МИКРОСКОПИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАТРАТОВ С АТОМНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Р.Рамлау, Ю.Грин, Институт химической физики
твёрдых тел Общества Макса Планка
Х.Савада, компания JEOL (U.K.) LTD

УДК 620.187; ВАК 01.04.18

Установка электронного микроскопа Grand ARM с системой двойной коррекции аберраций в режимах STEM и TEM открыла новые горизонты возможностей для Отдела химического металловедения Института химической физики твёрдых тел Общества Макса Планка. Множество интерметаллических соединений, которые характеризуются как высокой сложностью, так и красотой структуры, ожидают своей очереди быть изученными. Теперь могут быть окончательно решены многолетние научные проблемы. Интерметаллические клатраты являются ярким примером таких соединений и прекрасным объектом для исследований с максимальным разрешением. Первые результаты получены для боросилицида калия со структурой типа клатрат-I.

ПРИБОР

Электронный микроскоп JEM-ARM300F компании JEOL, известный также под названием "Grand ARM", был установлен в Институте химической физики твёрдых тел Общества Макса Планка (Max-Planck Institute for Chemical Physics of Solids – MPI CPfS) в ноябре 2014 года. Этот прибор был вторым в новой серии, первым за пределами Японии и первым с системой двойной коррекции. Сферическая аберрация C_s как конденсорной, так и объективной линз устраняется благодаря сложным электронно-оптическим корректорам, которые встроены в системы формирования пучка и изображения соответственно. Это обеспечивает максимально возможное пространственное разрешение как в случае сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM), так и просвечивающей электронной микроскопии (Transmission Electron Microscopy, TEM). При ускоряющем напряжении 300 кВ разрешение в STEM-режиме составляет около 50 пм, а в TEM-режиме – от 50 до 70 пм (в зависимости от применяемого критерия разрешения). Характеристики при 80 кВ также впечатляют: 90 пм в режиме STEM; от 80 до 100 пм в режиме TEM. К счастью, подавляющее большинство соединений, синтезируемых Отделом химического металловедения, не подвержены повреждениям при высоком ускоряющем напряжении (300 кВ) и могут исследоваться при максимальном разрешении. Однако некоторые вещества, например соединения легких элементов (B, C), для обеспечения стабильности должны исследоваться при 80 кВ, хотя это и приводит к уменьшению разрешения.

Отдел химического металловедения MPI CPfS занимается получением новых классов интерметаллических соединений, углубленным изучением взаимосвязи между взаимодействием атомов, организацией кристаллических структур и химическими и физическими свойствами таких веществ, а также разработкой экспериментальных и теоретических методов исследований. В соответствии с этими направлениями, электронному микроскопу Grand ARM отводится роль полнофункциональной химической лаборатории. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDXS) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS) позволяют проводить химический анализ нанобъемов и даже определять химическую природу отдельных атомов.

Ввиду необходимости эксплуатации Grand ARM в условиях городской среды, в университетском городке было специально построено здание новой лаборатории. В тесном сотрудничестве с ведущими немецкими и швейцарскими инженеринговыми компаниями были найдены решения для стабилизации температуры, изолирования Grand ARM от всех вибраций, а также экранирования и компенсации воздействия внешних постоянных и переменных электромагнитных полей (рис.1).

КЛАТРАТЫ

Семейство клатратных структур было тщательно классифицировано разными авторами с использованием различных

схем (например, [1, 2]). Один из важных структурных видов – клатрат-I (ср 54). Как и другие типы клатратов, данная структура имеет тип "хозяин – гость": 46 тетраэдрически расположенных атомов-хозяев образуют в элементарной ячейке два вида полостей в форме 20-элементной (додекаэдрической) и 24-элементной (тетракайдекаэдрической) клеток (рис.2). Эти плотно упакованные клетки-хозяева заняты атомами-гостями. Гостевые атомы могут быть химически удалены, и клатрат остается метастабильным. Таким образом, при определенных обстоятельствах может быть получен новый полиморф, как это было продемонстрировано для германиевых клатратов II-го (Ge сF 136) и I-го (Ge сР 46) видов [3, 4].

Многие клатраты I-го вида, часто с кремнием или германием в качестве основы каркаса вещества-хозяина, могут применяться в термоэлектрических устройствах [5–7]. Также сообщается, что в некоторые из них, например $\text{Na}_{5.5}(\text{H}_2)_{2.15}\text{Si}_{46}$ и $\text{K}_{8-x}(\text{H}_2)_y\text{Si}_{46}$, в качестве гостя могут быть инкапсулированы молекулы H_2 , поэтому возможно их применение для хранения водорода [8, 9].

Первым синтезированным боросилицидом был $\text{K}_7\text{B}_7\text{Si}_{39}$ [10], что согласуется с концепцией Цинтля – Клемма при электронном балансе $[\text{K}^+]_7 [\text{B}^-]_7 [\text{Si}^0]_{39}$. Вместе с родственным четвертичным боросилицидом $\text{K}_3\text{Rb}_4\text{B}_7\text{Si}_{39}$ [11] они являются единственными известными клатратами, в которых атомы бора выступают в качестве хозяев. Замещение кремния бором приводит к значительному уменьшению параметра решетки по сравнению с бинарным силицидом $\text{K}_{8-x}\text{Si}_{46}$ ($x < 1$) [12]. Это уменьшение может способствовать включению небольших гостевых ионов в клетки, сформированные веществом-хозяином. Поэтому кремниевые клатраты с бором в структуре вещества-хозяина обеспечивают возможности для синтеза узкозонных полупроводников и являются перспективными материалами для термоэлектрических приложений. Согласно рентгеновским исследованиям [10], соединение кристаллизуется в пространственную группу $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ (№ 223) с параметром $a = 0,9952$ нм. Калий занимает все крупные клетки (6d) и половину меньших клеток (2a). В свою очередь кремний и бор совместно используют 16i-элементы решетки хозяина в соотношении 9:7. Однако расположение калия в 2a и бора в 16i не было ни доказано, ни исключено при рентгеновском исследовании. Поэтому этот вопрос все еще находится в фокусе научных интересов.

Конечно, две подструктуры (атомы гостя и хозяина) не могут не взаимодействовать. Занятие мест атомов-хозяев бором изменяет размер клеток и влияет на расположенные в них атомы-гости. Например, гостевой атом может быть смещен из центра клетки. Указанное относится как к упорядоченным, так и к неупорядоченным структурам. Термин "упорядоченный" используется здесь для обозначения дальнего порядка, тогда как "неупорядоченный" подразумевает только ближний порядок между субструктурами хозяина и

Рис.1. Электронный микроскоп JEM-ARM300F (Grand ARM) компании JEOL

Рис.2. Кристаллическая структура $\text{K}_7\text{B}_7\text{Si}_{39}$ при наблюдении в направлении $[100]$. Для наглядности не показано разделение позиций (16i, 24k). Зеленым обозначены атомы (Si + B) в позиции 16i, красным – Si в 24k и 6c, синим – K в 2a и 6d. Пентагональные додекаэдры показаны синим, тетракайдекаэдры – серым (в [10] приведены полные координаты атомов и коэффициенты смещения)

гостя. В случае четвертичного соединения $\text{K}_3\text{Rb}_4\text{B}_7\text{Si}_{39}$ [11] ситуация еще сложнее, так как гостевые атомы Rb и K распределяются по клеткам больших и меньших размеров. Предполагается, что Rb занимает исключительно большие (тетракайдекаэдрические) клетки, тогда как K может занимать как небольшие (додекаэдрические), так и большие клетки. Боросилициды наглядно иллюстрируют одну из актуальных проблем химического металловедения: необходимость ис-

Рис.3. Проекция структуры в направлениях [100] (а) и [111] (б). Размер ячейки и межатомные расстояния Si-Si, Si-Si/B и Si-K указаны в пм. Зеленым обозначены атомы (Si + B) в позиции 16i, красным – Si в 24k и 6c, светло-синим – K в 2a (центр маленькой додекаэдрической клетки), темно-синим – K в 6d (центр большой тетракайдекаэдрической клетки)

следовать локальные отклонения от идеальной кристаллической структуры, включая вариации локальной симметрии, и их реализацию в химических связях.

Так как в соединении $K_7B_7Si_{39}$ размер боковых интервалов в связях Si-Si и Si-K в проекции вдоль осей [100] и [111] составляет около 47 и 43 пм соответственно (рис.3), для исследования целесообразно применение STEM и TEM с коррекцией аберрации. Однако даже для самых мощных приборов изучение структурных взаимодействий калия и бора остается сложной задачей. При этом $K_7B_7Si_{39}$ позволяет проверить максимальное разрешение прибора, так как по сравнению с другими клатратами он довольно устойчив к воздействию электронного луча, хотя слишком интенсивное длительное облучение может выбивать бор и калий из кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Микроструктурные образцы были измельчены в агатовой ступке, диспергированы в н-бутаноле и распределены на поверхности перфорированной углеродной пленки. Описанный выше электронный микроскоп Grand ARM (JEM-ARM300F) использовался в режимах TEM и STEM с двойной коррекцией аберраций при ускоряющем напряжении 300 кВ. TEM-изображения были записаны на 4k×4k CCD-матрицу (Gatan US4000), а STEM-изображения были получены с помощью HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) детектора. Для исключения влияния загрязнений эксперимент проводился при скрупулезном соблюдении чистоты. Изображения на рис.4 и 8 полу-

Рис.4. Модели TEM-изображений гипотетических структур K_6Si_{46} (а), K_7Si_{46} (б) и K_8Si_{46} (в) при съемке в направлении [100] с функцией коррекции аберрации при оптимальном фокусе и $t = 5$ нм ($C_s = 20$ мкм, $\Delta = 5$ нм, $a/2 = 0,2$ мрад, $\Delta f = -8$ нм). Обратите внимание на разницу контраста в позициях 2a (обозначены красными стрелками)

чены в результате моделирования структур с использованием программного пакета EMS ($C_s = +20$ мкм; параметр сглаживания – 5 нм; полуугол сходимости – 0,2 мрад). Все представленные микрофотографии подверглись только незначительной обработке полосовым фильтром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки возможностей TEM с коррекцией аберраций были смоделированы изображения (рис.4) тройного боро-силицида $K_7B_7Si_{39}$ и некоторых бинарных гипотетических структур. В K_6Si_{46} (рис.4а) позиции 2a не заполнены (калий отсутствует в додекаэдрических клетках), а в K_8Si_{46} (рис.4в) 2a полностью заняты. В K_7Si_{46} (рис.4б) наблюдается промежуточная ситуация, когда заполнена половина позиций 2a, что наилучшим образом аппроксимирует расположение гостевых атомов K в соединении $K_7B_7Si_{39}$, статистически занимающих половину додекаэдрических клеток. При TEM с коррекцией аберраций (предполагаемое разрешение – 0,1 нм) на участке 2a проявляются небольшие вариации контраста (красные стрелки на рис.4). При сравнении TEM-изображения на рис.5 с рис.4 заметны различные позиции атомов K на участках 2a. Некоторые из таких участков, расположенные горизонтально и вертикально между похожими на розетки объектами, обозначены красными стрелками. Следует учитывать, что все изображения являются проекциями. Так, в направлении [100] наблюдается один элемент 2a на ячейку (1 нм). При толщине образца 3 нм три разных участка 2a проецируются

Рис.5. ТЕМ-изображение $K_7B_7Si_{39}$, полученное при съемке с коррекцией aberrаций в направлении [100]. В режиме недофокусировки атомы отображаются как черные точки. Элементы 2а, половина из которых по статистике должны быть заняты калием, расположены по горизонтали и вертикали между "розетками". Красные стрелки указывают на некоторые из позиций (точнее – колонки), которые явно заняты разными атомами

друг на друга, что приводит к эффективному заполнению всей колонки. Идеальная проекция друг на друга может быть нарушена смещением атома К из 2а в зависимости от занятости кубической структуры 16i (на рис.2 обратите внимание на синие додекаэдрические клетки! Синий атом К в центре 2а окружен кубом зеленых атомов В/Si в 16i.). Разные варианты занятия позиции 2а еще более убедительно демонстрируют ТЕМ-изображение на рис.6 и HAADF-STEM-изображение на рис.7а. Представленные экспериментальные результаты показывают неупорядоченное расположение К на участке 2а. Однако проведенные ранее ТЕМ-исследования [13] выявили существование очень малых упорядоченных областей, связанных с локальным снижением симметрии. Эти, казалось бы, противоречивые результаты подчеркивают трудности использования ТЕМ и STEM сверхвысокого разрешения для исследования больших областей образца.

Что касается расположения В на участке 16i с двумя атомами в колонке на одну ячейку (1 нм), то ТЕМ-изображения в направлении [100] вообще не дают доказательств их присутствия. Сравнение моделей $K_7B_7Si_{39}$ (рис.8а) и гипотетической структуры K_8Si_{46} (рис.8а) показывает, что ожидаемый контраст очень мал, но в случае упорядоченности он будет значительно повышен. С другой стороны, согласно данным HAADF-STEM (рис.7б), присутствие бора и отсутствие кремния на соответствующих позициях может быть заметно на

Рис.6. Слева (а) – ТЕМ-изображение $K_7B_7Si_{39}$, полученное при съемке с коррекцией aberrаций в направлении [100] (тот же участок, что и на рис.5). В режиме перефокусировки атомы отображаются белыми. Красные стрелки указывают на фактически незанятые и полностью занятые элементы (колонки) 2а. Справа (б) – изображение очень тонкого образца, когда преобразование Фурье распространяется на $(63 \text{ pm})^{-1}$

изображении. Характерные отличия (отмеченные на рис.7б) видны при сравнении разных элементов 16i (занимаемых атомами как В, так и Si), а также между некоторыми участками 16i и 24k (всегда занятыми атомами Si) вдоль внешнего кольца "розетки" (на рис.3а обозначены зеленым и красным соответственно). Моделируемое изображение HAADF-STEM на рис.7в основано на статистических данных о расположении К в 2а и В в 16i. Таким образом, контрастные различия между участками 16i и 24k вряд ли могут быть снова реализованы.

HAADF-STEM-изображение (рис.7б) примечательно также тем, что четко видны 12 элементов, образующих внутреннее кольцо "розеток", что не всегда достижимо. Принимая во внимание расчетное межатомное расстояние 113 пм (рис.3а), которое, безусловно, находится в пределах разрешающей способности микроскопа, необходимо учитывать наличие дефектных (по своей природе или в результате повреждения лучом) тетракайдекаэдры. На рис.7б показаны пары Si–К с расчетным межатомным расстоянием 47 пм. Соответствующие колонки содержат один атом К и два атома Si на элементарную ячейку (1 нм). Хотя получить четкое изображение пар, как правило, не удается, форма пятен указывает на наличие двух атомов.

ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Некоторые проблемы, связанные с упорядоченностью атомов-хозяев и атомов-гостей в боросилицидах со струк-

Рис.7. Слева (а) – STEM-изображение (с HAADF-детектором) $K_7B_7Si_{39}$, полученное при съемке с коррекцией aberrаций в направлении $[100]$. Атомы калия в позициях (колонках) 2а заметны лучше, чем на TEM-изображениях. Красные стрелки указывают на некоторые из таких позиций. В центре (б) – увеличенное HAADF-STEM-изображение. Белыми кругами выделены пары Si-K с расчетным межатомным расстоянием 47 нм. К сожалению, эта величина находится за пределами разрешающей способности микроскопа, однако удлиненная треугольная форма пятен указывает на наличие двух атомов. Вдоль наружного кольца обозначенных красным пунктиром "розеток" чередуются атомы Si в позиции 24к и B/Si в 16i. Пары в позициях 16i отмечены зеленым. Хорошо видны различия размещения кремния и бора в 16i. Контрастные различия заметно выше, чем ожидалось для TEM-изображений. Справа (в) – модель HAADF-STEM-изображения для $K_7B_7Si_{39}$ в направлении $[100]$. Толщина образца $t = 10$ нм, толщина среза $\Delta t = 0,5$ нм, апертура линзы конденсора – 30 мрад (половина угла), область сканирования – 100×100 пикселей

Рис.8. Модели TEM-изображений $K_7B_7Si_{39}$ (а) и гипотетической структуры K_7Si_{46} (б) в направлении $[100]$ для съемки с коррекцией aberrаций при оптимальном фокусе для образца толщиной $t = 5$ нм ($C_s = 20$ мкм, $\Delta = 5$ нм, $a/2 = 0,2$ мрад, $\Delta f = -4$ нм). Внизу представлены профили интенсивности на участке 16i (позиции атомов В) вдоль красных линий

турой типа клатрат-I, в настоящее время уже могут быть решены. Достигнуто углубленное понимание взаимосвязи между субструктурами хозяев и гостей. Полученные результаты могут быть применены к другим клатратам, например, с тремя различными видами элементов, включая вакансии на позициях хозяев. В дополнение к STEM и TEM при максимальном разрешении Grand ARM последующие эксперименты будут включать спектральные исследования с атомным разрешением.

Авторы выражают благодарность профессору д-ру Вальтеру Юнгу (Университет Кельна и MPI CPFS, Дрезден) за подготовку исследованных боросилицидов, Уту Кёлер (MPI CPFS) за техническую помощь в использовании микроскопа, д-ру Михаэлю Баитингеру и д-ру Бодо Бёме (оба – MPI CPFS) за интересные дискуссии. Также благодарим Фумио Хосокава (BioNet Ltd. и Токийский технологический институт) за модель HAADF-STEM-изображения, представленную на рис.7в.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovnir K.A., Shevelkov A.V. Semiconducting clathrates: synthesis, structure and properties // Russ. Chem. Rev. 73. 2004. 923.
2. Nolas G.S. (Ed.). The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates. Springer, Dordrecht, 2014.
3. Guloy A.M. et al. A guest-free germanium clathrate // Nature 443. 2006. 320.
4. Böhme B. Neue Präparationswege für intermetallische Verbindungen. Thesis, Technical University Dresden, 2010. Logos, Berlin, 2010.
5. Nolas G.S. et al. Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications // Appl. Phys. Lett. 73. 1998. 178.
6. Cohn J.L. et al. Glasslike Heat Conduction in High-Mobility Crystalline Semiconductors // Phys. Rev. Lett. 82. 1999. 779.
7. Christensen M., Johnsen S., Iversen B.B. Thermoelectric clathrates of type I. Dalton Trans. 39. 2010. 978.
8. Neiner D. et al. Hydrogen Encapsulation in a Silicon Clathrate Type I Structure: $Na_{5.5}(H_2)_{2.15}Si_{46}$: Synthesis and Characterization // J. Am. Chem. Soc. 129. 2007. 13857.
9. Neiner D. et al. Synthesis and characterization of $K_{(8-x)}(H_2)_ySi_{46}$ // Inorg. Chem. 49. 2010. 815.
10. Jung W. et al. $K_7B_7Si_{39}$, a borosilicide with the clathrate I structure // Angew. Chem. Int. Ed. 46. 2007. 6725.
11. Jung W., Grin Y., Baitinger M. 6th Intern. Conf. Inorg. Materials, Dresden 2008. P. 2–70.
12. Böhme B. et al. Oxidation of M_4Si_4 ($M = Na, K$) to Clathrates by HCl or H_2O // J. Am. Chem. Soc. 129. 2007. 5348.
13. Ramlau R. and Yücelen E. 17th Intern. Microsc. Congr., Rio de Janeiro 2010, M21.26.