhető legkisebb periodicitás értéke fordítottan arányos a minta vastagságával. Az így meghatározható – kisebb mint 60 Å – vastagság megengedi, hogy a kinematikus, tehát az egyszeres szórássra érvényes összefüggéseket használjuk. Ekkor az 1. ábrán mérhető diffrakciós intenzitások a megfelelő Miller-indexű (hkl) szerkezeti tényezők (F_{hkl}) négyzetével arányosak.

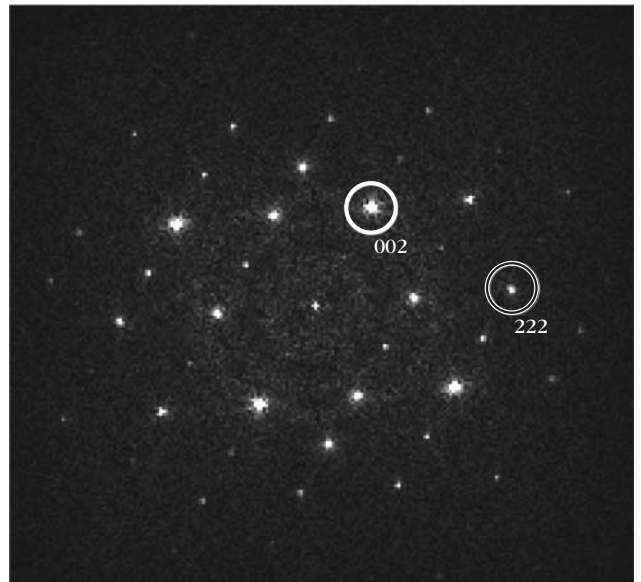
A diffrakciós felvételre kiválasztott terület nagy fölbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) képének részlete a 2. ábra. Amit a röntgenkrisztallográfiában a számítógépek tárnak föl, azt az elektronmikroszkópiában az elektromágneses lencsék (kitüntetetten az objektívlencse) és a detektorok végzik. Ha lencséink ideálisak (gausziak) lennének, akkor a HRTEM-képek a tárgy vetített töltéssűrűségét denzitásarányosan mutatnák a felbontóképesség (már szubangströmös) határáig. A lencsék és a leképezés



3. ábra. Egy 200 kV-os gyorsítófeszültségű, téremissziós sugárforrással működő transzmissziós elektronmikroszkóp kontrasztátviteli (CTF) függvénye (szférikus aberráció koefficiense: 0,5 mm; defókusz-ingadozás: 30 Å; sugárdivergencia: 0,01°; defókusz érték: -1000 Å; asztigmia: 0). A teli és az üres körök a 222, illetve 002 Miller-indexű Fourier-komponensek CTF-értékeit mutatják.

zés – ahogy lenni szokott – nem ideálisak, a minta különböző periodicitású (d_{hkl}) részleteit nem töltésarányosan jeleníti meg a leképezés. Azt a függvényt, ami a leképezés jószágának értékét és annak előjelét az $1/d_{hkl}$ ($1/\text{Å}$) függvényében írja le kontrasztátviteli függvénynek (CTF: contrast transfer function) nevezük. Pozitív CTF-értékeknél a nagy töltéssűrűségeket a fényesség, míg negatív értékeknél a denzitás méri. A CTF adott d_{hkl} -re vonatkozó értéke függ az elektronsugár hullámhosszától, koherenciájának mértékétől (divergencia, kromatikus hiba), az objektívlencse gömbi hibájától, a mikroszkóp mechanikai stabilitásától és a kép defókuszálásának értékétől. Az alkalmazott mikroszkóp és a HRTEM-kép beállításának ismeretében a CTF meghatározható. Ha ismerjük az átviteli függ-

4. ábra. A 3. ábra HRTEM-képének Fourier-transzformáltja (FFT-je). A még jól látható – és így mérhető – 005 és 333 Miller-indexű komponensek igazolják a HRTEM-kép 1 Å közeli fölbontását.

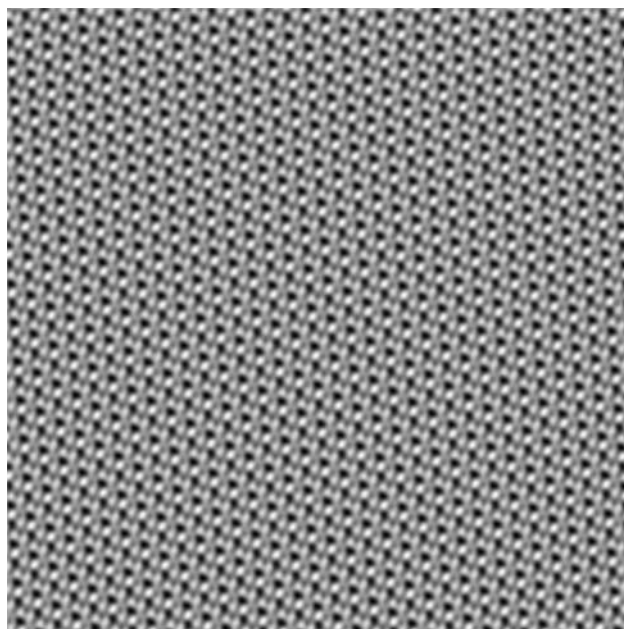


A 2. ábra FFT-komponenseinek mért amplitúdói (10 000-re normált) és a vizsgált terület közepére választott origó melletti fázisai

b	k	amplitúdó	fázis
0	1	1541	-30
0	2	8077	-74
0	3	102	-19
1	0	553	-179
1	1	5634	133
1	-1	5731	2
1	2	986	89
1	-2	1157	153
1	3	484	72
1	-3	463	149
2	0	10000	-34
2	1	3776	10
2	-1	535	48
2	2	1230	-95
2	-2	1982	99
2	3	125	20
2	-3	313	25
3	0	449	-19
3	1	785	-33
3	-1	3409	-169
3	-2	137	155
3	-3	94	-152
4	0	564	164

vényt, ami a torzítás mértékét pontosan jellemzi, akkor annak inverzével rekonstruálhatjuk a valós elektronsűrűség-térképet. A 2. ábra HRTEM-képét a 3. ábrán mutatott CTF-függvény torzítja.

A CTF korrekcióját a HRTEM-képen nem tudjuk közvetlenül elvégezni, mert az egyes d_{hkl} értékű részleteket nem tudjuk a képen szeparálni, de mindezt megtehetjük a kép Fourier-transzformáltján (FFT-n; 4. ábra). Az FFT egyben megmutatja a kép fölbontását (az origótól legtávolabbi még mérhető Fourier-komponens d_{hkl} értékét). Esetünkben (köszönhetően a 200 kV-os, téremissziós elektronforrás koherenciájának) ez az úgynevezett információs limithez közeli, 1 Å körüli érték. Ideális mikroszkópban az egyes Fourier-komponensek az F_{hkl} -ekkel (korrekt amplitúdó és fázis) azonosak. Mivel mikroszkópunk nem ideális, a Fourier-komponensek különböző d_{hkl} értékéhez más-más CTF tartozik (3. ábra). A 4. ábrán a felső karikában a 2,7 Å d_{hkl} értékű 002 Fourier-komponens van, az alsóban a 2,06 Å-ös 222 Miller-indexű komponens. A 002 rácscsíkokat képviselő komponens fázishelyesen, de csak az F_{002} érték felével, míg a 222 komponens csak az F_{222} harmadával, és a valóhoz képest ellentétes előjellel



5. ábra. Az $[1\bar{1}0]$ vetületű pirit CTF-korrigált Fourier-komponensekkel rekonstruált HRTEM-képe.

járul a HRTEM-képhez. Ilyen jelentős torzítás mellett nem tekinthetjük elektronsűrűség-térképnek a HRTEM-képet. A fenti hibát korrigálhatjuk, ha a jelzett két komponens mért amplitúdóját a CTF-függvény megfelelő értékének reciprokával szorozzuk és a pozitív CTF-értéknél mért fázis előjelét váltjuk. Ha ezt a korrekciót az FFT minden pontjára elvégezzük, akkor az inverz Fourier-transzformációval (IFFT) végzett rekonstrukció a torzítatlan tárgy képét, annak vetített elektronsűrűség-térképét eredményezi. A 2. ábra FFT-komponenseinek mért amplitúdóit (10 000-re normált) és a vizsgált terület közepére választott origó melletti fázisait listázza az 1. táblázat.

Itt akár meg is állhatunk, ami nem választás kérdése aperiodikus tárgyak esetén, de kristályrácsokkal dolgozva a szimmetriák további pontosításra kínálnak lehetőséget. Röntgen-krisztallográfiában a szimmetriákat az úgynevezett szisztematikus kioltások vizsgálatával határozzuk meg. Elektron-krisztallográfiában CRISP-et alkalmazva az egyes hkl reflexiók (FFT-komponensek) fázisát (φ_{hkl}) is mérjük. A fázisértékek és φ_{hkl} -ek közti összefüggések nagyon érzékenyen jelzik a szimmetriát. Ha a CTF-korrekciót követően vizsgáljuk a fázisokat és a tapasztalt (itt nem részletezett) paraméterek alapján megbizonyosodunk valamilyen szimmetriacsoport mintánkra vonatkozó érvényességéről, akkor a CTF-korrekción átesett HRTEM-képből (5. ábra) kapott, az 1. táblázathoz hasonló adatkészletre alkalmazhatjuk a szimmetriacsoport megkövetelte összefüggéseket. A példánkban szereplő mintára a pg síkcsoport-szimmetria adódott, ahol a tizenhárom, 5%-nál nagyobb relatív intenzitású komponensen mért és a következtetett szimmetriára érvényes fázisok közti különbség összege 9° , amit el tudunk fogadni (2. táblázat). A pg síkcsoport megfelel a pirit vizsgált vetületű tércsoportjának. Látható, hogy a síklátásos tükörsík merőleges az elemi cella élére. A 2.

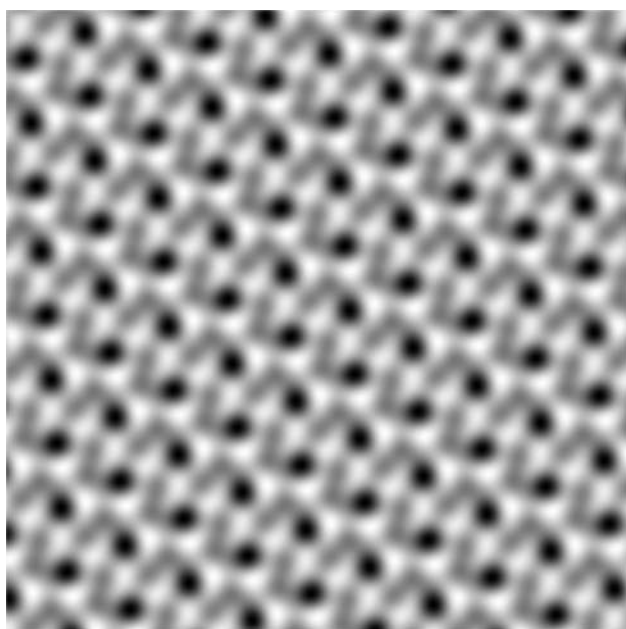
Az 5. ábra FFT-jén mért és meghatározott pg síkcsoportra helyettesített amplitúdó- és fázisértékek

b	k	amplitúdó		fázis		hiba
		mért	helyettesített	mért	helyettesített	
0	2	7929	7929	-13	-13	
1	0	526	526	-173	180	
1	1	5318	5299	-151	-153	
1	-1	5280	5299	-25	-27	
1	2	909	1010	-179	-140	
1	-2	1111	1010	110	140	
2	0	10000	10000	-1	0	
2	1	3754	2214	-113	-104	
2	-1	675	2214	-137	-76	fázis
2	2	841	1237	-157	132	fázis
2	-2	1633	1237	-103	-132	
3	1	710	1874	111	-25	fázis
3	-1	3038	1874	-146	-155	

táblázatban mutatott értékű Fourier-komponensekkel történő rekonstrukció már egy – pozíciókat és denzitást tekintve – korrekt és hiteles elektronsűrűség-térkép a vizsgált vasszulfidról (6. ábra).

A 7. ábra a végeredmény: a feketével keretezett rész a vetület translációs egységét (celláját) mutatja, míg a fehérrel keretezett terület a tapasztaltak alapján számított soksugaras és többszeletes (dinamikus szórás is figyelembe vevő) szimulált töltéssűrűségképet ábrázolja. A szimulált és elektron-krisztallográfiában rekonstruált képek közti egyezés kielégítő. A betűk a vas- és a kénpozíciókat jelzik.

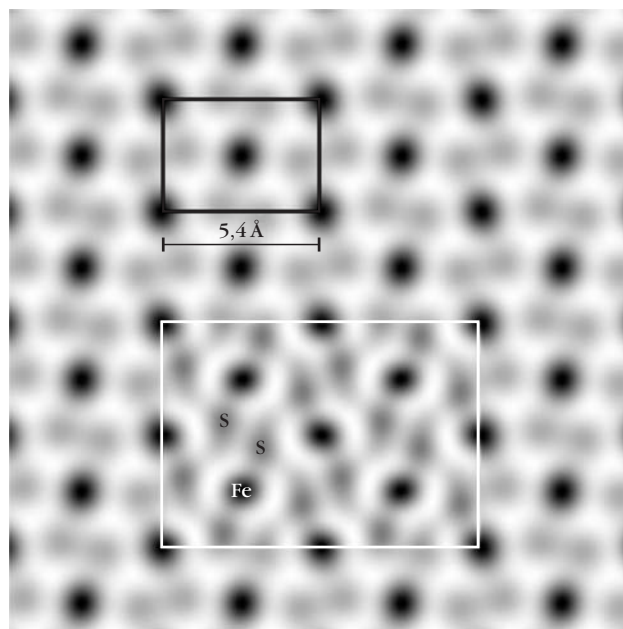
6. ábra. A meghatározott pg síkcsoport fázisviszonyait alkalmazva kapjuk az [110] vetületű pirít kísérleti elektronsűrűség-térképét.



Irodalom

1. B. K. Vainshtein, Z. G. Pinsker, *Journ. Phy. Chem. SSSR* 23 (1949) 1058.
2. J. M. Cowley, A. F. Moodie: The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Cryst.* 10 (1957) 609–619.
3. S. Iijima: High resolution electron microscopy of crystal lattice of titanium-niobium oxide. *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 5891–5893.
4. M. A. O'Keefe: n-Beam lattice images. IV. Computed two dimensional images. *Acta Cryst. A29* (1973) 389–401.
5. D. J. DeRosier, A. Klug: Reconstruction of three-dimensional structures from electron micrographs. *Nature* 217 (1968) 130–134.

7. ábra. A 6. ábra nagyított részletébe illesztett számított elektronsűrűség-kép (fehér keretben). A számított elektronsűrűség és a CTF-és szimmetriakorrigált kísérleti kép egyezése kielégítő. A vetület elemi celláját fekete keret jelzi.



6. R. Henderson, N. Unwin: Three-dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy. *Nature* 257(1975) 28–32.
7. D. L. Dorset, H. A. Hauptman: Direct phase determination for quasikinematical electron diffraction. *Ultramicroscopy* 1 (1976) 195–210.
8. T. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, X. D. Zou, S. Hovmöller: A crystal structure determined to 0.02 Å accuracy by electron microscopy. *Nature* 382(1996) 144–146.
9. T. E. Weirich, X. D. Zou, R. Ramlau, A. Simon, G. L. Cascarano, C. Giacobozzo, S. Hovmöller: Structures of nanometre-size crystals determined from selected-area electron diffraction data. *Acta Cryst. A* 56(2000) 29–35.
10. D. L. Dorset, S. Hovmöller, X. Zou (eds.): Electron Crystallography. *NATO ASI Series Volume* 347(1997).
11. X. Zou, S. Howmöller, P. Oleynikov: Electron Crystallography. Electron Microscopy and Electron Diffraction. *IUCr Texts on Crystallography* 16. Oxford Science Publications (2011).
12. I. Cora, I. Dódy, P. Pekker: Electron crystallographic study of a kaolinite single crystal. *Applied Clay Science*, 90(2014) 6–10.
13. S. T. Park, D. J. Flannigan, A. H. Zewail: 4D electron microscopy visualization of anisotropic atomic motions in carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 134(2012) 9146.
14. Cora I., Pekker P., Dódy I.: Elektron-difrakciós technikák a transzmissziós elektronmikroszkópos anyagvizsgálatban. *Anyagvizsgálók Lapja* 2013/3–4 74–84.
15. P. Németh, I. Dódy, M. Pósfai, P. R. Buseck: Complex defect in pyrite and its structure model derived from geometric phase analysis. *Microscopy and Microanalysis* 19, 05 (2013) 1303–1307.

MIÉRT JÓ A KRISTÁLY, HA HIBÁS?

Kovács László
MTA Wigner FK SZFI, Kristályfizikai Csoport

„A kristályokban, éppúgy mint az emberekben, nem a tökéletességet tartjuk a legérdekesebbnek. Gyakran hibáik természete és mennyisége határozza meg alkalmasságukat és fontos tulajdonságaikat.”¹

Az idézett mottót először *Watterich Andrea* kolléganóm választotta *Pontbibák adalékolt alkáli-balogennidekben* című könyvéhez 1978-ban [1]. Az azóta eltelt 36 év semmit sem csökkentett az állítás időszerűségén. Azonban a vizsgált anyagok és módszerek köre jelentősen kibővült: a szigetelő egykristályok területén is számtalan további rendszer kutatására került sor. Ezek közül különösen fontosak az oxidok (beleértve az összetett oxianionokat tartalmazó kristályokat is), amelyek kristályhibáikkal együtt a mikroelektronikában, optikában, sugárzások detektálásában, üzemanyagcellákban egyaránt döntő szerepet játszanak.

A kristályhibákat méretük (dimenziójuk) alapján négy kategóriába sorolhatjuk: ponthibák (0D), vonalhibák (1D), felülethibák (2D) és térfogati hibák (3D). A ponthibák, mint a rácshianyhely (vakancia), rácsközti idegen vagy saját atom, szennyező atom, vagy ezek kisebb, komplexekbe rendeződött csoportosulásai, az ezeken befogódott elektronok vagy lyukak a kristályok számos makroszkopikus tulajdonságát is jelentős mértékben befolyásolják. Ma már nem csak a ponthibák szerkezetének meghatározása a fő feladat, hanem azok felhasználása a kívánt tulajdonságú kristály előállítására. A közelmúltban e folyóirat hasábjain már bemutattam néhány példát az ezen a területen elért legújabb eredményeinkből [2], most további érdekességeket szeretnék az olvasók elé tárni.

A levegőn előállított oxidkristályok egyik fő szennyezője a hidroxidion (OH⁻). Ezek a növesztés során épülnek be a kristályokba a rácsbeli oxigénionok helyére, és nyújtási rezgési sávjuk a ≈2,7–3,0 μm-es

közép infravörös (IR) hullámhossztartományban detektálható, ahol az oxidkristályok többsége átlátszó [3]. A megfigyelhető abszorpciós sáv pozícióját, azaz a rezgés frekvenciáját, a hidroxidionok környezetében elhelyezkedő atomok által kialakított potenciál határozza meg. Az abszorpciós sáv alakját (félértékszélességét) pedig az energetikailag enyhén különböző rezgések burkológörbéje, a sáv inhomogén vonalkiszélesedése adja. A rezgési sáv tehát rendkívül érzékeny a hidroxidion környezetében elhelyezkedő többi kristályhibára is, miáltal a kristály hibaszerkezetének szondájaként viselkedik.

A hidroxidionok jelenlétét szinte minden, a Wigner Fizikai Kutatóközpontban előállított oxidkristályban – niobátokban, mint a LiNbO₃ és K₃Li₂Nb₅O₁₅, borátokban, mint az YAl₃(BO₃)₄ és Li₆Y(BO₃)₃, vagy a bizmutoxid alapú kristályokban, mint a Bi₄Ge₃O₁₂, Bi₁₂SiO₂₀ és Bi₂TeO₃ stb. – megfigyeltük. A legváltozatosabb eredményeket a fotorefraktív tulajdonsága miatt évtizedek óta az érdeklődés középpontjában levő lítiumniobát kristályokon kaptuk. Kiderült, hogy a fény hatására létrejött törésmutató-változással létrehozott hologramok termikus rögzítéséért is a kristálybeli hidroxidionok a felelősek. A különböző összetételű, különböző Li/Nb arányú Li_{1-5x}Nb_{1+x}O₃ kristályokban (0 ≤ x ≤ 0,01) a hidroxidionok rezgési sávja is különböző alakot vesz fel. A Czochralski-módszerrel, olvadékból, homogén összetételben növeszthető kongruens kristályban, x ≈ 0,01, ahol mintegy 1% Nb-többlet és 4% Li-vakancia található, az abszorpciós sáv ≈30 cm⁻¹ hullámszám-szélességű, és számos egymást átfedő komponensből áll. Ezek a komponensek a különböző hibahelyek környezetében elhelyezkedő hidroxidionok rezgéseitől származnak. A sztöchiometrikus összetételű kristályban, amelyek káliumoxidot mint oldószert tartalmazó olvadékból (fluxból) növeszthetők, és amelyekben a Li-helyet elfoglaló Nb-ionok mennyisége elhanyagolható (Li/Nb ≈ 1, azaz x ≈ 0), a protonok számára csak egyetlen típusú energetikailag kedvező hely található, így az OH⁻ sáv egyetlen összetevőből áll, amelynek szélessége 300 K hőmérsék-

Készült a Magyar Tudományos Akadémián *A kristallográfia nemzetközi éve: 2014* alkalmából rendezett tudományos ülésen, 2014. május 8-án elhangzott előadás alapján.

¹ P. D. Townsend, J. C. Kelly: *Colour centres and imperfections in insulators and semiconductors*. Sussex University Press, 1973.