

УДК 537.533.35

# СТРУКТУРНО–МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НАНОЧАСТИЦ И ЕГО ПРОБЛЕМЫ

© 2011 г. К. С. Максимов, С. К. Максимов  
Национальный исследовательский университет МИЭТ

Применение продуктов нанотехнологий требует идентификации их структуры и габитуса. Продемонстрированы особенности электронограмм, которые могут вызывать затруднения при идентификации атомарной структуры нанобъектов с дефектной структурой, включающей двойники и антифазные границы. Описаны методы идентификации морфологии наночастиц с помощью растровой электронной микроскопии, основанные на применении освещающих пучков с разными углами сходимости, и отмечены затруднения, присущие этим методам.

**Ключевые слова:** нанотехнологии, наночастицы, идентификация структуры и габитуса, двойники, антифазные границы, электронограммы, сходящиеся электронные пучки.

Каталитическая активность наночастиц, в том числе в биосфере, определяется их структурой и огранкой (габитусом) [1, 2]. Не существует технологий, обеспечивающих формирование частиц одного единственного размера. В наном мире размер, структура и габитус термодинамически взаимосвязаны [3], и контроль совместимости технологий с биосферой требует выявления структурно–морфологических фракций, т. е. идентификации структуры и морфологии отдельных частиц, а не только определения средних характеристик их массивов [1–7]. Структуру отдельных частиц контролируют посредством локальной электронографии, а контроль их габитуса основан на микроскопических методах [8]. Однако в свете экологической безопасности контроль структуры и морфологии — две стороны одной медали, и в настоящем обзоре обобщены проблемы, связанные с определением и структурой, и габитуса.

## Особенности структуры наноразмерных частиц и их локальные электронограммы

Дефектная структура наночастиц во многом определяется релаксацией напряжений поверхностного натяжения [3, 9]. При двойниковании плоскость, параллельная междвойниковой грани, остается неискаженной [10], так как выход двойника на грань не вызывает на ней ступеней. Деформационное двойникование — основной механизм релаксации напряжений поверхностного натяжения, поскольку обеспечивает минимизацию поверхностной энергии [11]. Оно неразрывно связано с

огранкой, и даже в частицах с размером в 5 нм возникают двойниковые границы всех ориентаций (рис. 1, а) [12]. Упорядочение способствует формированию «нерифленых» поверхностей в двух и более компонентных нанокристаллах (рис. 1, б и в) [13]. Развитие антифазных доменов снижает поверхностную энергию, создавая условия для формирования граней, обогащенных компонентом, что уменьшает поверхностное натяжение [14]. Каждая грань «стремится обзавестись своими двойником и антифазным доменом», и по мере развития огранки плотность двойников и антифазных границ стабилизируется. В нанобласти развитие атомарной и дефектной структуры неразрывно и может характеризоваться единым термином «структурирование».

Единство атомарной и дефектной структуры нанобъектов отражается на особенностях отвечающих им дифрактограмм. В обзоре обобщены наблюдения дифракционных эффектов, которые можно объяснить высочайшей плотностью двойников и антифазных границ как типичнейших проявлений структурирования.

**Обратная решетка и электронограммы кристаллов с двойниками.** В результате двойникования в обратном пространстве появляются плоскости, содержащие рефлекс двойников. В обратном пространстве ГЦК кристалла эти плоскости делят вектор [222] на 6 частей (рис. 2, а). Расстояние между этими плоскостями  $\Delta_{111}^* = |\mathbf{d}_{111}^*|/3$ , где  $\mathbf{d}_{111}^*$  — вектор [111]. Для кристаллов с постоянными решетками от 0,35 до 0,70 нм значение  $\Delta_{111}^*$  изменяется от 0,011 до 0,008 нм<sup>-1</sup>, что соизмеримо с протяженностью

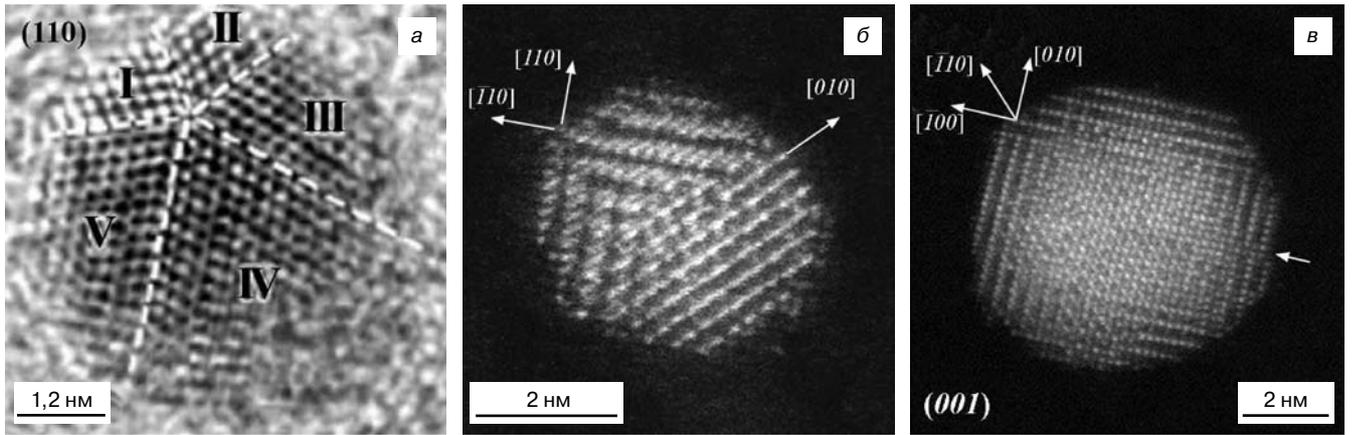


Рис. 1. Двойникование и упорядочение в наночастицах:

*a* — двойники в частице Au размером  $\approx 5$  нм; *б* — частица FePt размером  $\approx 4$  нм с 3 доменами, каждый «обслуживает» несколько граней; *в* — частица FePt размером  $\approx 7$  нм, каждая грань  $\{001\}$  «обзавелась своим доменом». Наклон направления чередования компонент вызывает рифление, т. е. формирование атомарных ступеней на гранях (рис. б). Рифление устраняется, если направление чередования компонент нормально к плоскости грани. Контраст центральной части изображения отражает перекрытие доменов разных типов и толщины. Антифазные границы — границы вращения, единственная граница трансляционного типа указана стрелкой (рис. в)

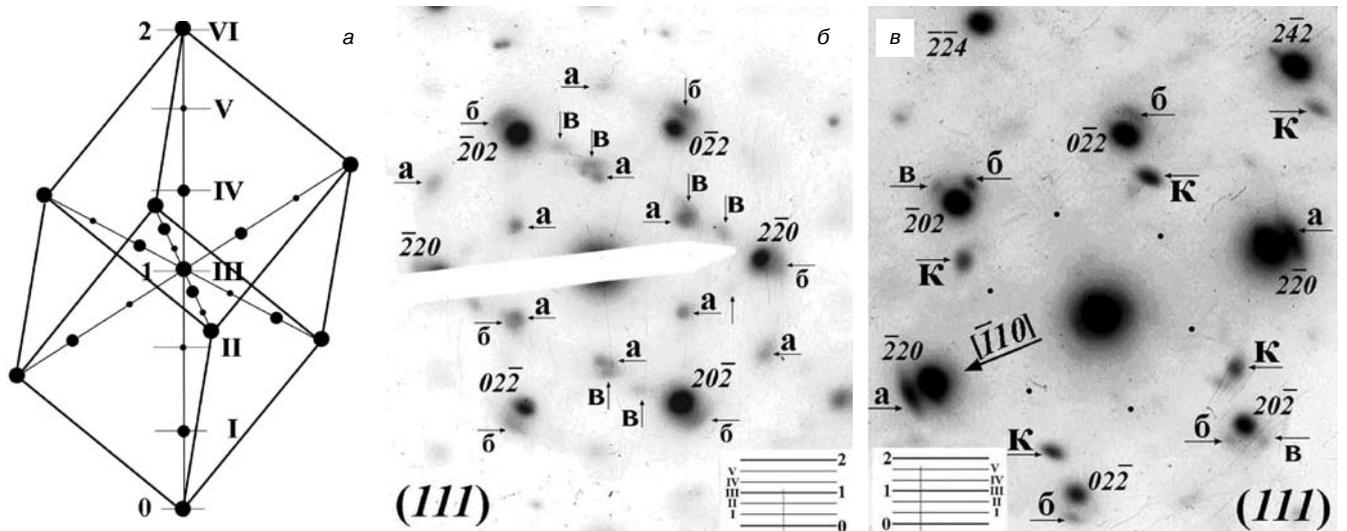


Рис. 2. Влияние плотности двойников и ошибки возбуждения:

*a* — схема обратного пространства для кристалла с двойниками (● — позиции рефлексов для проекции  $[111]$ ; • — позиции рефлексов двойников  $[\bar{1}11]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ; • — позиции рефлексов, обусловленных двойной дифракцией; штриховые линии, проходящие через рефлексы, — плоскости с рефлексами; арабские цифры — номера зон Лауэ; латинские — номера плоскостей с двойниковыми рефлексами); *б* — электронограмма для проекции  $[111]$  («а» — двойниковые рефлексы из первой двойниковой плоскости; «б» — двойниковые рефлексы, сателлиты рефлексов матрицы; «в» — рефлексы из двойниковых плоскостей; штриховая линия на врезке пересекает плоскости, рефлексы которых присутствуют на электронограмме); *в* — электронограмма, отвечающая отклонению от проекции  $[111]$  вокруг  $[\bar{1}10]$  (сателлиты «а», отвечающие двойнику  $1\bar{1}\bar{1}$  и лежащие на оси разворота, интенсивней сателлитов «б» и «в», отвечающих двойникам  $1\bar{1}\bar{1}$  и  $\bar{1}\bar{1}1$ ; рефлексы из первой двойниковой плоскости для проекции  $[111]$  подавлены, их позиции указаны точками; двойниковые рефлексы «К», принадлежат проекции  $[001]$  и формируют квадратичную сетку)

рефлекса вдоль рассеивающей колонки для дефектных кристаллов. И на электронограммах появляются рефлексы, не лежащие в нулевой зоне Лауэ, в непосредственной окрестности рефлекса  $000$  [15].

Даже для ГЦК кристаллов и проекции  $[111]$  расшифровка электронограмм от объектов с двойниками представляет трудности. Двойникование не только вносит добавочные рефлексы (рис. 2, б), оно искажает соответствие между симметрией объекта и симметрией дифрактограммы (рис. 2, в). Во избежание ошибок необходимо работать с проекциями  $(111)$  или  $(001)$ , для которых построены трехмерные сетки

рефлексов (для  $\langle 001 \rangle$  в работе [16]), или строить обратную решетку для данной проекции посредством преобразования координат:

$$x'_i = x_j(\mathbf{e}_j \mathbf{e}'_i) = \mathbf{x}_c \mathbf{e}'_i; \quad (1)$$

$$x_i = x_j(\mathbf{e}'_j \mathbf{e}_i), \quad (2)$$

где  $x_i$  — координаты для проекций  $[001]$  или  $[111]$ ;  $x'_i$  — координаты в новой проекции;  $\mathbf{e}'_i$  — орты системы координат для новой проекции;  $\mathbf{e}_i$  — орты системы координат для проекций  $[001]$  или  $[111]$ ;  $\mathbf{x}_c$  — вектор текущей точки,  $\mathbf{x}_c = x_i \mathbf{e}_i$ .

**Изменения фаз рассеянных электронных волн при переходе через антифазные или двойниковые границы и особенности электронограмм кристаллов с этими дефектами.** Антифазные и двойниковые границы — это дефекты, для которых фазы электронных волн, рассеянных по разные стороны от границы, различаются на величину [16]

$$\alpha = 2\pi(\mathbf{g}\mathbf{R}) = 2\pi \frac{1}{v}(h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2), \quad (3)$$

где  $\mathbf{g}$  — дифракционный вектор;  $\mathbf{R}$  — смещение, обусловленное дефектом;  $h_1, k_1, l_1$  — индексы вектора дифракции;  $h_2, k_2, l_2$  — индексы вектора смещения на дефекте;  $v$  определяется величиной смещения. Амплитуды электронных волн, рассеянных кристаллами с двухмерными дефектами, формируются по законам векторного суммирования. Закономерности электронограмм, отвечающих объектам с дефектами обоих типов, рассмотрены в работе [17]. Выводы этой работы могут быть суммированы следующим образом.

1. Двойникование и формирование антифазных доменов могут сопровождаться ослаблением интенсивности рефлексов, вплоть до их подавления, но антифазные границы вызывают изменение интенсивности только сверхструктурных отражений.

2. Двойникование и антифазные домены влияют на дифрактограммы независимо, и двойникование может подавлять сверхструктурные отражения, только если переход через двойниковую границу изменяет фазу рассеянной волны на  $\pi$ .

3. Антифазные границы могут вызывать на дифрактограммах возникновение сателлитов, а двойникование приводит к возникновению сателлитов не может.

**Влияние двойникования на электронограммы кубических кристаллов.** Для кристаллов с ГЦК структурой двойникование ведет к вариациям ориентации тетраэдра Томсона, и наложение рефлексов с идентичными по знаку дифракционными векторами исключено. Оно становится возможным по мере размывания рефлекса в результате дефектности кристалла и, в частности, при увеличении плотности двойниковых границ, а также использовании электронных пучков с большим углом сходимости\*. Влияние плотности двойников на дифрактограммы ГЦК кристаллов иллюстрирует рис. 3, на котором приведены электронограммы  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  с решеткой  $\text{CaF}_2$ , близкой к ГЦК.

В  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  двойникование обусловлено релаксацией напряжений вокруг преципитатов фазы с упорядоченным расположением ионов  $\text{Ba}^{+2}$  и  $\text{La}^{+3}$ . Однако в силу близости рассеивающих способностей Ba и La проявления упорядочения не накладываются на дифракционные проявления двойникования [18]. Проявления наложения практически не заметны на

рис. 3, а, но видны на рис. 3, б. Ряды отражений, ориентированные вдоль  $[1\bar{1}\bar{1}]$ , на рис. 3 пронумерованы, нулевой ряд проходит через рефлекс 000.

Электронограмма, приведенная на рис. 3, а, отвечает области со средней плотностью двойников, а на рис. 3, б — максимальной плотности, о чем говорит

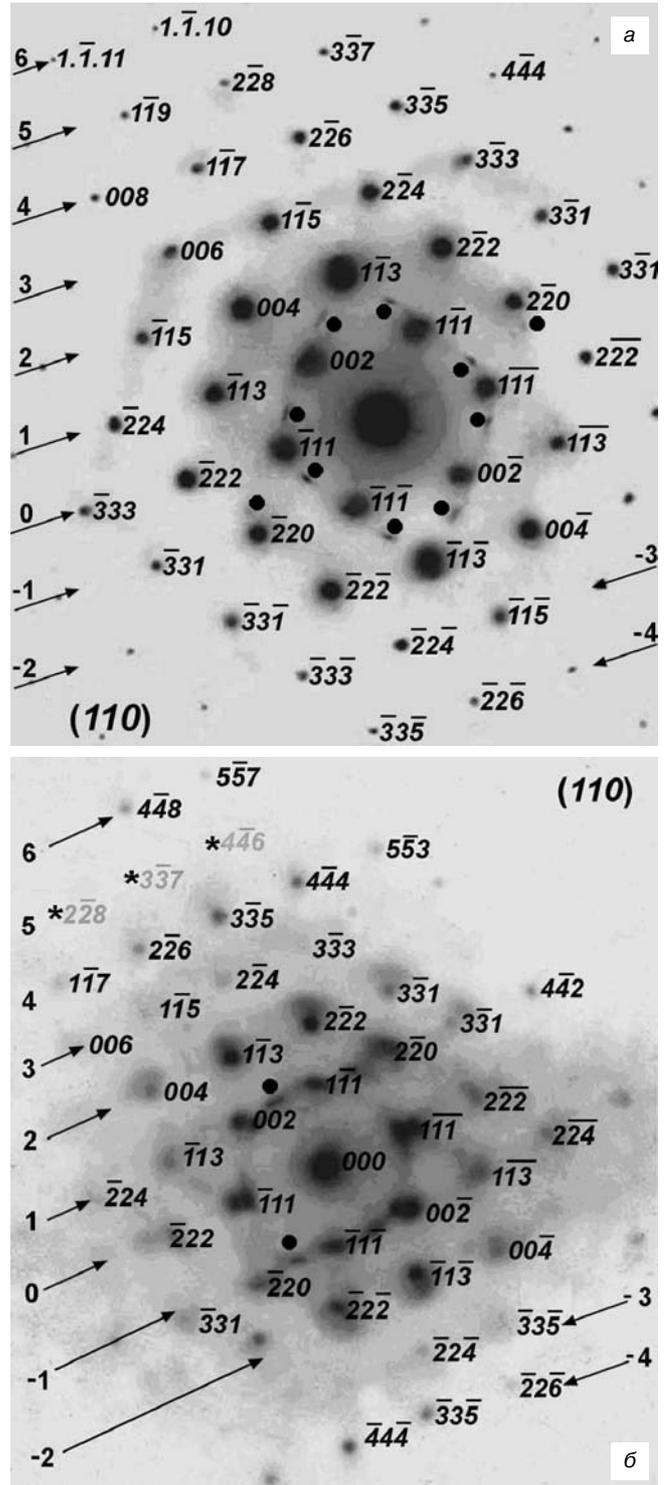


Рис. 3. Электронограммы кубического  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  для проекции  $[110]$ : а — средняя плотность двойников; б — максимальная. Указаны индексы рефлексов матрицы, рефлексы двойников маркированы точками

\* Для получения электронограммы, отвечающей отдельной частице, приходится использовать сходящиеся пучки.

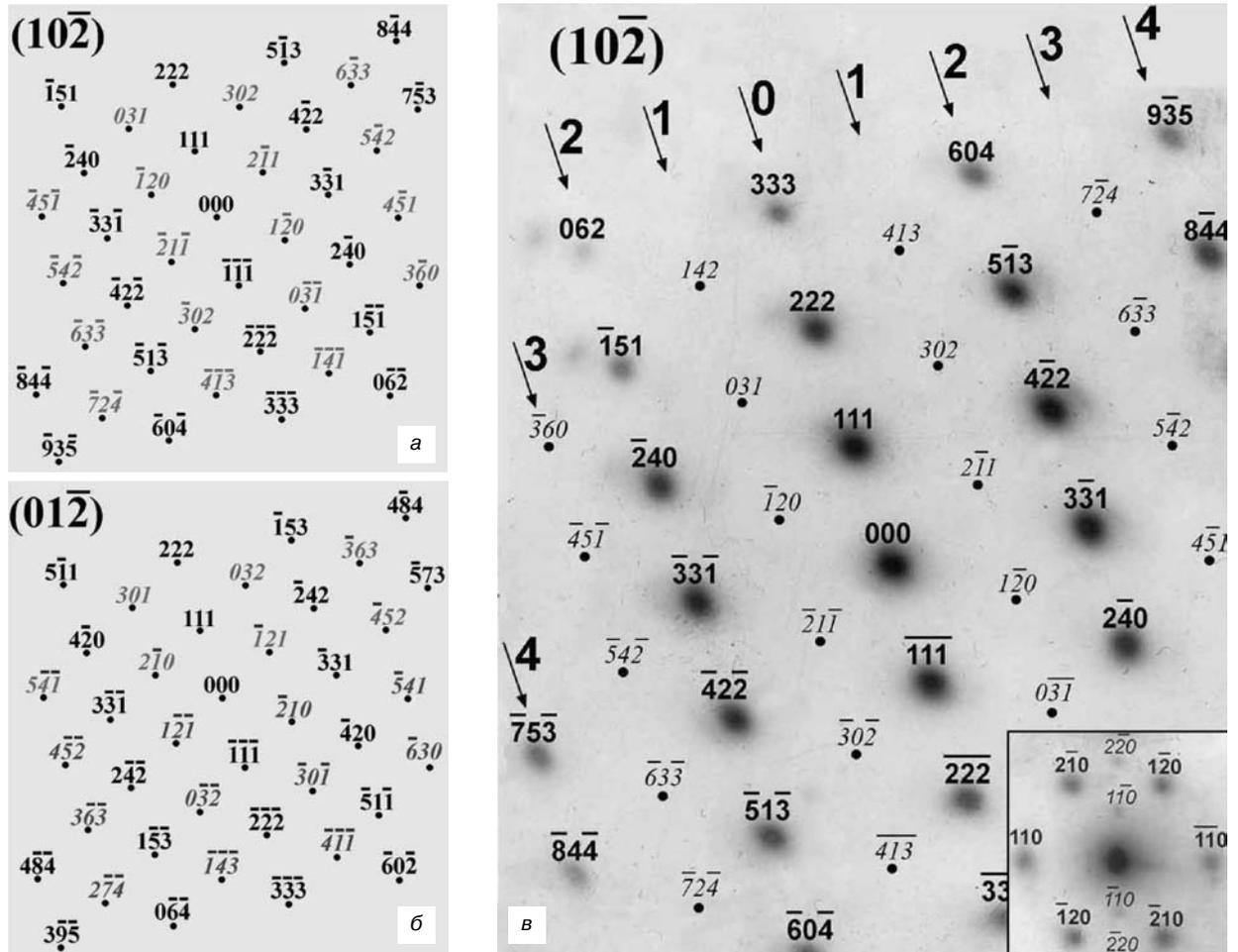


Рис. 4. Электронограммы тригонального  $\text{Ca}_2\text{LaF}_8$ :

а, б — схемы электронограмм для проекций  $[10\bar{2}]$  и  $[01\bar{2}]$  соответственно; в — электронограмма, возникающая при наложении двойников.

Индексы наблюдаемых рефлексов указаны прямым шрифтом, исчезающих — курсивом; точки — позиции отсутствующих рефлексов; врезка — центральная часть электронограммы для проекции  $[001]$  с шестью рефлексами типа  $2\bar{1}0$

размытие двойниковых отражений, вплоть до превращения их в диффузные тяжи по направлениям  $\langle 111 \rangle$ . На рис. 3, а характерная интенсивность отражений уменьшается по мере увеличения номера ряда, и рефлексы  $4\bar{4}8$  или  $5\bar{5}7$  в соответствии с их удаленностью от  $000$  слабее, чем более близкие к  $000$  отражения  $3\bar{3}7$  или  $4\bar{4}6$ . На рис. 3, б рефлексы нечетных рядов имеют более низкую среднюю интенсивность, чем четных, а пятый ряд отсутствует вообще, и позиции его рефлексов  $3\bar{3}7$  или  $4\bar{4}6$  указаны звездочками. Кажущаяся плоскость двойникования, наблюдаемая на рис. 3, б, отражает осреднение плоскостей двойникования для разных двойников. Даже частичное перекрытие рефлексов с разными фазами достаточно для ослабления результирующих отражений, и это ослабление возрастает по мере удаления от рефлексов  $000$  в связи с прогрессирующим размытием.

**Влияние двойникования на электронограммы некубических кристаллов.** В некубических кристаллах в результате двойникования возможно прямое наложение рефлексов, различающихся по фазе. Например, для кристаллов  $\text{Ca}_2\text{LaF}_8$  с тригональной структурой [18, 19] выявлены направления двойникования

$\langle 1\bar{2}0 \rangle$  и  $[001] [20]$ , но рис. 4 показывает, что направление  $\langle \bar{1}10 \rangle$  также может быть направлением двойникования. Смещение  $\langle \bar{1}10 \rangle$  приводит к реакциям

$$[h_1k_1l] \pm [\bar{1}10] = [h_1 \pm 1, k_1 \pm 1, l]. \quad (4)$$

В результате двойникования для проекций с  $k_1 = h_1 \pm 1$  возникают пары  $[h_1k_1l]/[h_2k_2l]$ , у которых  $k_2 = h_1$  и  $h_2 = k_1$ . Так, для проекции  $[10\bar{2}]$  наличие двойниковой границы означает переход к проекции  $[01\bar{2}]$ . Для тригональной сингонии принадлежность рефлекса  $hkl$  плоскости обратной решетки  $uvw$  определяется выражением [21]

$$hu + kv + \frac{1}{2}(hv + ku) + \frac{3a^2}{4c^2}lw = 0. \quad (5)$$

Поэтому разворот от  $(10\bar{2})$  к  $(01\bar{2})$  происходит в силу выражения (5) вокруг направления  $[111]$ , и двойникование вызывает наложение однотипных отражений. Например, рефлексы  $2\bar{1}0$ ,  $3\bar{3}1$   $4\bar{8}4$  накладываются на отражения  $1\bar{2}0$ ,  $3\bar{3}1$ ,  $8\bar{4}4$  соответственно. Подобное наложение вызывает подавление части рефлексов. Подавляемые и остающиеся рефлексы локализованы в рядах, параллельных линии пересече-

чения плоскости двойникования ( $\bar{1}10$ ) с плоскостями проекций  $(10\bar{2})/(01\bar{2})$ , т. е. формируют ряды, параллельные  $[111]$  (рис. 4, в).

Альтернативой предлагаемому объяснению могло бы быть объяснение, связывающее отсутствующие отражения с их подавлением за счет симметрии решетки. Однако все 6 рефлексов  $\bar{2}10$  видны на электронограмме для проекции  $[001]$ , (см. врезку на рис. 4, в). Подавление отражений в результате возникновения двойникования с направлением смещения является единственно возможным, наноструктурирование вызывает формирование двойников, энергетически невыгодных для массивных кристаллов.

**Антифазные границы в кубическом  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  и закономерности электронограмм упорядоченных кристаллов.** На рис. 5 приведены электронограммы, отвечающие проекциям  $\langle 001 \rangle$ , для кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  с толщиной  $\approx 10$  нм, содержащие сверхструктурные отражения [22].

Однако сетки сверхструктурных рефлексов являются неполными. На рис. 5, а отсутствуют сверхструктурные отражения с нечетной суммой индексов  $h + k$  ( $100$ ,  $\bar{1}00$ ,  $010$ ,  $210$ ,  $\bar{2}10$ ,  $300$  и др.). На рис. 5, б отсутствуют или ослаблены сверхструктурные рефлексы с четной суммой индексов  $h + k$  ( $110$ ,  $\bar{1}10$ ,  $210$ ,  $\bar{2}10$ ,  $3\bar{1}0$ ,  $330$  и др.), а также с нечетной суммой индексов и четным  $h$  ( $001$ ,  $021$  и др.). Подавлены или ослаблены только рефлексы с определенными закономерностями индексации, поэтому ситуация с подавлением сверхструктурных отражений является закономерной. Подавление или ослабление сверхструктурных отражений можно объяснить интерференцией волн, рассеянных объемами по разные стороны от антифазных границ, т. е. эффектами осреднения дифракционной информации по рассеивающему объему. Однако для доказательства этой гипотезы необходимо показать, что упорядочение идет через формирование антифазных доменов.

Ослабление или подавление сверхструктурных отражений в ГЦК решетке происходит при  $\alpha = (2n + 1)\pi$ ; рефлексы сохраняются при  $\alpha = 2n\pi$ , где  $n$  — произвольное целое число [16]. Поэтому, если принять за основу гипотезу о подавлении части сверхструктурных отражений за счет фазовых скачков на антифазных границах, вид электронограммы на рис. 5 можно объяснить при условии, что плоскостями антифазных границ являются плоскости  $\{001\}$  или  $\{110\}$ . Плоскости  $\{001\}$  или  $\{110\}$  — плоскости антифазных границ для ГЦК кристаллов. Так как  $\text{CaF}_2$  тоже принадлежит к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  [23], указанные антифазные границы являются для него естественными, но в работе [17] доказано, что преципитация в кубическом  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , развивающаяся в результате упорядочения, приводит к возникновению включений, ограниченных по плоскостям  $\{111\}$ , а не  $\{110\}$ .

Ключевым фактором, определяющим участие антифазных границ в процессах дифракционного

осреднения, является масштаб доменной структуры. На рис. 6 и 7 приведены микрофотографии кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , для которого было обнаруже-

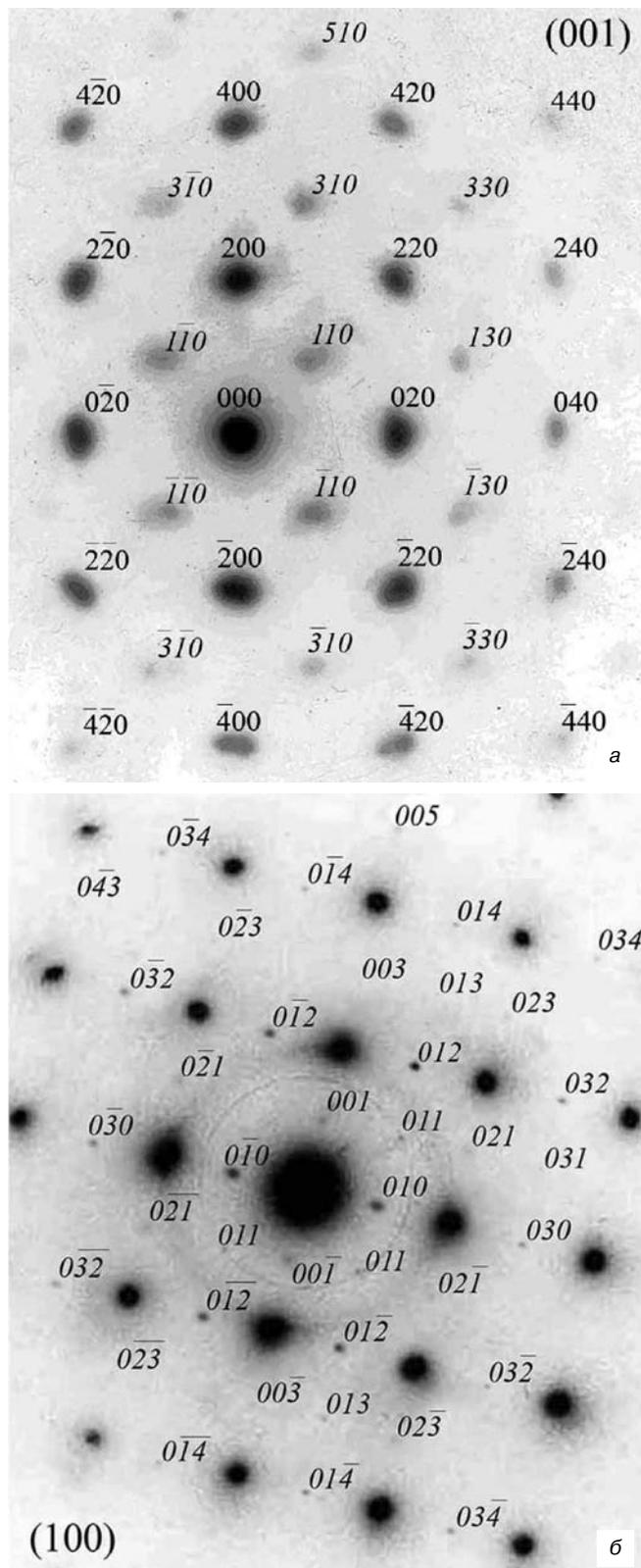


Рис. 5. Электронограммы  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  со сверхструктурными отражениями. Индексы сверхструктурных отражений указаны курсивом; на рис. 5, а индексы структурных отражений обозначены прямым шрифтом; на рис. 5, б индексы структурных отражений не указаны

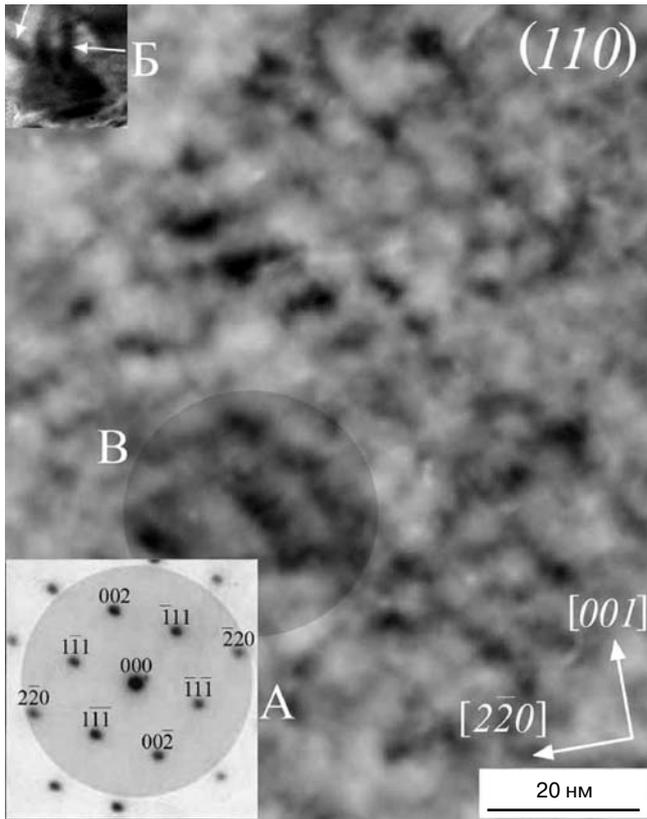


Рис. 6. Ячеистая структура  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  в затененной области В — ячейки размером  $\approx 15$  нм. Врезка А — электронограмма, отражающая условия формирования изображения; врезка Б — преципитат с окружающими его двойниками

но упорядочение. Обе микрофотографии отвечают одной и той же проекции [110], но разным по толщине областям: рис. 6 — области толщиной  $\approx 50$  нм, рис. 7 —  $\approx 10$  нм [24]. Микрофотографии (см. рис. 6 и 7) сформированы на основе электронограмм, приведенных на врезках; рефлексы, использованные при их получении, расположены в затененных областях. На электронограмме, приведенной на рис. 6, сверхструктурные и двойниковые рефлексы отсутствуют, и микрофотография имеет дифракционный контраст. На электронограмме, представленной на рис. 7, наблюдаются двойниковые и сверхструктурные рефлексы, и микрофотография отражает атомарную и дефектную структуру  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ . Потенциально эта микрофотография может отвечать и доменной структуре, возникающей при упорядочении, и ранней стадии преципитации, выявленной для  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ . Поэтому на врезке «Б» на рис. 6 приведено изображение преципитата из работы [15], причем обеспечено совпадение изображений на врезке и основной микрофотографии по ориентациям и увеличению. Преципитат на врезке имеет огранку по плоскостям  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ . Стрелками указаны двойники, возникающие в результате релаксации напряжений несоответствия в системе преципитат/матрица.

Изображения границ ячеек на рис. 6 ориентированы вдоль направлений, близких к направлениям,

по которым грани куборомбододекаэдра  $\{001\}$  или  $\{110\}$  пересекают плоскость (110). Характерный масштаб ячеистой структуры — это 5—8 нм. Изображения границ ячеек ориентированы в основном вдоль направления [110], присутствуют также изображения, ориентированные вдоль [001], но они имеют меньшие протяженности, т. е. наиболее развиты границы (001) и (110). Изображения имеют диффузный контраст, отвечающий полям упругих смещений. Размеры ячеек в затененной области соответствуют размерам преципитата на врезке, но ячеистая структура не вызывает генерацию двойников.

Дополнительная информация о природе ячеистой структуры может быть получена путем анализа рис. 7 [22]. Точки на рис. 7 образуют ряды вдоль направлений  $[\bar{1}11]$  и  $[1\bar{1}1]$ , что типично для электронно-микроскопических изображений в высоком разрешении кристаллов со структурой  $\text{CaF}_2$ , отвечающих проекциям (110) и полученных с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (ВР). На рис. 7 выделены ряды «а» и «б». Более высокая средняя интенсивность рядов «а», чем «б», подтверждает упорядочение. Вытянутость точек вдоль направления  $[2\bar{2}0]$ , а также их сложные нерегулярные формы отражают аперриодичность структурной организации. Нарушения периодичности точек и появление диффузных перемычек между точками наиболее выражены в затененных

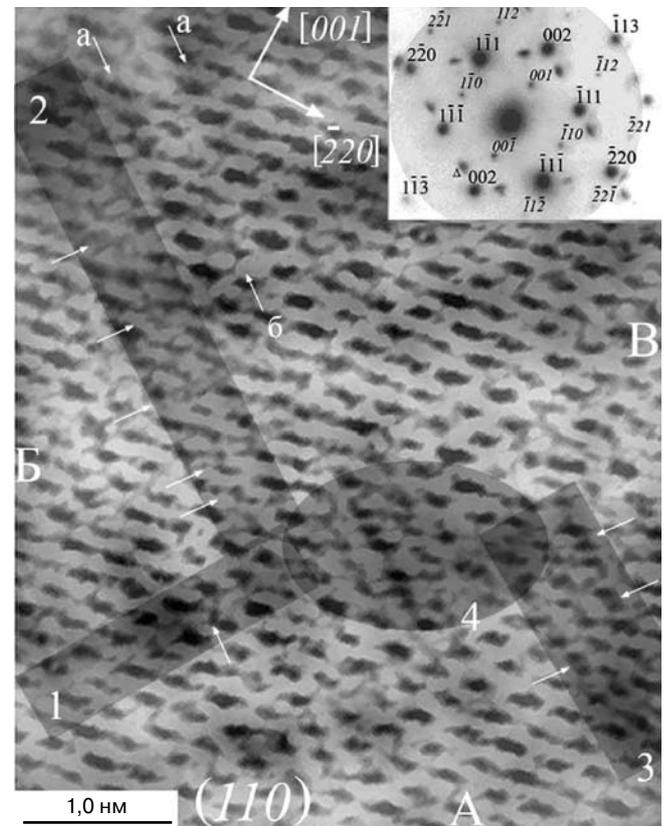


Рис. 7. Микрофотография ячеистой структуры кристалла  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , полученная с помощью ПЭМИР: А, Б, В — ячейки; I—IV — изображения границ между ячейками; стрелки — нарушения сетки точек, объясняемые наложениями решеток сопрягающихся ячеек

областях, обозначенных как области I—IV. Область I ориентирована вдоль направления  $[\bar{1}11]$ , а области II и III — вдоль  $[1\bar{1}1]$ . Область IV возникла на стыке областей I, II и III. По направлению  $[\bar{1}11]$  с плоскостью (110) пересекается плоскость (101); а по направлению  $[\bar{1}\bar{1}1]$  — плоскость (011). Двойники и дефекты упаковки пересекают плоскости  $\{110\}$  по направлениям  $\langle 112 \rangle$  или  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Преципитаты в  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  имеют кубооктаэдрическую огранку, и граней  $\{110\}$  не имеют. Поэтому области I—III являются областями, отвечающими изображениям антифазных границ  $\{1\bar{1}0\}$ , а область IV — изображению границы (100).

Упругие смещения в окрестности антифазных границ невелики, и на изображениях «чистых» границ, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), могут возникать только диффузные особенности [25]. Нарушения геометрии точечных узоров на изображениях границ объясняются вариациями состава при переходе от домена к домену или за счет приграничных атмосфер [24]. При переходах из домена «А» в домен «Б» и из домена «Б» в домен «В» изображения границ имеют только диффузные особенности, т. е. по этим границам решетки доменов сопрягаются удовлетворительно. На изображениях границы между доменами «В» и «А» и границы, идентифицированной как граница (100), наблюдаются многочисленные нарушения геометрии точек. Плоскостью границы I является плоскость (101), а плоскостью границ II и III — (011). Поэтому различия в изображениях границ вызваны тем, что упорядочение происходит по типу  $\text{CuAu}$ , т. е. решетки доменов тетрагонально искажены, но для домена «А» ось с ориентирована вдоль направления, индицируемого как  $[010]$ , а для доменов «Б» и «В» — вдоль  $[001]$ , и атомные сетки идентичны в плоскости (101) и различны в (011). На рис. 6 границы, ориентированные вдоль направлений  $\langle 112 \rangle$  (т. е. по направлениям пересечения плоскостей  $\{111\}$  и (110)), встречаются редко, а изображение преципитата не может быть совмещено с изображениями типичной единицы ячеистой структуры без поворота на угол  $\approx 30^\circ$ . Релаксация напряжений несоответствия вокруг преципитатов вызывает генерацию двойников [22]. Размеры ячеек в области «В» соизмеримы с размерами преципитата, двойники вокруг них отсутствуют. Ячеистая структура может отвечать только доменам упорядочения. Для кристаллов со структурой  $\text{CaF}_2$  для любого сверхструктурного рефлекса существуют антифазные границы, при пересечении которых фаза волны, ответственной за этот рефлекс, изменяется на  $\pi$ . Нанометровый размер доменов обуславливает высочайшую плотность антифазных границ, а осреднение по рассеивающему объему вызывает подавление сверхструктурных рефлексов.

**Закономерности электронограмм тригонального  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ , обусловленные антифазными границами.** Особенности дифракционных картин, наблюдаемые для некубических кристаллов и связанные с анти-

фазными границами, проиллюстрированы на рис. 8 и 9 посредством электронограмм тригонального  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$  с составом, отвечающим ориентировочно формуле  $\text{La}_2\text{CaF}_8$  [18, 19]. Обе электронограммы получены для проекций типа  $[11\bar{6}]$ . Электронограмма первого типа приведена на рис. 8.

Электронограмма второго типа приведена на рис. 9. Хотя в тригональной сингонии [21] проекция  $[1\bar{2}\bar{6}]$  и направление  $[100]$  кристаллографически идентичны проекции  $[11\bar{6}]$  и направлению  $[\bar{1}10]$ , между электронограммами на рис. 8 и 9 имеются принципиальные различия. Во-первых, на рис. 8 наблюдаются несовместные отражения, а на рис. 9 их нет. Во-вторых, интенсивность сверхструктурных отражений на рис. 8 не зависит от номера ряда, которому они принадлежат, и уменьшается по мере удаления от рефлекса 000, тогда как на рис. 9 средняя интенсивность сверхструктурных отражений в рядах, ориентированных вдоль  $[100]/[\bar{1}10]$ , зависит от номера ряда.

Электронограммы на рис. 8 и 9 отражают эффекты, связанные с динамическим рассеянием и вариациями ошибки возбуждения [16]. Динамика (многократное рассеяние) заметна на рис. 9, на котором интенсивность рефлексов, отвечающих разным порядкам отражения, в частности  $\bar{3}30$  и  $\bar{6}60$ , практически одинакова. Многократное рассеяние

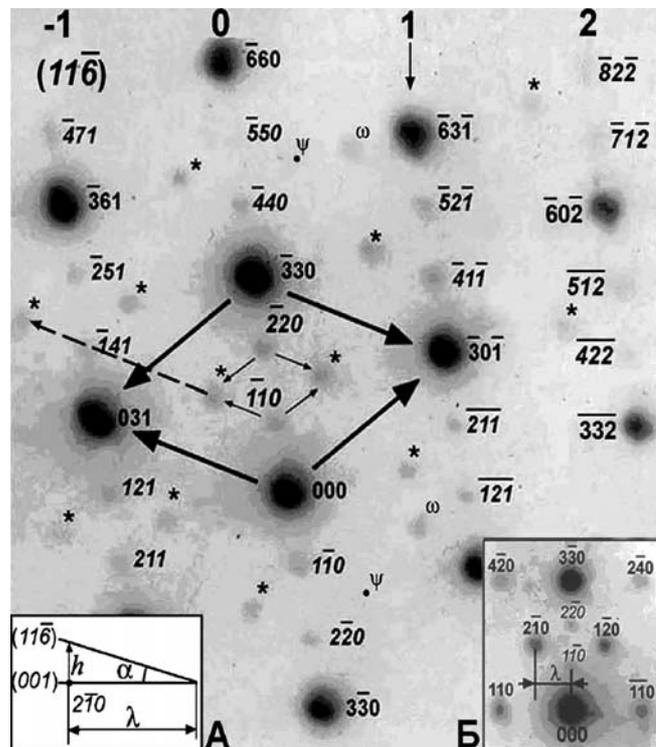


Рис. 8. Электронограмма  $\text{La}_2\text{CaF}_8$  для проекции  $[11\bar{6}]$ . Ряды рефлексов вдоль направления  $[\bar{1}10]$  пронумерованы, нулевой ряд проходит через рефлекс 000; индексы структурных отражений указаны прямым шрифтом, сверхструктурных — курсивом; «\*» и « $\omega$ » — отражения, которые для проекции  $[11\bar{6}]$  имеют иррациональные индексы (несовместные отражения); « $\psi$ » — точки, в которых несовместные отражения отсутствуют. Врезка «А» характеризует сечение обратной решетки вдоль  $[11\bar{6}]$ ; врезка «Б» отвечает части проекции  $[001]$  с рефлексами  $\bar{1}10$ ,  $220$  и  $2\bar{1}0$

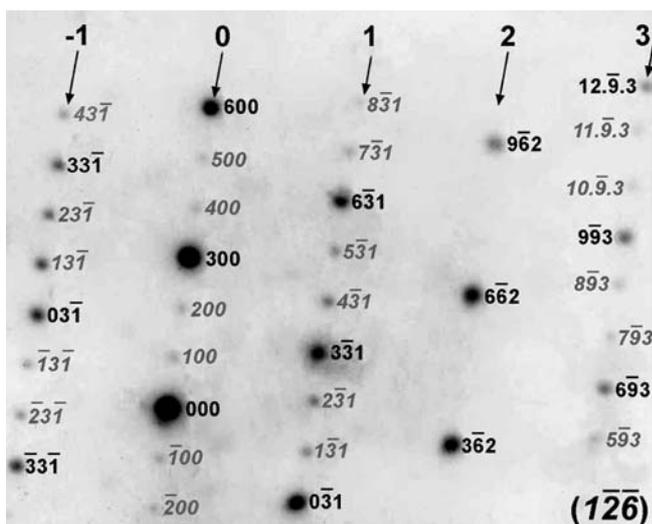


Рис. 9. Электронограмма  $\text{La}_2\text{CaF}_8$  для проекции  $[12\bar{6}]$ . Индексы структурных отражений проставлены прямым шрифтом, а сверхструктурных — курсивом. Ряды рефлексов вдоль  $[\bar{1}00]$  пронумерованы, нулевой ряд проходит через рефлекс 000; интенсивности сверхструктурных отражений нулевого ряда, например 100 или 200, меньше интенсивностей сверхструктурных рефлексов рядов -1 и 1 (например,  $4\bar{3}1$  или  $4\bar{3}1$ ); в ряду 2 сверхструктурные рефлексы отсутствуют вообще, но вновь появляются в ряду 3

должно сказываться на снижении интенсивности сверхструктурных отражений, обусловленной существованием антифазных доменов, но не может объяснять возникновения несовместных отражений. Отклонения от точной проекции  $[1\bar{2}\bar{6}]/[11\bar{6}]$  прослеживаются на рис. 9, например по различиям интенсивности рефлексов  $0\bar{3}\bar{1}$  и  $3\bar{3}\bar{1}$ . Однако вариации ошибки возбуждения не объясняют, почему интенсивность структурного отражения  $0\bar{3}\bar{1}$  существенно меньше аналогичной интенсивности для  $3\bar{3}\bar{1}$ . Тогда как интенсивность сверхструктурного отражения  $1\bar{3}\bar{1}$ , расположенного в непосредственной окрестности  $0\bar{3}\bar{1}$ , не только не ниже интенсивности  $4\bar{3}\bar{1}$ , но даже выше последней. Или почему сверхструктурные отражения в ряду 2 подавлены, а в ряду 3 возникают вновь.

В целом несовместные отражения на рис. 8 могут объясняться как сателлиты, связанные с антифазными границами вращения [17]. Подобное объяснение косвенно подтверждается малыми интенсивностями сверхструктурных отражений на рис. 8, поскольку модель [17] относится к развитой структуре антифазных доменов, где возможно снижение интенсивности сверхструктурных отражений в результате осреднения по рассеивающему объему. Однако для доказательства объяснения несовместных рефлексов как сателлитов необходимо рассмотреть другие причины появления отражений в данных точках обратной решетки.

На врезке «А» (см. рис. 8) приведена схема сечения обратной решетки  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$  вдоль направления  $[11\bar{6}]$ , а на врезке «Б» — часть электронограммы для сечения (001) с рефлексами  $\bar{1}10$ ,  $\bar{2}20$  и  $2\bar{1}0$  [26]. Рефлекс  $2\bar{1}0$  расположен эквидистантно относитель-

но отражений  $\bar{1}10$  и  $\bar{2}20$ , удален от них на расстояние  $1,6 \text{ nm}^{-1}$  и на расстояние  $\lambda = 1,38 \text{ nm}^{-1}$  от направления  $[\bar{1}10]$ , служащего осью разворота при переходе от проекции  $[001]$  к проекции  $[11\bar{6}]$ . Двугранный угол между плоскостями (001) и  $(11\bar{6})$  составляет  $18,5^\circ$ , и рефлекс  $2\bar{1}0$  отстоит от плоскости проекций  $(11\bar{6})$  на  $h = 0,44 \text{ nm}^{-1}$ . Размытие рефлексов  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$  варьируется от 0,4 до  $0,7 \text{ nm}^{-1}$ , поэтому след отражения  $2\bar{1}0$  может наблюдаться на проекции  $[11\bar{6}]$ . Дальнейшее размножение сателлитов может происходить в результате многократного рассеяния посредством переноса рефлексами проекции  $[11\bar{6}]$ , как показано штрихованной стрелкой на рис. 8. Однако подобный механизм формирования сателлитов исключен в силу ряда причин. Во-первых, вблизи сверхструктурных отражений  $\bar{1}10$  и  $\bar{2}20$  на рис. 8, отвечающих той же проекции  $[11\bar{6}]$ , сателлиты отсутствуют. Во-вторых, в случае захвата рефлексов из плоскости (001) они должны наблюдаться на вставке «А» к рис. 8, также в точках, маркированных « $\psi$ », вблизи которых в плоскости (001) расположены рефлексы  $4\bar{5}0$  и  $5\bar{4}0$ , удаленные от плоскости  $(11\bar{6})$  на то же самое расстояние  $0,44 \text{ nm}^{-1}$ . В-третьих, в точках, маркированных литерой « $\omega$ », появление сателлитов за счет переноса рефлексов из плоскости (001) необъяснимо.

В  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$  зоны Лауэ вдоль направления  $[001]$  отстоят друг от друга на  $1,58 \text{ nm}^{-1}$ , поэтому возможен перенос рефлексов из других плоскостей проекций. Несовместные рефлексы эквидистантно смещены относительно отражений  $\bar{1}10$  и  $\bar{2}20$  вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ , и перенос может осуществляться только из плоскостей  $hk\bar{l}$ , для которых  $h = k$ . К сетке отражений проекции  $[11\bar{6}]$  близки сетки для проекций с четным  $l$ , и среди них наибольшую близость имеет мотив проекции  $[11\bar{8}]$ . На проекции  $[11\bar{8}]$  ряд, характеризуемый структурным отражением  $442$  и сверхструктурными отражениями  $532$  и  $622$ , параллелен и наиболее близок к ряду, определяемому рефлексами  $031$ ,  $121$ ,  $211$ , проекции  $[11\bar{6}]$ . При малом наклоне вокруг  $[\bar{1}10]$  рефлексы  $532$  и  $622$  могут совместиться с рефлексами  $121$  и  $211$ . Однако в обратной решетке  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$  нет рефлекса, смещенного эквидистантно относительно рефлексов  $532$  и  $622$  на  $\approx 1,0 \text{ nm}^{-1}$  не только в плоскости  $(11\bar{8})$ , но вообще в окрестности этих рефлексов. Для других плоскостей перенос рефлексов в позиции несовместных отражений еще менее вероятен, чем для плоскости  $(11\bar{8})$ . Гипотеза о возникновении несовместных отражений за счет переноса рефлексов из других плоскостей несостоятельна.

Несовместные отражения это сателлиты, возникающие в результате рассеяния на системах антифазных границ вращения с вектором смещения  $\langle 100 \rangle$  [17].

На рис. 9 нулевой ряд, объединяющий сверхструктурные рефлексы с пониженной относительной интенсивностью, содержит рефлексы и нечетных (в частности 100 или 500), и четных (например

200 или 400) порядков отражения. Во втором ряду, в котором сверхструктурные рефлексы подавлены практически полностью, должны наблюдаться отражения с четными (например  $4\bar{6}2$ ) и нечетными (например  $5\bar{6}2$ ) суммами индексов. Аналогично в рядах с повышенной относительной интенсивностью сверхструктурных рефлексов имеются отражения и с четными, и с нечетными суммами индексов, в том числе ряд 1 содержит отражения  $1\bar{3}1$  и  $1\bar{2}1$ . Возникновение рядов с повышенной или пониженной интенсивностью сверхструктурных рефлексов определяется не порядками отражений или суммами индексов этих рефлексов, а позицией данного ряда относительно ряда, проходящего через рефлекс 000. Вариации интенсивностей рефлексов в зависимости от номера ряда обусловлены исключительно двойникованием, и гипотеза о том, что вариации интенсивности сверхструктурных отражений хотя бы отчасти связаны с двойниковой структурой объекта, представляется оправданной. Предположение о двойниковой структуре объекта, которому соответствует рис. 9, подтверждается при анализе интенсивностей структурных отражений. Вариации интенсивностей рефлексов на рис. 9 во многом определяются отклонениями от точной проекции [126]. Но даже при этом средние интенсивности отражений  $3\bar{3}1$ ,  $0\bar{3}\bar{1}$ ,  $0\bar{3}1$  и  $3\bar{3}1$ , принадлежащих к  $-1$ -му и  $1$ -му рядам, ниже интенсивностей рефлексов  $3\bar{6}2$  и  $6\bar{6}2$ , локализованных во  $2$ -м ряду, хотя в свете структурных и угловых факторов ситуация должна быть обратной [21].

Однако предположение, что особенности электронограммы на рис. 9 объясняются исключительно ее соответствием кристаллу с двойниками, также несостоятельно. Изменения фаз при переходе через плоскость двойникования не могут по-разному влиять на интенсивность структурных и сверхструктурных отражений. Особенности электронограммы на рис. 9 не объясняются, даже если предположить, что при ее индексации допущена ошибка, и рефлексом с индексами 000 должен быть, например, рефлекс, индексированный на рис. 9 как  $3\bar{3}1$ . В этом случае не объяснимо, почему относительные интенсивности структурных и сверхструктурных рефлексов изменяются в противоположные стороны при переходе от ряда, указанного на рис. 9 как нулевой, к рядам, нумерованным как  $-1$  и  $1$ .

Полное или частичное подавление рефлексов происходит также в результате фазовых скачков на антифазных границах. Однако в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ , относящемся к пространственной группе  $P31c$ , фаза меняется на  $\pi$  при переходе от рефлекса 000 к рефлексу 300, от 300 к 600 и т. д. При переходе через антифазную границу со смещением [100] рефлекс 100 накладывается на рефлекс 200, рефлекс  $1\bar{3}\bar{1}$  на рефлекс  $2\bar{3}\bar{1}$  и т. д., и фазы амплитуд интерферирующих рефлексов отличаются на  $2/3\pi$ . При совместном существовании двойниковых и антифазных границ

в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$  возможны две ситуации. Во-первых, накладываются сверхструктурные рефлексы, принадлежащие четным рядам. В этом случае при равных амплитудах накладываются сверхструктурных рефлексов амплитуда результирующего сверхструктурного отражения  $\sim \cos 120^\circ$  и составляет  $\sim |0,5A|$ , а интенсивность результирующего отражения  $\sim 0,25I$  (где  $A$  и  $I$  — амплитуда и интенсивность отражений, участвующих в наложении, соответственно). Для нечетных рядов накладываются рефлексы разных двойников с фазами, различающимися на  $\pi$ , а переход через антифазную границу увеличивает сдвиг фазы на  $2/3\pi$ . Поэтому амплитуда результирующего отражения  $\sim \cos 300^\circ$  и составляет  $\sim |0,866A|$ , а его интенсивность  $\sim 0,75I$ .

При переходе от четного ряда к нечетному происходит трехкратное возрастание абсолютной интенсивности сверхструктурных отражений, и если учесть, что сверхструктурные рефлексы с интенсивностью  $\sim 0,25I$  наблюдаются на фоне структурных рефлексов с полной интенсивностью, а сверхструктурные с интенсивностью  $\sim 0,75I$  — на фоне структурных отражений с уменьшенной интенсивностью, то эффект, обусловленный сосуществованием двойниковых и антифазных границ, может вызывать существенные затруднения при объяснении структуры исследуемых объектов.

**Проблемы морфологической идентификации наночастиц.** Контроль габитуса в нанобласти — прерогатива микроскопических методов. Сканирующая зондовая микроскопия (**СЗМ**), ПЭМ, растровая электронная микроскопия (**РЭМ**) обладают необходимым пространственным разрешением для решения этой проблемы [8, 27]. Однако только в РЭМ можно контролировать массивы с числом нанобъектов  $\geq 10^6$  [28]. При постоянных условиях формирования РЭМ-изображений их размеры, форма и распределения интенсивности определяются морфологией наблюдаемых объектов [28]. Пофракционный контроль при массовом производстве в нанотехнологиях может базироваться на разделении изображений массива нанобъектов на группы с близкими характеристиками изображений [7, 28]. Однако вариации характеристик изображений могут отражать также изменения ориентации частиц, и для адекватного разделения объектов на структурно-морфологические фракции необходимо определять причины вариаций [7], но существующие РЭМ-методы не позволяют контролировать габитус частиц [28]. Двухступенчатый контроль, при котором частицы разделяются на фракции на основе особенностей их РЭМ-изображений, а форма частиц, отвечающих изображениям каждого типа, определяется методами СЗМ или ТЭМ, еще более не реализуем, чем собственно контроль этими методами. Единственный путь решения проблемы контроля — это научить РЭМ распознавать форму, и осуществлять все этапы контроля его методами [7, 28, 29].

**Подходы к морфологической идентификации наночастиц методами растровой электронной микроскопии.** РЭМ-изображения возникают при сканировании электронного зонда по поверхности объекта и представляют собой сумму откликов (вторичных и обратнорассеянных электронов), генерируемых объектом в ответ на процесс неупругого рассеяния электронов зонда или пробы (т. е. сечения зонда поверхностью объекта). Проба при движении по поверхности объекта выходит за его контур, и на распределение электронов отдачи, эмитированных объектом, накладывается распределение электронов, эмитируемых подложкой. Выход электронов отдачи возрастает, если возможен выход через пересекающиеся поверхности. РЭМ-изображения искаженно отражают объект, на них невозможно указать точки его краев и напрямую определить его размеры [28].

Размер сфокусированной пробы в РЭМ приближается к  $\approx 1,0$  нм, и лучшие приборы РЭМ позволяют определять размеры контура объекта с нанометровой точностью [27, 28]. Но даже они не решают проблемы измерений в нанобласти, так как регистрируются только размеры проекции нанобъекта, а его высота или высота его деталей не определяются; поэтому и форма объекта, и кристаллография его огранки остаются неизвестными. Проблема габитуса нанобъектов не решается также стереометодами, так как изменения изображений, обусловленные указанными факторами и за счет вариаций проекций, становятся соизмеримыми [28]. В РЭМ используют зонды с углами сходимости  $\chi \approx 10^{-3}$  рад, поэтому глубина фокуса  $\geq 0,5$  мкм [28], и она больше высоты нанобъекта (далее — достаточная глубина фокуса или **ДФ**). Поэтому размеры пробы при движении по поверхности объекта практически постоянны. Но при  $\chi \approx 10^{-1}$  рад глубина фокуса падает до  $\leq 10$  нм, становясь меньше высоты объекта (недостаточная глубина фокуса или **НеДФ**), и размеры пробы изменяются даже при ее движении по поверхности объектов высотой в 10—20 нм, т. е. она дефокусируется. Эту дефокусировку (в отличие от традиционной, обусловленной неадекватным возбуждением объектива) можно назвать габитусной. Габитусные дефокусировки, отражают форму объекта и характеризуются кривой воздействия, которая описывается выражением [7]

$$I_{\Sigma} = \int_x \frac{J}{\sqrt{\pi}\delta} \exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{\delta^2}\right) dx_c, \quad (6)$$

где в линейном приближении

$$\delta = |z-f| \frac{R-r}{f} + r; \quad (7)$$

здесь  $\delta$  — полурадиус пробы, отличающийся коэффициентом  $\sqrt{2}$  от среднеквадратичного отклонения  $\sigma$ ;  $I_{\Sigma}$  — профиль интенсивности;  $x_c$  — координата центра пробы;  $J$  — суммарная интенсивность зонда;  $z$  — расстояние точки на поверхности объекта

от выходной диафрагмы линзы объектива;  $f$  — фокусное расстояние;  $r$  — радиус сечения зонда плоскостью фокусировки;  $R$  — радиус апертуры линзы объектива;  $|z-f|$  — удаление точки на поверхности объекта от плоскости, на которую осуществляется фокусировка; область интегрирования  $X$  определяется размером объекта вдоль направления сканирования зонда. Разность кривых воздействий, возникающих при НеДФ и разных углах сходимости зондов, описывается выражением

$$I_- = \int_x \frac{J}{\sqrt{\pi}\delta_2} \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_2^2}\right] dx_c - \int_x \frac{J}{\sqrt{\pi}\delta_1} \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_1^2}\right] dx_c, \quad (8)$$

где  $I_-$  — разностная кривая.

Введем понятие плоскости нулевой высоты объекта (**ПНВО**), т. е. плоскости, относительно которой измеряется его высота. Если два пучка с разными сходимостями сфокусированы на некоторое сечение объекта, то в плоскости фокусировки  $\delta_1 = \delta_2$ , и в этой плоскости также идентичны (рис. 10, а) воздействия обоих пучков на точки, лежащие на линии ее пересечения с поверхностью объекта. В результате при наложении профилей воздействий они пересекутся в точках, расстояние которых от ПНВО равно расстоянию от ПНВО до сечения, образованного плоскостью фокусировки (рис. 10, б). Точки пересечения профилей интенсивности, отвечающих разным сходимостям пучков и фокусировкам на одно и то же сечение объекта, являются изофокусными [8]. В изофокусных точках разностная кривая меняет знак или на ней возникают максимумы или минимумы (см. рис. 10, б). Наиболее информативна ситуация, при которой один из профилей соответствует пучку с минимальной сходимостью и глубине фокуса, многократно превышающей высоту объекта, а другой — сходящемуся пучку, приводящему к габитусным дефокусировкам.

Форма профиля, отвечающего «параллельному пучку», не изменяется при изменении сечений, на которые приходится фокусировка, т. е. все точки этого профиля могут играть роль изофокусных. Поэтому, если известно расстояние до сечения, на которое приходится плоскость фокусировки, от ПНВО, то точка пересечения указанных профилей или точка экстремума разностной кривой позволяют определить расстояние соответствующей точки ДГФ профиля от ПНВО вдоль оси  $Z$ . Численные значения координат этой точки вдоль осей  $X$  и  $Y$  могут быть получены как координаты проекции изофокусной точки на плоскость изображения. Повторение этой операции для ряда сечений с известными расстояниями от ПНВО позволяет трансформировать профиль интенсивности в пространстве интенсивностей в профиль изображения объекта в реальном пространстве (рис. 10, в). Современное компьютерное обеспечение

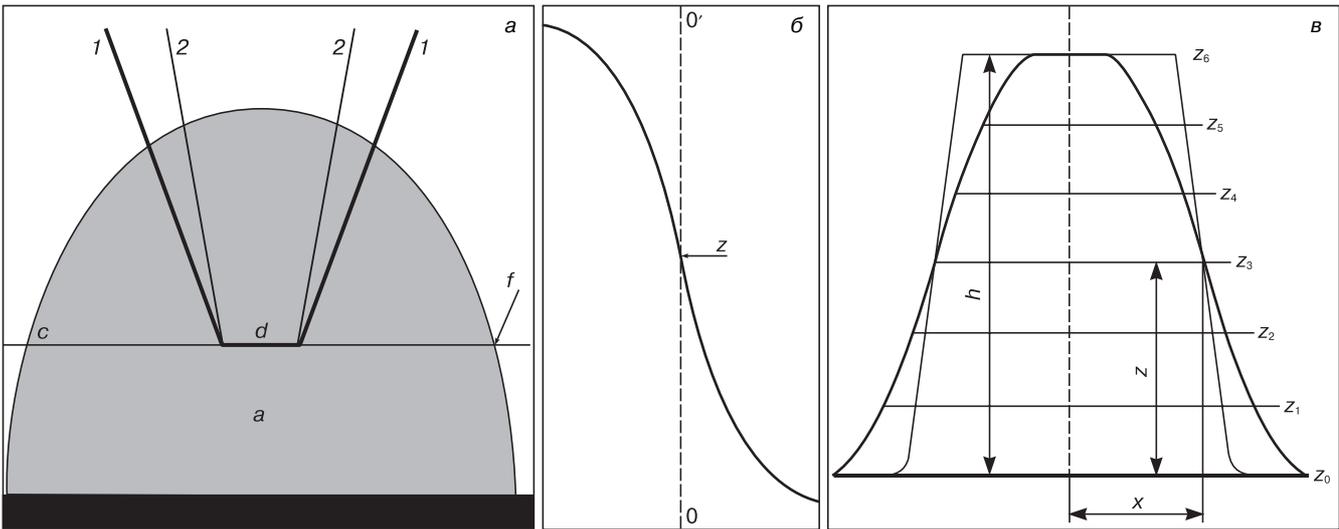


Рис. 10. Иллюстрация к методу определения размеров объекта путем фокусировок пучков с разной сходимостью на одно и то же сечение объекта:  
 а — иллюстрация к физическому принципу, на котором основан метод (а — объект; с — плоскость фокусировки; 1 и 2 — образующие пучков с разными сходимостями; d — размеры сечений пучков плоскостью фокусировки, которые идентичны; точка f — точка, в которой плоскость фокусировки пересекает поверхность объекта);  
 б — разностная кривая (00' — линия нулевой интенсивности);  
 в — наложение профилей интенсивности (1 — профиль, отвечающий «параллельному» пучку; 2 — сходящемуся пучку; z<sub>0</sub> — подложка; z<sub>3</sub> — плоскость фокусировки; Z — расстояние до плоскости фокусировки; X — x-координата изофокусной точки; h — высота объекта)

позволяет численно охарактеризовать объект, оценить расстояния между двумя любыми его точками и наклоны его граней, а также преобразовать распределение интенсивности на изображении объекта в его трехмерное изображение.

Описанный подход при современных минимальных размерах сфокусированной пробы в 1 нм неприменим к объектам высотой менее 10 нм, однако существует также альтернативный путь. Члены выражения (8) отражают идентичные зависимости от одной и той же переменной в одном и том же интервале, и выражение (8) можно переписать как:

$$I_- = \frac{J}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\delta_1} \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_1^2}\right] - \frac{1}{\delta_2} \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_2^2}\right] \right\} dx_c. \quad (9)$$

Пусть  $|\delta_2 - \delta_1| \ll \delta$ . Линеаризируем выражение (4) путем замены разности функций на разность аргументов, умноженную на производную, и преобразуем формулу (8) к виду

$$I_- = \frac{J}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tau}{\delta_0^2} \left[ 1 - 2 \frac{(x-x_c)^2}{\delta_0^2} \right] \times \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_0^2}\right] dx_c. \quad (10)$$

Разностная кривая, описываемая выражением (10), зависит от  $\tau$  линейно и может быть использовано для определения габитуса объекта путем обратного интегрального преобразования (обращения матрицы), отвечающего выражению (10).

Габитус объектов высотой  $< 5$  нм можно определять, если использовать кривую воздействий, отвечающую одному сходящемуся пучку и приборным дефокусировкам, идентичным по величине, но разным по знаку [29]. Подход реализуется путем связи из трех плоскостей: центральной и двух эквидистантно от нее расположенных боковых. Пусть фокусировка осуществляется на центральную плоскость, а объект поочередно лежит на боковых плоскостях, причем плоскость, на которой лежит объект рассматривается как ПНВО (рис. 11). Как следует из рис. 11, размеры сечений зонда в плоскостях b и с идентичны, но для объекта, лежащего на плоскости с проба при сканировании удаляется от ПНВО и приближается к плоскости фокусировки, а для изображения, лежащего на плоскости b, ситуация обратная.

В результате  $\tau$  для сопоставляемых изображений имеют разные знаки, и разностная кривая, формирующаяся при вычитании кривой воздействий для объекта, локализованного в плоскости с, из кривой для объекта в плоскости b описывается выражением

$$I_- = \frac{J}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\tau}{\delta_0^2} \left[ 1 - 2 \frac{(x-x_c)^2}{\delta_0^2} \right] \times \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_0^2}\right] dx_c, \quad (11)$$

т. е. размещение объекта на двух плоскостях, эквидистантно удаленных от плоскости фокусировки, позволяет удвоить чувствительность метода к габитусной дефокусировке. Метод, основанный на дефокусировках разных знаков, позволяет определять габитус для объектов высотой 5,0 нм без увеличения

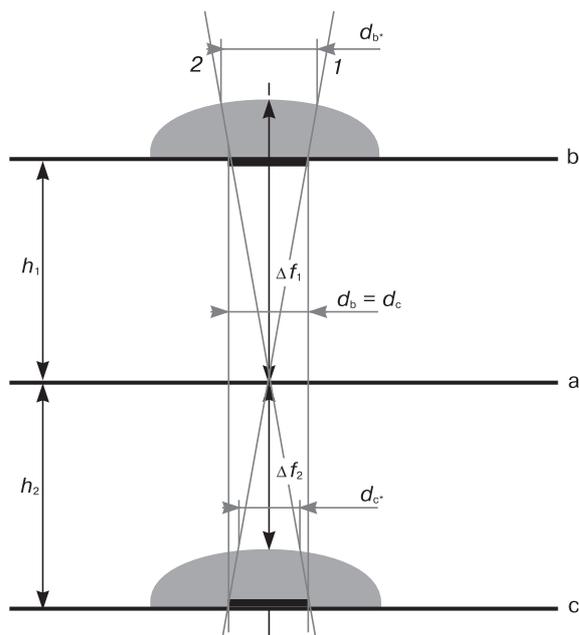


Рис. 11. Схема, иллюстрирующая подход, основанный на двух дефокусировках, идентичных по величине и противоположных по знаку для случая, когда фокусировка осуществляется на плоскость фокусировки: а, b и с — плоскости, с которыми поочередно совмещается плоскость подложки (ПП) объекта; 1, 2 — образующие сходящегося пучка (конуса лучей);  $h_1$  и  $h_2$  — расстояния плоскостей b и с от плоскости а,  $h_1 = h_2$ ;  $\Delta f_1$  — расстояние верхней точки объекта с ПП в плоскости b от а;  $\Delta f_2$  — расстояние верхней точки объекта с ПП в плоскости с от а,  $\Delta f_1 > \Delta f_2$ ;  $d_b$  и  $d_c$  — размеры сечений пучка плоскостями b и с,  $d_b = d_c$ ;  $d_b^*$ ,  $d_c^*$  — размеры проб при локализации ПП в плоскостях b и с,  $d_b^* > d_c^*$ .

разрешающей способности РЭМ и сопоставлять изображения в одном сходящемся пучке с постоянным углом сходимости [29, 30].

**Сложности морфологической идентификации наночастиц методами растровой электронной микроскопии.** Возникновение максимумов интенсивности при подходе пробы к линии пересечения двух граней, выход ее края за контур объекта, наложение сигналов от подложки и частицы искажают результаты определения размеров и соответствие трехмерного изображения ее реальной форме. Причем значение ошибок различается даже при измерениях по разным направлениям [28]. Полностью устранить эти ошибки нельзя, но их можно ограничить, если использовать для регистрации изображений датчики, ориентированные на электроны с энергиями 20—50 эВ [28]. Современные РЭМ получили корректоры сферической аберрации [31] и позволяют управлять сходимостью освещающего пучка электронов [32]. Но ошибки, связанные с неконтролируемыми вариациями размеров пробы, не исключены [29]. Вероятность ошибок возрастает, если не обеспечена точность совмещения точки фокусировки с поверхностью, на которой лежит объект, на уровне лучше 1 нм.

Окончательное решение проблемы морфологической идентификации наночастиц возможно при комплексном подходе. Существует подход, позволяющий точно определять размеры или форму частиц.

В этих целях строят изображение виртуального прототипа объекта посредством таких программных продуктов, как Joy's PC Monte Carlo programs SEMLP и т. д. Далее распределение интенсивности на изображении прототипа подгоняют к распределению интенсивности на его экспериментальном изображении путем вариаций размеров и формы виртуального прототипа. А параметры прототипа, при которых достигнуто совпадение между распределениями интенсивности на его расчетных изображениях и распределениями интенсивности на экспериментальном изображении объекта, принимают за точные характеристики объекта. Однако этот подход неприменим к объектам, для которых априори не известны ни форма, ни размеры. Трехмерные изображения наночастиц отражают все нюансы их формы и могут использоваться вместо виртуальных прототипов [7, 28—30].

## Заключение

Сформулированы положения, которые необходимо учитывать при структурной идентификации наночастиц методами электронографии.

1. Наноструктурирование ведет к генерации двойников и антифазных границ.
2. Проблемы структурной идентификации зависят от масштаба структурирования.
3. Наноструктурирование может вызывать возникновение плоскостей двойникования по плоскостям симметрии, по которым для массивных объектов это двойникование невыгодно, и проявления двойникования могут быть связаны с необычными двойниками.
4. При двойниковании в обратной решетке возникают плоскости, где локализованы рефлекс двойников, эти рефлекс могут захватываться в плоскости проекций; вид сеток захваченных рефлексов существенно зависит от ошибок возбуждения.
5. Если плоскость двойникования пересекает плоскость проекций по направлению ее пересечения с плоскостью симметрии, то возникает избирательная аннигиляция рядов отражений.
6. Накопление двойников и уменьшение размеров области когерентного рассеяния при наноструктурировании может вызывать частичное перекрытие и аннигиляцию отражений в рядах, параллельных линии пересечения. При существовании двойников разных семейств в качестве направления пересечения может выступать направление, возникающее в результате осреднения направлений двойников всех семейств.
7. При накоплении антифазных границ могут возникать сателлиты вдоль направлений, нормальных плоскостям антифазных границ, а сверхструктурные отражения — ослабляться.
8. Двойниковые и антифазные границы могут сосуществовать, если смещение на антифазной

границе ориентировано вдоль линии пересечения плоскостей двойникования и проекций, Проявления этого симбиоза на электронограммах определяются суммированием векторов смещений на границах обоих типов.

Показано, что следующие положения необходимо учитывать при идентификации морфологии наночастиц.

Морфологию наночастиц можно контролировать на основании характеристик их РЭМ-изображений.

Ключевым моментом при идентификации морфологии наночастицы методами РЭМ является установление соответствий между ее габитусом и характеристиками ее РЭМ-изображения: размером, формой и распределением интенсивности.

Решение проблемы соответствия между габитусом наночастиц и характеристиками их изображений может быть достигнуто в РЭМ-методах, основанных на совместной обработке распределений интенсивности, на изображениях, отвечающих освещающим электронным пучкам с разными сходимостями.

Точность контрольных операций в методах, основанных на сходящихся пучках, определяется точностью совмещения точки фокусировки с плоскостью, на которой лежит объект. И для достижения удовлетворительных по точности результатов это совмещение должно осуществляться с субнанометровой точностью.

Повышение точности измерений достигается путем использования трехмерного изображения как прототипа контролируемого объекта, построения изображения прототипа с помощью программных продуктов и подгонки расчетного распределения интенсивности на изображении прототипа к распределению интенсивности на изображении объекта посредством вариаций морфологии прототипа.

#### Библиографический список

1. Nanotoxicology. Characterization, dosing and health effects / Eds. by N. Montairo-Riviere. – N. Y. : Informa Healthcare USA, 2007. – 450 p.
2. Nanotechnology: Consequences for human health and environment / Eds. by R. E. Hester, R. M. Harrison. – Cambridge (UK) : RSC Publishing, 2007. – 149 p.
3. **Barnard, A. S.** Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution / A. S. Barnard // Rep. on progress in phys. – 2010. – V. 73, N 8. – P. 86502—86553.
4. **Максимов, С. К.** Контроль поверхностной функциональности наноматериалов / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3–4. – С. 59—70.
5. **Максимов, С. К.** Принципы стандарта безопасности и производственного контроля в производстве наноразмерных частиц / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Нанотехника. – 2009. – № 18. – С. 5—12.
6. **Максимов, С. К.** Принципы контроля наноматериалов для разработки стандартов безопасности на примере выявления закономерностей наноструктурирования в системах  $\text{Ca}_y\text{La}_{1-y}\text{F}_{3-y}$  и  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$  / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 5. – С. 58—65.
7. **Максимов, С. К.** Новый подход в метрологии в нанобласти / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 20. – С. 21—28.
8. Nanocharacterization / Eds. by J. Hutchison, A. Kirkland. – Cambridge (UK) : RSC Publishing, 2007. – 304 p.

9. **Rossi, G.** Searching for low-energy structures of nanoparticles: a comparison of different methods and algorithms / G. Rossi, R. Ferrando // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21, N 8. – P. 84208—84218.
10. **Хирт, Дж.** Теория дислокаций / Дж. Хирт, М. Лоте. – М. : Атомиздат, 1972. – 589 с.
11. **Reder, R.** Scattering and defect structure simulations / R. Reder – Oxford (UK) : OUP, 2008. – 239 P.
12. **Wang, Y. Q.** Coalescence behavior of gold nanoparticles / Y. Q. Wang, W. S. Liang, C. Y. Geng // Nanoscale Res. Lett. – 2009. – N 4. – P. 684—688.
13. **Wittig, J.** In-situ Z-STEM imaging of chemical ordering in FePt magnetic nanoparticles / J. Wittig, J. Bentley, L. F. Allard, M. S. Wellons, C. M. Lukehart // Microsc. and Microanal. – 2008. – V. 14, Suppl. 2. – P. 216—217.
14. **Yuge, K.** Segregation of  $\text{Pt}_{23}\text{Rh}_{27}$  bimetallic nanoparticles: a first-principles study / K. Yuge // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22, N 24. – P. 245401—245406.
15. **Максимов, С. К.** Механизм структурирования  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой на основе  $\text{CaF}_2$  / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 626—631.
16. **Хирш, П.** Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. – М. : Мир, 1968. – 574 с.
17. **Максимов, К. С.** Двумерные дефекты и проблема идентификации структуры наноразмерных частиц / К. С. Максимов // Изв. вузов. Электроника. – 2011. – № 2. – С. 51—59.
18. **Максимов, С. К.** Псевдодвойникование в  $\text{La}_2\text{CaF}_8$  и проблема структурной организации нестехиометрических фаз / С. К. Максимов // Доклады РАН. – 2007. – Т. 416, № 1. – С. 43—46.
19. **Максимов, С. К.** Упорядочение и двойникование в нестехиометрической фазе  $\text{La}_y\text{Ca}_{1-y}\text{F}_{3-y}$  / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Неорган. материалы. – 2008. Т. 44, № 8. – С. 1007—1013.
20. **Maximov, V. A.** Space group, crystal structure, and twinning of  $\text{LaF}_3$  / V. A. Maximov, H. Schulz // Acta cryst. – 1985. – V. B41. – P. 88—91.
21. **Бокий, Г. Б.** Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. – М. : Изд-во МГУ. 1964. – 489 с.
22. **Максимов, С. К.** Проблема характеристики структуры нанобъектов: несовместные рефлексы и дифракционное осреднение / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Изв. РАН. Сер. физ. – 2011. – Т. 75, № 9. – С. 1238—1242.
23. **Sobolev, B. P.** The rare earth trifluorides. 1. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides / B. P. Sobolev. – Barcelona : Institut d'Estudis Catalans, 2000. – 520 p.
24. **Liu, W.** TEM investigation of non-crystallographic displacements near antiphase domain boundaries in D03 ordered  $\text{Fe}_3\text{Al}$  / W. Liu, A. Gemperle, J. Gemperlova, V. Paidar, E. Nembach // Acta Mater. – 1998. – V. 46, N 17. – P. 6173—6182.
25. **Cheng, C.-J.** Structural transitions and complex domain structures across a ferroelectric-to-antiferroelectric phase boundary in epitaxial Sm-doped  $\text{BiFeO}_3$  thin films / C.-J. Cheng, D. D. Kan, S.-H. Lim, W. R. McKenzie, P. R. Munroe, L. G. Salamanca-Riba, R. L. Withers, I. Takeuchi, V. Nagarajan // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80, Iss. 1. – P. 014109—014119.
26. **Максимов, С. К.** Упорядочение и двойникование в нестехиометрической фазе  $\text{La}_y\text{Ca}_{1-y}\text{F}_{3-y}$  / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 1007—1013.
27. **Bhushan, B.** Scanning probe microscopy — principle of operation and instrumentation. Handbook of nanotechnology / B. Bhushan, O. Marti – Berlin : Springer, 2007. – P. 239—278.
28. **Goldstain, J.** Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, S. R. Michael. – N. Y. (USA) : Kluwer Acad. / Plenum Publ., 2005. – 690 p.
29. **Максимов, С. К.** Контроль морфологии нанобъектов и новый путь его осуществления / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Изв. РАН. Сер. физ. – 2011. – Т. 75, № 9. – С. 1242.
30. **Кучеренко, А. В.** Получение трехмерного изображения с использованием растрового электронного микроскопа / А. В. Кучеренко, С. К. Максимов, К. С. Максимов, К. Н. Сухов; Заявка на изобретение по международной системе PCT. № WO 2011/021957 A1.
31. US Pat. 7199365. Electron beam apparatus with aberration corrector / T. Kawasaki, T. Yoshida, Y. Ose, H. Todokoro; 08.09.2005.
32. US Pat. 7442929. Scanning electron microscope / H. Kitsuki, K. Aoki, M. Sato; 28.10. 2008.