

0.5

## Особенности электронной дифракции наноструктурированных объектов для высокосимметричных проекций

© С.К. Максимов, Р. Эрреро, Б.П. Соболев

Московский институт электронной техники (Технический университет)

E-mail: lemi@lemi.miee.ru

Institute of Material Science, Madrid, Spain

Институт кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова, Москва

В окончательной редакции 24 июня 2004 г.

Кристаллы  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M$  — Ca, Ba, Cd, а  $R$  — редкоземельные элементы, Ga, In) склонны к расслоению с нанометровым масштабом (наноструктурированности), что во многом определяет их свойства. На электронограммах наноструктурированных кристаллов наблюдаются рефлексы, отвечающие неизвестным по структуре объектам, но эти рефлексы могут полностью исчезать, при вариациях наклона образца  $< 1^\circ$ . Показано, что подавление нематричных рефлексов не связано со структурой, а обусловлено особенностями дифракции.

$\text{CaF}_2$  — основной материал для оптики дальнего УФ-диапазона, но механизм поглощения в этой области для него до конца не выяснен [1]. Фториды  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  (где  $M$  — Ca, Ba, Cd и др., а  $R$  — редкоземельные элементы, Ga, In и др.) перспективны для многих применений, например,  $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$  не имеет альтернативы как среда для динамической  $3d$ -голографии [1].

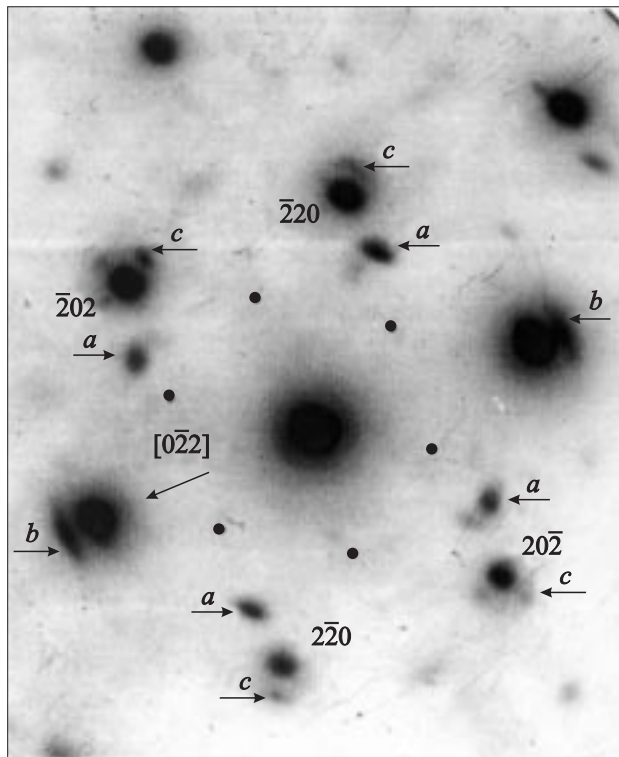
В  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  соотношение катионов и анионов не равно соотношению разрешенных позиций в катионной и анионной подрешетках, и их структура наряду с ионами компонентов включает в себя точечные дефекты [1]. Взаимодействие в подсистемах дефектов и компонентов ведет к композиционно-дефектному расслоению [1–3] с масштабом в  $\approx 10$  nm и формированию объемов с неизвестной структурой, которая дефектна относительно структуры матрицы („дефектных объемов“ (ДО) [1–3]). При этом решетки матрицы и ДО имеют близкие параметры и сопряжены когерентно. Для этих структур введен термин „наноструктурированность“ [1–3]. По крайней мере, для части  $\text{MF}_2$  может существовать высокотемпературная частично разупорядоченная фаза

$MF_{2-\delta}F'_\delta$  (F относится к ионам фтора, локализованным в требуемых структурной позициях (1/4, 1/4, 1/4), F' — в межузельных позициях,  $\delta$  — доля межузельного фтора) [1], что также может приводить к наноструктурированию.

На электронограммах ДО отвечают собственные подсистемы рефлексов, которые отсутствуют на проекциях, точно отвечающих направлениям [001], [011], [111] (точные высокосимметричные проекции, далее просто точные), но появляются при отклонениях от этих направлений на  $\leq 1^\circ$  [4]. Электронограммы с двумя или более подсистемами рефлексов (составные электронограммы — СЭ) отвечают гетерофазным объектам [5]. Электронограммы кристаллов с двойниками также содержат разные подсистемы отражений [5]. В рамках кинематического подхода подавление нематричных рефлексов при вариациях осей наклона объясняется отклонениями сферы отражения от соответствующих плоскостей обратной решетки [5]. Точная проекция в решетке матрицы может не соответствовать отражающему положению для решетки включений вследствие несоответствия решеток матрицы и включений [5]. Для объектов с двойниками для одних проекций, например, [011], отражения части двойников локализованы в плоскости проекций, а для других, например, [111], они полностью лежат в двойниковых Лауэ-зонах [5]. Рефлексы из двойниковых Лауэ-зон появляются на электронограммах при отклонениях  $\approx 1-4^\circ$  от высокосимметричных направлений, но на точных проекциях исчезают [5]. Выяснение природы объектов (двойниковой или ДО), ответственных за нематричные рефлексы, имеет первоочередной характер. Возможность разориентации решеток ДО и матрицы также принципиальна для объяснения наноструктурированности [1], поэтому необходимо выяснить причину подавления нематричных рефлексов.

В этих целях проводились электронно-микроскопические исследования кристаллов промышленного  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ ,  $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ , выращенных методом Бриджмена, в исходном состоянии и после отжига при 1173 К в атмосфере, содержащей фтор [1,2]. Образцы готовились скалыванием, по краям скола наблюдались прозрачные области с размерами  $\approx 0.5 \mu\text{m}$ . Исследования выполнялись на микроскопе Philips CM-30. Различия радиусов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  значительно больше, чем, например, для  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{In}^{3+}$ , что должно приводить к различиям параметров решеток ДО и матрицы и облегчить выявление рефлексов ДО. Амплитуды атомного рассеяния электронов для Ba и La практически равны, поэтому выбранные объекты позволили исключить

I



**Рис. 1.** I — Электронограмма и соответствующая ей микрофотография  $\text{CaF}_2$  для проекции, наклоненной на  $\approx 1^\circ$  относительно  $[111]_m$  вокруг  $[0\bar{1}1]_m$ . Указаны индексы рефлексов матрицы; отражения включений маркированы литерами:  $a$  — отражения типа  $002_d$ , исчезающие на точной проекции;  $b$  — типа  $022_d$ , следы которых остаются,  $c$  — типа  $022_d$  для включений с другой ориентацией. Точками отмечены позиции, в которых должны находиться двойниковые рефлексы. II — Присутствуют изображения с контрастом муара.

при анализе причин подавления рефлексов эффекты, обусловленные различием этих амплитуд. Для всех типов объектов были идентичными результаты, полученные для исходных и отожженных образцов.

На СЭ  $\text{CaF}_2$  при отклонении  $0.5-1^\circ$  от точных проекций  $[011]_m$ ,  $[111]_m$ ,  $[112]_m$  наблюдались рефлексы флюоритовой матрицы

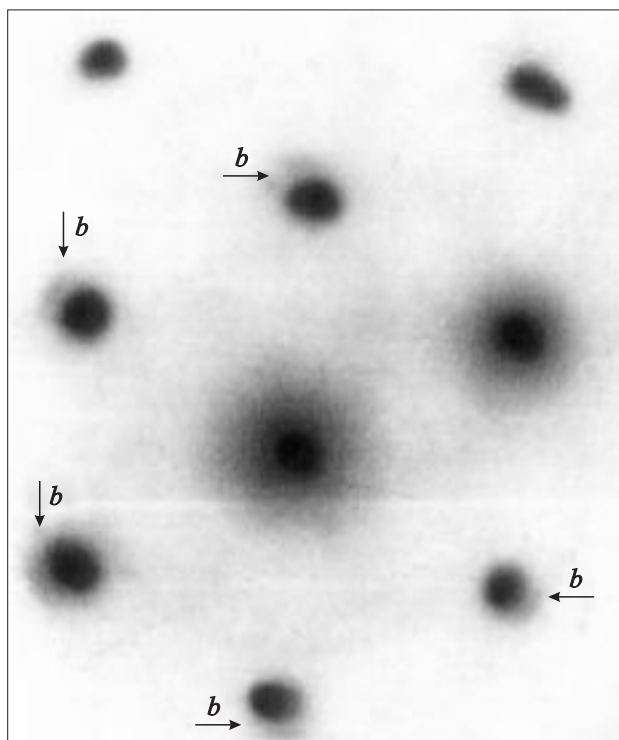
II



**Рис. 1** (продолжение).

с  $a \approx 0.545$  nm и отражения ДО (рис. 1, I). Для  $\text{CaF}_2$  рефлексы ДО, индицируемые как  $002_d$  (подстрочный индекс  $d$  означает принадлежность к ДО, а  $t$  — к матрице), формировали прямоугольник, и форма сетки отражений не объяснима разными наклонами плоскостей двойникования, поскольку не меняется на точной проекции. Поэтому, хотя позиции рефлексов ДО близки к позициям двойниковых рефлексов, ДО — включения 2-й фазы со слегка ис-

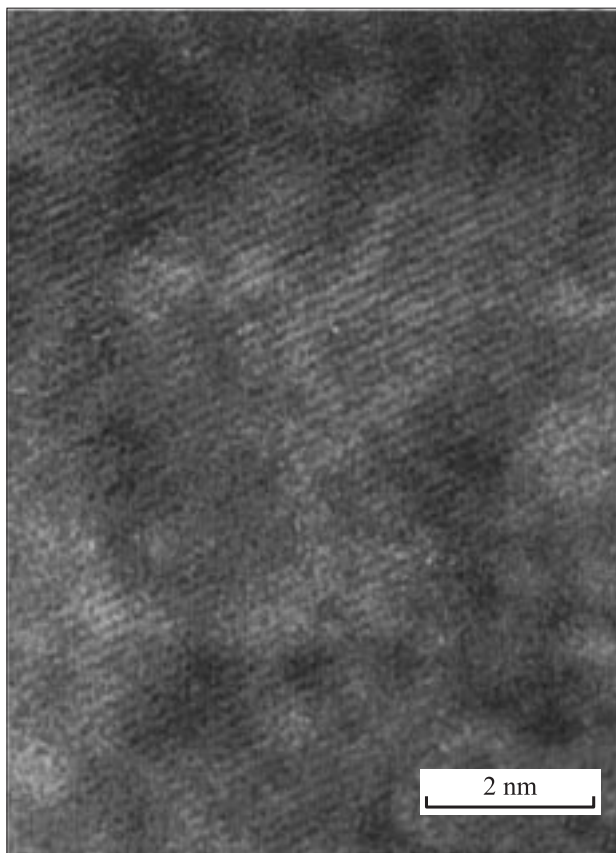
I



**Рис. 2.** I — Электронограмма и микрофотография того же участка  $\text{CaF}_2$ , но для точной проекции  $[111]_m$ . Интенсивности матричных отражений выравниваются. Наблюдаются отражения матрицы и маркированные стрелками следы отражений типа  $022_d$  в окрестности рефлексов  $022_m$ . II — Одномерная осцилляция интенсивности на микрофотографии, отвечающей рис. 2, I. Признаки изображений с контрастом муара отсутствуют.

каженной кубической решеткой. Если исключить эти искажения, то постоянные решеток матрицы и ДО соотносятся как  $(a_d/a_m) \approx \sqrt{3}/2$  при  $\{111\}_m \parallel \{001\}_d$  и  $\langle 211 \rangle_m \parallel \langle 110 \rangle_d$ ,  $d_{002_m} = d_{111_m}$ ,  $3d_{111_m} = 4d_{002_d}$ ,  $3d_{211_m} = 2d_{110_d}$ ,  $3d_{221_m} = 2d_{111_d}$ ,  $13d_{110_m} \approx 15d_{110_d}$  (последнее с ошибкой 0.07%), что обеспечивает трехмерное сопряжение решеток, практически свободное от напряжений несоответствия.

II



**Рис. 2** (продолжение).

При переходе к точным проекциям  $[011]_m$ ,  $[111]_m$ ,  $[112]_m$  рефлексы ДО ослаблялись, хотя СЭ точных проекций строго отвечали тем же объемам кристалла, что СЭ наклонных. Ослабление рефлексов ДО возрастало с толщиной матрицы, и подавление, близкое к полному, наблюдалось для толстых объектов (рис. 2, I). Отражения  $002_d$  более чувствительны к наклонам, чем рефлексы  $022_d$ , локализованные вблизи

$022_m$ . Следы отражений  $022_d$  наблюдались даже на СЭ относительно толстых участков (рис. 2, I). Появление/исчезновение отражений наблюдалось при каждом соответствующем изменении наклона и не зависело от направления, вокруг которого осуществляется разворот, и направления отклонения. При отклонениях в противоположные стороны изменение СЭ наблюдалось при одинаковых углах.

Изменения на СЭ при вариациях наклона не могут быть объяснены отклонением решетки ДО от отражающего положения. На рис. 2, I следы рефлексов типа  $022_d$  присутствуют, как минимум, вблизи пяти рефлексов  $022_m$ . Переход от СЭ на рис. 1, II к СЭ на рис. 1, I осуществлялся разворотом вокруг направления  $022_m$ , на котором лежат отражения  $022_d$  и  $022_d$ , которые не могут покинуть сферы отражения в результате данного разворота.

Чтобы выявить зависимость микрофотографий от характера СЭ, использовались толстые объекты, для которых рефлексы ДО полностью подавлялись на точных проекциях. На рис. 1, II, 2, II приведены микрофотографии, сформировавшиеся для одного и того же объема  $\text{CaF}_2$ . На рис. 1, II наблюдаются изображения ДО с контрастом муара размерами 5–10 nm, но отсутствуют интерференционные полосы с периодом, отвечающим межплоскостным расстояниям. На рис. 2, II отсутствуют изображения ДО, но видны полосы с периодом, равным межплоскостному расстоянию  $[111]_m$ .

На СЭ  $\text{Ba}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{F}_{2,25}$  и  $\text{Ba}_{0,69}\text{La}_{0,31}\text{F}_{2,31}$  для проекций, отклоненных от точных высокосимметричных  $[011]_m$ ,  $[111]_m$ ,  $[112]_m$  на  $\approx 0,8$ , выявлены отражения матрицы с решеткой флюорита при  $a \approx 0,61$  nm и сетки нематричных отражений. Геометрия этих сеток на разных проекциях, а также изменения этих сеток при изменении проекций позволили однозначно установить, что нематричные рефлексы соответствуют двойникам.

При переходе от наклонных проекций к точной проекции  $[111]_m$  подавление нематричных рефлексов протекало в соответствии с правилами подавления двойниковых отражений [5]. В плоскости  $[011]_m$  локализованы отражения семейств двойников с плоскостями двойникования  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , которые не уходят со сферы отражения при переходе к точной проекции и исчезать не должны. Однако при переходе к точной проекции  $[011]_m$  рефлексы двойников с плоскостями двойникования  $[0\bar{1}1]_m$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]_m$ , наблюдающиеся на наклонных проекциях, подавлялись.

Подавление двойниковых рефлексов для проекции  $[011]_m$  и рефлексов ДО для проекции  $[111]_m$  не могут объясняться в рамках кинематического подхода. Подавление рефлексов ДО, в принципе, могло бы объясняться особенностями строения наноструктурированных объектов. Однако решетка двойников в кубических кристаллах отличается от решетки матрицы только разворотом. Одни и те же закономерности подавления рефлексов двойников и ДО позволяют утверждать, что эффект не связан с особенностями атомного строения ДО.

По-видимому, эффект подавления нематричных рефлексов имеет ту же природу, что эффект снижения чувствительности к дефектам кристаллической структуры на электронограммах в сходящихся пучках, отвечающих точным проекциям [6]. Этот эффект имеет динамическую природу. Для высокосимметричных проекций возбуждаются преимущественно аномально поглощающие блоховские волны, что ведет к снижению отношений интенсивностей дифракционных максимумов и фона [5].

Для  $\text{BaF}_2$  эффект подавления не наблюдался [7], по-видимому, из-за значительных различий между решетками включений и матрицы и больших размеров включений. Угол отклонения от точной проекции, при котором происходит появление/исчезновение рефлексов ДО, уменьшается с толщиной объекта. Для проекции  $[011]_m$  регистрировались только рефлексы ДО с  $|g_{hkl}|_d \leq |g_{220}|_d$ , но на проекции  $[111]_m$  присутствовали рефлексы  $400_d$ , а на проекции  $[255]_m$  и плоскости  $(011)_d$  наблюдались рефлексы  $31\bar{1}_d$ , т.е. подавление рефлексов ДО зависит от заселенности плоскости обратной решетки матрицы рефлексами с малыми  $hkl$ . Более слабые проявления эффекта для  $\text{CaF}_2$ , по-видимому, обусловлены меньшей величиной аномального поглощения в  $\text{CaF}_2$ , поскольку с ростом толщины объекта подавление для  $\text{CaF}_2$  усиливается. Все это согласуется с гипотезой о динамической природе эффекта подавления.

Природа и причина возникновения ДО в  $\text{CaF}_2$  не установлены (предположительно они отвечают фазе  $\text{CaF}_{2-\delta}\text{F}'_\delta$ ), однако наноструктурированность может быть для  $\text{CaF}_2$  одной из причин поглощения в дальней УФ-области. Эффект подавления не связан с атомной структурой ДО и ведет к затруднениям при электронно-микроскопических исследованиях наноструктурированных объектов. Достоверная информация о структуре ДО (особенно для проекций  $[001]$ ,  $[011]$ ,  $[111]$ ) может быть получена при сопоставлении результатов, отвечающих точным и отклоненным



проекциям. При отработке технологии кристаллов  $\text{CaF}_2$  для оптики УФ-диапазона необходим контроль электронно-микроскопическими методами.

Авторы благодарят проф. Н.И. Боргардта (МИЭТ), проф. Л.Д. Маркса (Северо-западный Университет, Иллинойс) и д.ф.-м.н. А.С. Авилова за полезные дискуссии.

Работа была поддержана грантом РФФИ № 01–03–33000.

## Список литературы

- [1] *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. 2000. Part 2. 2001. Barcelona, Institut d'Estudis Catalans.
- [2] *Gleiter H.* // Acta Materialia. 2000. V. 48. N 1. P. 1–29.
- [3] *Соболев Б.П., Голубев А.Н., Кривандина Е.А.* и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 2237–2248.
- [4] *Maksimov S.K., Avilov A.S., Sobolev B.P., Herrero P.* // Proc. of Fifth International Conference „Single crystal growth and heat & mass transfer“. Obninsk, Russia, 2003. V. 2. P. 379–388.
- [5] *Хириш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М.* Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Наука, 1968. 574 с. (Hirsch P.V., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J. Electron Microscopy of Thin Crystals. London: Butterworths, 1965).
- [6] *Kenji Tsuda.* Quantitative electron diffraction by CBED. In the book „Moscow Euro-Summer School on Electron Crystallography“. М.: ИК РАН, 2003. P. 70–80.
- [7] *Максимов С.К., Авилов А.С., Соболев Б.П., Эрреро П.* // Заводская лаборатория. 2003. Т. 69. № 10. С. 24–28.