

УДК 539.25:620.187

## Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях

Д. В. Штанский

*ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ШТАНСКИЙ — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Научно-учебного центра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета) (МИСиС) и Института структурной макрокINETИКИ и проблем материаловедения РАН. Область научных интересов: фазовые превращения, материаловедение сплавов и тонких пленок, инженерия поверхности, просвечивающая электронная микроскопия.*

119991 Москва, Ленинский пр., д. 4, Научно-учебный центр СВС МИСиС, тел. (095)230-45-35, факс (095)236-52-98, E-mail: shtansky@shs.misis.ru, WWW: <http://www.shs.misis.ru>

Современный просвечивающий электронный микроскоп стоимостью 1–2 млн дол. США является одним из наиболее дорогостоящих типов научного оборудования. При этом объем исследованного материала за все время существования метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) не превысил 1 мм<sup>3</sup>! Несмотря на такую низкую производительность, просвечивающая электронная микроскопия является наиболее эффективным и многогранным методом структурных исследований материалов. Первые электронные микроскопы появились в 30-х гг. в Англии и Германии вскоре после выхода работы Е. Руска [1], за которую он в 1986 г. получил Нобелевскую премию, а к середине 50-х гг. они уже широко использовались в материаловедческих исследованиях. Прогресс в развитии этого метода был столь быстр, что уже через 10 лет многие промышленные микроскопы были способны различать отдельные колонны атомов в кристалле, что привело к появлению термина «просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения» (ПЭМ ВР). В 80-х гг. появились первые работы по анализу структуры наночастиц с помощью просвечивающих электронных микроскопов [2, 3]. В последние годы ПЭМ ВР стала одним из основных методов получения новых знаний о структуре материалов, о чем, в частности, свидетельствует большое число публикаций на эту тему в таких ведущих научных журналах, как Nature и Science. Читателям, интересующимся историей развития метода просвечивающей электронной микроскопии, можно порекомендовать исторические обзоры [4–6]. Долгое время классическим учебником по электронной микроскопии была книга П. Хирша и соавт. [7], включающая в себя разработанную авторами теорию электронного дифракционного контраста. Теоретические и экспериментальные достижения в области ПЭМ за последние 20 лет наиболее полно изложены в четырехтомнике [8], а также в монографии [9].

### Анализ структуры наноматериалов с помощью ПЭМ ВР

К наноматериалам, по разным оценкам, относятся объекты с размером зерен менее 100 или менее 20 нм [10–12], однако недавно были получены материалы с размером нанокристаллитов менее 1 нм [13–16]. Таким образом, современная нанотехнология практически вплотную подошла к масштабу в 1 нм! Это значительно затрудняет анализ структуры и фазового состава наноструктурных материалов. Средний размер нанокристаллитов обычно определяют или из полуширины дифракционных линий на рентгенограмме по формуле Дебая—Шеррера, или по методу темнопольных (ТП) изображений. Однако первый метод, особенно в случае наноструктур, может приводить к значительным погрешностям вследствие эффекта уширения дифракционных максимумов и их сложной формы. Это связано с вкладом целого ряда факторов — суперпозиция дифракционных линий от нескольких фаз, присутствие нанокристаллитов переменного состава с различными параметрами кристаллической решетки, наличие макро- и микронапряжений. Размер нанокристаллитов, определенный по методу темнопольных изображений, хорошо подтверждается прямыми наблюдениями при проведении просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Однако следует помнить, что в случае масштаба порядка 1 нм и менее размер кристаллитов совпадает с размером светлых областей на темнопольном изображении, соответствующих аморфному контрасту, что не позволяет однозначно интерпретировать результаты. Размер этих областей обычно составляет 0,5–1,5 нм и зависит от дефокусировки. Отметим, что в литературе нет однозначного ответа на вопрос, какой материал, исходя из экспериментально полученных результатов, действительно считать аморфным. Так, в работе [17] были представлены доказательства нанокристаллической структуры «аморфного» Ge в предположении, что размер нанокристаллитов составляет 1,4 нм, тогда как в работе [18] для корректного

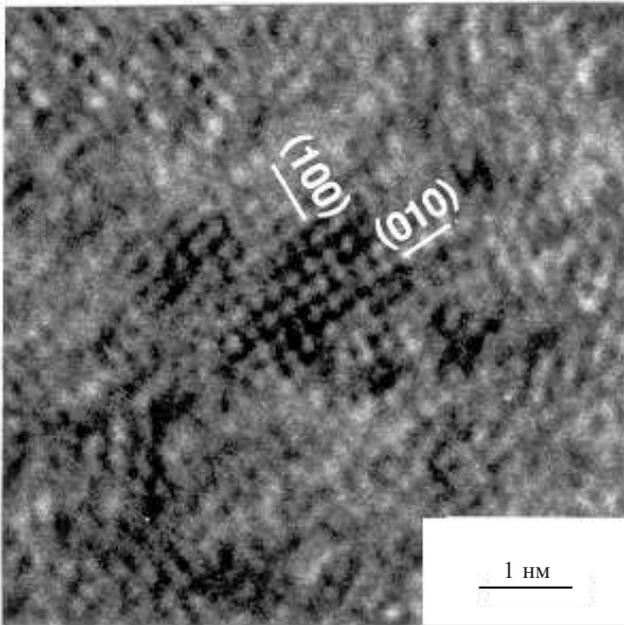


Рис. 1. Микрофотография высокого разрешения (вид сверху) пленки  $\text{TiAl}_{0,3}\text{V}_{0,8}\text{N}_{1,2}$ , показывающая отдельный кристаллит TiN размером 1,5 нм, ориентированный вдоль оси зоны [001] [15]

описания этих материалов было предложено рассматривать структуру как неупорядоченную.

ПЭМ ВР является мощным инструментом для определения кристаллической структуры отдельного зерна. В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристалла. Современные микроскопы, работающие при ускоряющем напряжении 200–400 кВ, имеют разрешение 0,15–0,19 нм, что позволяет наблюдать двухмерный контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении. В комбинации с другими методами, такими, как термодинамические расчеты, рентгенофазовый анализ, спектроскопия энергетических потерь электронов, ПЭМ ВР позволяет идентифицировать фазовый состав наноструктурных материалов [15]. Так, на рис. 1 представлена микрофотография высокого разрешения пленки  $\text{TiAl}_{0,3}\text{V}_{0,8}\text{N}_{1,2}$ , показывающая отдельный кристаллит TiN размером 1,5 нм, ориентированный вдоль оси зоны [001]. Значения углов между плоскостями и межплоскостных расстояний являются неопровержимыми доказательствами кристаллита с кубической структурой.

Типичным примером наноструктурных материалов с линейным масштабом в несколько нанометров, являются нанотрубки на основе графита [19], нитрида бора [20] или других неорганических соединений [21]. Средний размер внутреннего диаметра нанотрубок обычно составляет 1 нм. Метод ПЭМ ВР позволил установить форму, структуру, число атомных слоев в боковых стенках и дефектную структуру углеродных нанотрубок [22, 23]. В частности, было получено изображение высокого разрешения не только одностеночных углеродных нанотрубок, но и границ раздела между нанотрубками и стержня-

ми на основе SiC и карбидов переходных металлов [24]. В последние годы нанотрубки и фуллерены все чаще стали делать не только из углерода, но и из других материалов. Детально описаны структуры нанотрубок на основе оксида ванадия [25] и фуллеренов на основе  $\text{MoS}_2$  [26]. Был выявлен [27–29] ряд специфических особенностей атомной структуры нанотрубок нитрида бора по сравнению с углеродными нанотрубками: преимущественно четное число трубчатых слоев, преимущественная ориентировка осей нанотрубок вдоль направления  $[10\bar{1}0]$  (зигзагообразное расположение графитных плоскостей под углом  $30^\circ$ ), сосуществование элементарных ячеек в гексагональной и ромбоэдрической конфигурации. Недавно вышел сборник трудов, в основном японских авторов, содержащий великолепный иллюстративный материал по ПЭМ ВР с микрофотографиями нанотрубок C, BN и Pt, кластеров BN/C, фуллеренов BN и  $\text{BC}_2\text{N}$ , цепочек кристаллических кремниевых наносфер, квазикристаллов, магнитной структуры наночастиц, а также различных нанокристаллических и наноструктурных материалов [30].

Наглядным примером возможностей ПЭМ ВР в нанотехнологических исследованиях служит детальное описание  $sp^2$ -связанного нитрида бора (турбостратный BN). По аналогии с турбостратным углеродом, этот термин был впервые введен [31] для описания сильно разориентированной слоистой структуры BN, которая состоит из приблизительно параллельных гексагональных плоскостей, однако случайно повернутых относительно своей нормали. Обычно на микрофотографиях высокого разрешения  $sp^2$ -связанного BN наблюдается искривленный полосчатый контраст, который является проекциями базисных плоскостей, расположенных перпендикулярно плоскости изображения [32]. Отметим, что изучение структуры  $sp^2$ -связанного слоя BN является достаточно сложной задачей, так как его основные структурные составляющие — гексагональный (h-BN) и ромбоэдрический (r-BN) нитриды бора — различаются только последовательностью укладки базисных плоскостей, тогда как их межплоскостные расстояния совпадают. Было показано [33], что можно различить расположения атомов внутри базисных плоскостей обеих фаз, если объект строго ориентирован в направлении  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ . Детальное описание турбостратной структуры, формирующейся при осаждении пленок BN, было выполнено в работах [13, 34]. Было показано, что турбостратный BN состоит из тонких подслоев толщиной всего 0,5–3 нм (рис. 2a), причем каждый подслой содержит тонкие пластины, толщина которых составляет всего три или четыре проекции базисной плоскости на плоскость  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ , имеющие либо гексагональную, либо ромбоэдрическую симметрию (рис. 2б). Это соответствует всего 1 или 3/4 элементарной ячейки гексагонального или ромбоэдрического BN в направлении [0001]. Отметим хорошее согласие теоретического изображения высокого разрешения, полученного с помощью обратного Фурье преобразования (рис. 2d) и экспериментального (рис. 2в). Выполнение компьютерного моделирования является обязательной процедурой для интерпретации изображений высокого разрешения. Хотя существуют различные методы моделирования изображения высокого разрешения [8], общий подход состоит в следующем. Предполагается некоторая микроструктура объекта, выполняется расчет

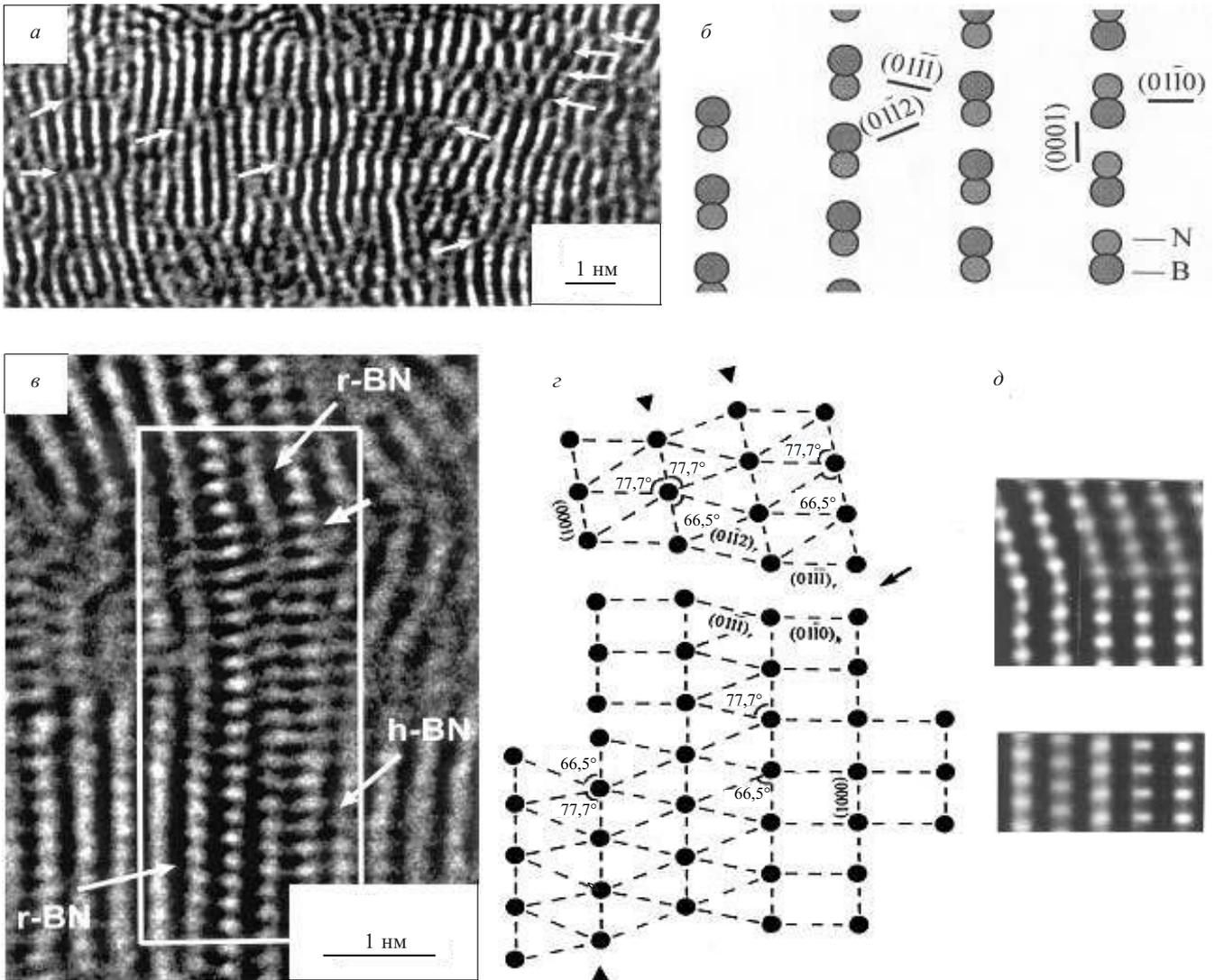


Рис. 2. *a* – Электронно-микроскопическое изображение, показывающее, что  $sp^2$ -связанный BN состоит из тонких подслоев толщиной 0,5–3 нм, растущих параллельно поверхности подложки (стрелками показаны положения границ раздела подслоев [31]); *б* – проекция расположения атомов на плоскость  $(0001)_{h-BN} // (0001)_{r-BN}$ ; *в* – ПЭМ изображение высокого разрешения (поперечное сечение), показывающее структуру  $sp^2$ -связанного BN (направление падающего пучка совпадает с направлением  $[2\bar{1}10]$ ); *г* – схематическая диаграмма, показывающая углы между проекциями атомных плоскостей на плоскость изображения; *д* – рассчитанное изображение (толщина фольги 5 нм, дефокусировка 90 нм) [13]

изображения, полученный результат сравнивается с экспериментальной картиной, изменяется начальная микро-структура объекта и так до тех пор, пока расчетное изображение точно не совпадет с экспериментальным. Сложность данной процедуры состоит в том, что изображение чувствительно к следующим факторам: положению электронного пучка относительно объекта и оптической оси прибора; толщине образца, значению дефокусировки объективных линз, хроматической aberrации, когерентности пучка и внутренней вибрации материала. Для проведения корректных вычислений необходимо обладать по возможности полной информацией как об образце, так и об используемом микроскопе, так как многие параметры используются в программах расчета. Количественная обработка изображений высокого разрешения дает возможность сохранять изображение в компьютере в цифровом виде. Это позволяет не только воспроиз-

водить 3D структуру материала, но и осуществлять микроскопию в собственном компьютере, например, получать электронную дифракцию или темнопольное изображение.

При анализе структуры наноматериалов часто возникает вопрос терминологии: где заканчивается нанокристаллит и начинается кластер? Четкого ответа на этот вопрос в литературе нет. В материаловедении термин «кластер», по-видимому, пришел из физики газа и плазмы, где его используют для обозначения частиц вещества, образующихся в газовом потоке еще до того, как произойдет контакт с поверхностью подложки. Средний размер кластеров можно оценить с помощью метода масс-спектрометрии. Так, по данным работы [35], средний размер кластеров при низкоэнергетическом распылении поликристаллической мишени SiC с помощью луча лазера составлял  $N = 12 ((SiC)_{12})$ , т. е. 24 атома. В то же время

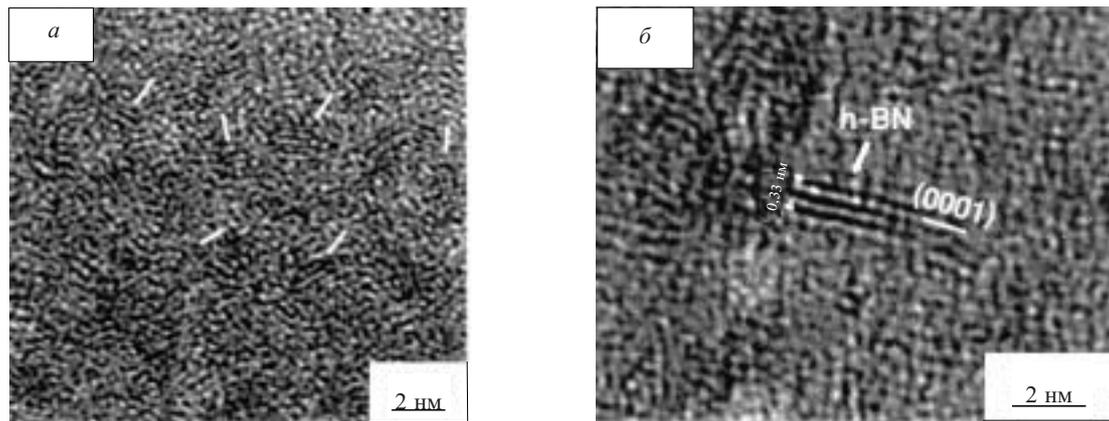


Рис. 3. Микрофотографии высокого разрешения (вид сверху) пленки  $\text{TiAl}_{0,2}\text{V}_{0,7}\text{N}_{0,7}$ :

*a* — структура наноразмерного масштаба, состоящая из кристаллических и аморфных участков размером несколько ангстрем (положения некоторых нанокристаллитов показаны стрелками [15]); *б* — параллельный контраст от частицы размером  $1 \times 3$  нм, соответствующий проекциям базисных плоскостей h-BN с межплоскостным расстоянием 0,33 нм на плоскость изображения [15]

в ряде работ термин «кластер» используется для описания структуры твердого тела, включающей наночастицы размером несколько нанометров, причем отмечается, что ряд зерен (кластеров) является совершенными монокристаллами [36]. Иногда термин «кластер» используется для описания участков зерен переменного состава [37] или для обозначения нанокристаллитов переменного состава, например в пленках  $\text{TiV}_{1,7}\text{N}_{1,8}$  [38]. По мнению Р. А. Андриевского с соавт. [16], при уменьшении размера зерен до 1–2 нм мы имеем дело с кластерноконсолидированными материалами. В то же время, как считает А. М. Глезер, различие между нанокристаллом и кластером носит принципиальный характер. Нанокристалл обладает трансляционной симметрией, а кластер не обладает, хотя бы в одном из трех направлений. Как только размер кристаллита становится настолько малым, что выполняется это условие, мы имеем дело с кластером. Отметим, что терминология применительно к кластерам является самостоятельным многоплановым вопросом и его детальное рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора.

Сложнее наблюдать кристаллиты размером 1 нм и менее в нетекстурованных материалах. Для того чтобы получить четкое изображение структуры на атомном уровне, необходимо, чтобы толщина фольги была того же порядка или меньше, чем размер зерен, так как перекрытие случайно ориентированных нанокристаллитов приводит к размыванию изображения. Даже если толщина фольги будет составлять 3–5 нм, что является практически идеальным объектом для микроскопии высокого разрешения, образец является слишком толстым, для того чтобы получить качественное изображение. На рис. 3а представлена микрофотография высокого разрешения структуры пленки  $\text{TiAl}_{0,2}\text{V}_{0,7}\text{N}_{0,7}$ , которая, по данным темнопольного изображения, содержит нанокристаллиты с экстремально малым размером, не превышающим 1 нм. Видно, что структура данной пленки не является ни полностью кристаллической, ни аморфной. Хотя большая часть изображения имеет аморфноподобный контраст, можно четко различить упорядоченные области с параллельным контрастом (на рисунке по-

казаны стрелками). Эти участки соответствуют вкраплениям кристаллической фазы размером менее 1 нм в аморфную матрицу. На рис. 3б показан участок пленки  $\text{TiAl}_{0,2}\text{V}_{0,7}\text{N}_{0,7}$  с упорядоченной структурой. Расстояние между проекциями атомных плоскостей составляет 0,33 нм, что является характеристикой базисных плоскостей гексагонального нитрида бора (h-BN), ориентированных перпендикулярно плоскости изображения [13]. Виден также экстремально малый размер кристаллита, в котором укладываются всего три базисные плоскости, что соответствует одной элементарной ячейке h-BN.

Отметим, что идентификация неизвестного материала по проекции атомных плоскостей не является абсолютно достоверным методом, так как изображение может меняться в зависимости от толщины фольги и условий фокусировки. В этом случае на помощь приходит аналитическая электронная микроскопия. Химический состав индивидуального нанокристалла или границы раздела могут быть определены с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ) позволяет получать информацию о типе и ближайшем окружении атомов в соседних оболочках. Определение типа структуры может быть осуществлено в первом приближении путем сравнения энергетического спектра исследуемого материала со спектрами эталонов. Применение СЭПЭ в комбинации с другими методами позволило определить фазовый состав многокомпонентных наноструктурных пленок в системе Ti–Al–B–N с размером зерен 0,3–4 нм [15].

Важным направлением ПЭМ ВР является *in situ* наблюдение роста нанокристаллитов [39] и фазовых превращений в наночастицах [40]. Стоит, например, отметить серию ПЭМ изображений высокого разрешения колесценции углеродных нанотрубок под действием электронного пучка [41], образование нанокристаллов никеля, окруженных графитной оболочкой, и миграцию атомов никеля в графитный слой, приводящую к образованию фаз Ni–C [42]. Получена серия микрофотографий высокого разрешения, показывающая эволюцию атомной структуры при скольжении двойникованной грани-

цы раздела в золоте [30]. Интересны данные о механизме деформации наноматериалов, полученные методом ПЭМ *in situ*, свидетельствующие о наличии значительных ротационных мод при растяжении [43]. Использование ПЭМ ВР *in situ*, по всей вероятности, позволит получить важную дополнительную информацию о природе деформации и разрушения наноматериалов. Однако следует помнить, что эксперименты *in situ* протекают в условиях, далеких от тех, что существуют в объемных образцах, поэтому интерпретировать результаты следует с большой осторожностью.

Еще одним интересным направлением применения ПЭМ ВР является структурный анализ биологических объектов [44, 45]. Полученные данные включают в себя размер, морфологию и пространственное распределение бактерий. Важным этапом в разработке новых биоэлектронных материалов явилось наблюдение спиралевидной кристаллизации протеинов на углеродистых нанотрубках [45]. Большое число микрофотографий высокого разрешения поверхностных слоев с кристаллическими ячейками бактерий содержится в работе [46].

#### Исследование структуры границ раздела и дислокационной структуры в наноматериалах с помощью ПЭМ ВР

Структура границ раздела довольно часто анализируются с помощью ПЭМ ВР, так как, с одной стороны, она обеспечивает хорошее разрешение на атомном уровне, а с другой, граница раздела является идеальным объектом. Если плоскости с низкими индексами в обоих смежных зернах строго параллельны поверхности фольги, то можно получить практически идеальное 2D изображение и моделировать структуру с помощью компьютера. К сожалению, это довольно редкий случай и исследователь вынужден довольствоваться тем, что электронный луч параллелен оси зоны с низкими индексами только одного из смежных зерен; в этом случае в соседнем зерне может наблюдаться лишь полосчатый контраст от проекции атомных плоскостей на плоскость изображения. Различные методы и подходы к анализу структуры границ раздела металл–керамика изложены в работе [47].

Атомная структура границ зерен в нанокристаллических материалах была предметом интенсивной дискуссии на протяжении ряда лет [48–51]. Интерес к этой проблеме возрастает еще и потому, что значительное число атомов в нанокристаллических материалах расположено на границах зерен. Было высказано предположение о возможности существования нового состояния вещества [52]. На основе расчетов, выполненных с помощью методов молекулярной динамики [50, 51], было показано, что микроструктура низкоразмерных материалов состоит из кристаллических зерен и аморфных межзеренных прослоек однородной толщины. Отсюда было сделано заключение, что нанокристаллические материалы со случайной ориентировкой зерен содержат только высоко-энергетические границы раздела. Однако ряд авторов полагает, что границы раздела не являются неупорядоченными [12]. Была предложена [53] теоретическая концепция создания сверхтвердых материалов, в которой нанокристаллиты размером менее 10 нм окружены тонким слоем аморфной фазы толщиной менее

1 нм, а позднее представлены экспериментальные подтверждения этой идеализированной теоретической модели [54]. Однако в работах [37, 55] было показано, что границы раздела в пленках Ti–Si–C–N имеют как упорядоченные, так и неупорядоченные участки. В частности, на некоторых границах раздела отмечено хорошее сопряжение атомных плоскостей соседних зерен и отсутствие дислокаций несоответствия.

Аналогичный результат был получен и в пленках Ti–Al–B–N. Для того чтобы получить качественное изображение структуры границы раздела, необходимо, чтобы смежные нанокристаллиты имели относительно крупный размер, сопоставимый с толщиной исследуемого участка материала (фольги). На рис. 4 показаны два кристаллита TiN со средним диаметром 6 нм.

Правое зерно ориентировано близко к оси зоны [001], и наблюдаемый полосчатый контраст в обоих зернах образован плоскостями {100}. Дополнительных межзеренных выделений или прослоек аморфной фазы по границе зерен обнаружено не было, хотя контраст изображения в правой части микрофотографии свидетельствует о наличии неупорядоченной структуры. Это согласуется с ранее полученными результатами [37, 55] о том, что аморфная фаза преимущественно образуется в виде локализованных участков, а не в виде тонких аморфных прослоек по границам зерен. Пока остается открытым вопрос о структуре тройных стыков зерен в наноматериалах. О выделении аморфной фазы в тройных стыках зерен сообщалось в работе [56], тогда как в нанокристаллических пленках TiN такие стыки не содержали аморфной фазы [57]. Было показано [13], что атомная структура границ раздела в наноструктурных пленках кубического нитрида бора (с-BN) зависит от ориентационного соотношения между соседними зернами и наклона границы раздела. В частности, двойникованные

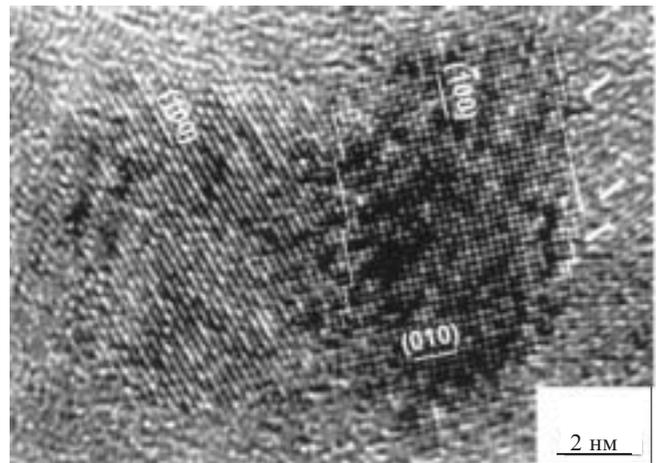


Рис. 4. Микрофотография высокого разрешения (вид сверху) пленки  $TiAl_{0.3}B_{0.5}N_{1.9}$ , показывающая структуру границы раздела между двумя кристаллитами TiN со средним диаметром 6 нм.

Правое зерно ориентировано близко к оси зоны [001] и наблюдаемый полосчатый контраст в обоих зернах образован проекциями плоскостей {100}. Стрелками обозначены ступеньки роста, равные половине размера элементарной ячейки в направлении [100] [15]

границы раздела наблюдались в том случае, когда оба кристаллита имели общую ось зоны  $[110]_{c-BN}$ , а граница раздела была параллельна плоскостям плотной упаковки обоих зерен  $\{111\}_{c-BN}$ . В случае, когда граница раздела нанокристаллитов составляла некоторый угол с плоскостью  $\{111\}_{c-BN}$ , по границе раздела происходило выделение тонкого слоя  $sp^2$ -связанного BN, способствующего хорошему сопряжению атомных плоскостей. Отметим, что по мнению многих авторов, структура границ раздела в наноструктурных материалах не имеет каких-либо специфических особенностей по сравнению с обычными микрокристаллическими материалами [12, 56].

Одна из привлекательных особенностей наноструктурных материалов состоит в том, что источники размножения дислокаций не могут существовать в нанокристаллитах размером менее 10 нм [53]. По данным [58], этот характерный размер применительно к ряду металлических нанокристаллов составляет 2–24 нм. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по данному вопросу являются довольно ограниченными и противоречивыми. В то же время ПЭМ ВР является идеальным инструментом для анализа дефектов. Так, при изучении структуры пленок Ti–B–N с помощью ПЭМ ВР отмечалось существование большого количества внутренних краевых дислокаций в кристаллитах размером 5–15 нм [59]. При уменьшении наномасштаба дислокации внутри нанокристаллитов как правило не наблюдаются, хотя на границах раздела часто присутствуют дислокации несоответствия (см., например, [37, 55], а также рис. 1 и 4 настоящей статьи), приводящие к появлению дальнедействующих полей упругих напряжений в наноматериалах [60].

### ПЭМ ВР на поперечных срезах

К наноматериалам относятся не только материалы с малым размером зерен, но и многослойные покрытия с толщиной слоев от единиц до нескольких десятков нанометров. Многослойные покрытия являются новой категорией материалов, используемых для улучшения механических свойств поверхности, в первую очередь твердости и износостойкости. ПЭМ ВР на поперечных срезах позволяет получать информацию о последовательности слоев, их структуре, эпитаксиальной связи, диффузии между слоями, структуре границ раздела и дислокационной структуре [61, 62]. Применение этого метода стало возможным главным образом благодаря прогрессу в приготовлении объектов для структурных исследований. Хотя необходимо длительное и довольно кропотливое приготовление образцов с помощью специальных методов и методик [63, 64], зато затраченное время может с лихвой окупиться той информацией, которую удастся получить.

Для наглядной демонстрации возможностей метода ПЭМ ВР на поперечных срезах рассмотрим два примера. На рис. 5 показана структура пленки BN, полученная путем магнетронного распыления мишени h-BN [13].

На микрофотографии видно, что структура пленки состоит из аморфного слоя толщиной 6 нм, текстурированного слоя  $sp^2$ -связанного BN толщиной 6 нм, и слоя c-BN. Плоскости двойникования c-BN оказываются строго параллельными базисным плоскостям r-BN и между c-BN и r-BN выполняются следующие ориентационные соотношения:

$$\begin{array}{ll} [2\bar{1}\bar{1}0]_{r-BN} // [\bar{1}\bar{1}0]_{c-BN} & [2\bar{1}\bar{1}0]_{r-BN} // [110]_{c-BN} \\ [01\bar{1}\bar{1}]_{r-BN} // [1\bar{1}\bar{1}]_{c-BN} & [01\bar{1}2]_{r-BN} // [\bar{1}11]_{c-BN} \\ [0001]_{r-BN} // [1\bar{1}\bar{1}]_{c-BN} & [0001]_{r-BN} // [1\bar{1}\bar{1}]_{c-BN} \end{array}$$

Это свидетельствует о гетероэпитаксиальном росте c-BN.

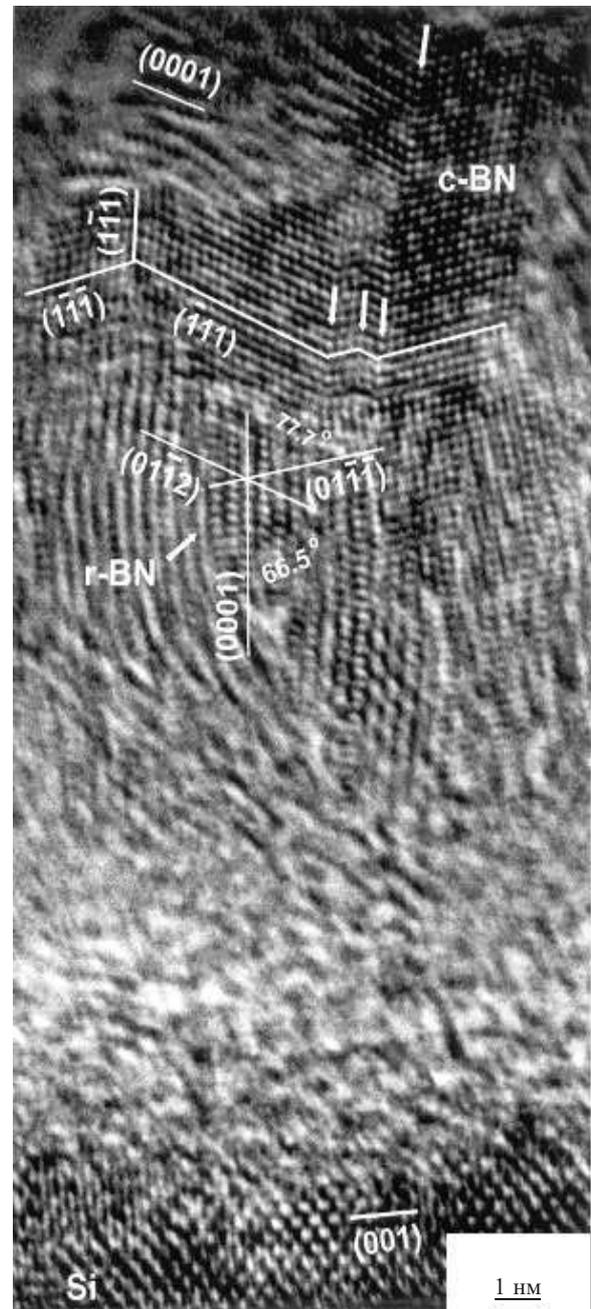


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение), показывающее кристаллографию  $sp^2 \rightarrow sp^3$ -превращения.

Плоскости двойникования  $\{111\}_{c-BN}$  параллельны базисным плоскостями  $sp^2$ -связанного BN. Направление падающего электронного пучка совпадает с направлением  $[110]_{Si} // \langle 111 \rangle_{c-BN} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{r-BN}$  [34]

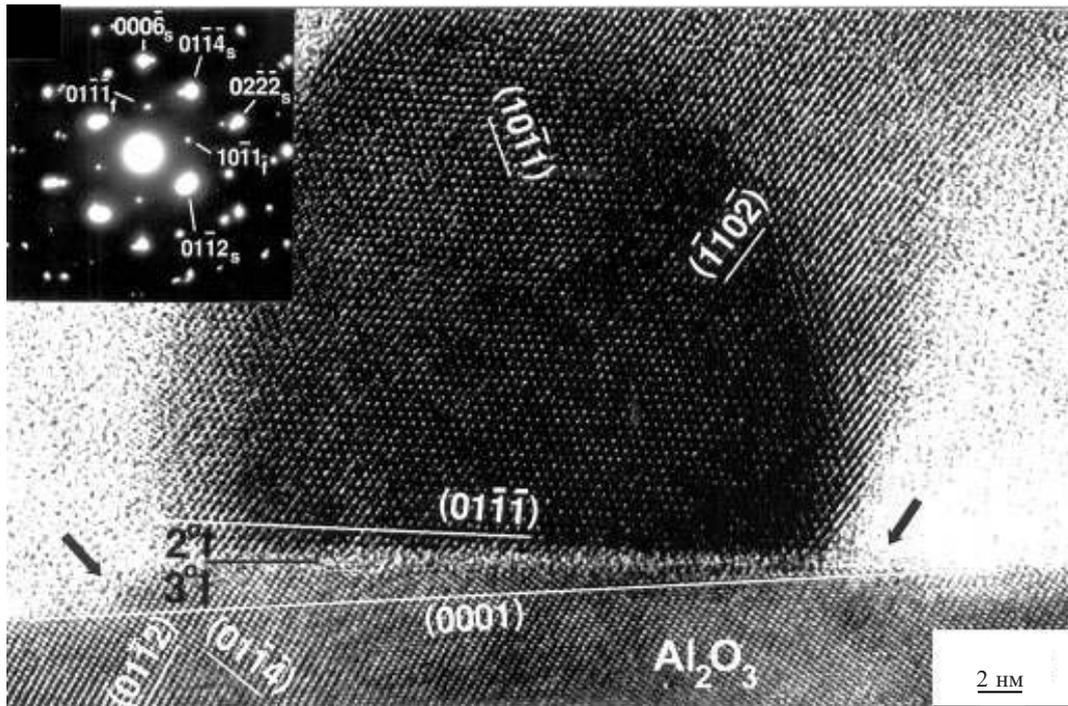


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение), показывающие зарождение кристаллита  $\text{LiNbO}_3$  на плоской террасе выступа, расположенного на поверхности подложки сапфира.

Направление падающего электронного пучка совпадает с направлением  $[2\bar{1}10]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ; боковые границы выступа показаны стрелками [63]

ПЭМ ВР на поперечных срезах также позволяет анализировать границу раздела покрытие/подложка, что дает возможность судить не только об их кристаллографической связи, но и о механизме роста пленок. Известно, что поверхность подложки как правило не является атомарно плоской и может содержать различные неровности (ступеньки роста, дефекты полировки и т. д.). В литературе имеется довольно ограниченное число данных по влиянию нанорельефа поверхности подложки на морфологию тонких пленок [65, 66].

На рис. 6 показано электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение) вблизи границы раздела покрытие/подложка в системе  $\text{LiNb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ЛНТ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [63]. На поверхности сапфировой подложки хорошо виден отдельный кристаллит с боковым размером 30 нм, расположенный на выступе высотой 1–2 нм. Такие выступы, являющиеся дефектами полировки, наблюдались только на поперечных срезах в направлении  $[\bar{2}110]$  и не отмечались в направлении  $[10\bar{1}0]$ . Ступеньки по обе стороны от выступов показаны на рисунке стрелками. Эти ступеньки являются наиболее благоприятными низкоэнергетическими местами для зарождения пленок. Хорошо видно, что боковой размер кристаллита на стадии зарождения определяется шириной выступов на поверхности подложки. Ориентировка внешних плоскостей ступенек является во многом определяющей для установления эпитаксиальной связи покрытие/подложка. Как видно на рис. 6, внешняя атомная плоскость террасы строго не совпадает с плоскостью (0001) сапфира. Боковые грани выступа также не совпадают с плоскостью  $\{11\bar{2}0\}$ . Следовательно, новая фа-

за, зарождающаяся на крае выступа, может быть связана с подложкой ориентационным соотношением, отличным от эпитаксиальной связи  $(0001)_{\text{ЛНТ}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  и  $[11\bar{2}0]_{\text{ЛНТ}} // [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , что и наблюдается экспериментально. В этом случае кристаллиты могут иметь различную ориентировку, которая, однако, не является случайной.

Известно, что существуют два основных механизма роста пленок: образование изолированных трехмерных островков (механизм Фольмера–Вебера) и рост слоя [67]. В последнем механизме часто выделяют две моды: двухмерный рост слоя (механизм Франка и ван-дер-Мерве) и рост тонкого слоя с последующим появлением на нем трехмерных зародышей (механизм Странского–Крастанова) [68]. Так, результаты, полученные при изучении процессов зарождения и коалесценции частиц ниобата лития на поверхности (0001) сапфира [65, 69, 70], свидетельствовали о росте пленок по механизму Фольмера–Вебера. Однако в работе [65] наблюдался рост пленок по механизму Странского–Крастанова, толщина начального слоя составляла 1 нм. Следует отметить, что во многих работах сообщалось, что граница раздела  $\text{LiNbO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  не содержала промежуточного слоя. Морфология поверхности подложки очень важна с точки зрения механизма роста пленок. В работе [63] зарождение кристаллитов происходило на плоских террасах нановыступов, расположенных на поверхности сапфира, и кристаллическая фаза полностью покрывала поверхность этих выступов, однако рост кристаллов не распространялся за боковые грани ступенек. Отсюда можно заключить, что ро-

ста равномерного тонкого слоя (механизм Странского—Крастанова) на начальном этапе процесса не происходило. Пространство между выступами как правило заполнялось аморфной фазой. Так как при росте пленок по механизму Фольмера—Вебера аморфный слой не образуется, то отсюда можно заключить, что наличие нановыступов на поверхности подложки приводит к механизму роста пленок, отличному от основных ранее известных типов роста.

ПЭМ ВР становится важным инструментом и в исследовании поверхности твердых тел, особенно наноструктурных материалов, где возможности традиционных методов анализа поверхности (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и др.) ограничены [71]. ПЭМ ВР хорошо себя зарекомендовала для локального анализа тонкого приповерхностного слоя наноматериалов. Так, в основе субплантационной модели роста с-BN лежит гипотеза о том, что на поверхности растущего с-BN образуется монослой  $sp^2$ -связанного BN [72–74]. Для проверки этой гипотезы были выполнены исследования структуры приповерхностного слоя с-BN с помощью ПЭМ ВР на поперечных срезах [34]. Установлено, что верхний слой пленки содержит чистый с-BN, что свидетельствует о послонном гомоэпитаксиальном росте с-BN.

#### Некоторые дополнительные возможности получения изображений

Относительную пространственную глубину деталей на изображении можно оценить с помощью стереомикроскопии. Для этого получают два снимка с одного и того же участка, повернутых друг относительно друга не менее чем на  $5^\circ$ , и рассматривают полученные картинку с помощью стереопроектора. В случае, когда исследователь имеет дело с многофазным материалом, который содержит несколько фаз с близкими параметрами решетки, полезным может оказаться применение метода  $2\frac{1}{2}D$  [75]. Если наблюдать два темнопольных изображения, полученных при различных установках фокуса, через стереопроектор, то можно различить различные фазовые составляющие на разных глубинах. Однако следует помнить, что метод  $2\frac{1}{2}D$  не отражает реального пространственного положения фаз. С появлением микроскопов, оборудованных автоэлектронной эмиссионной пушкой, все большее значение приобретает метод электронной голографии [76]. В отличие от обычного ПЭМ, при получении голографического изображения записываются как амплитуда, так и частота электронного пучка; таким образом, сохраняется полная информация об объекте. Однако следует отметить, что интерпретация интерференционной картины не является тривиальной задачей. Информацию о поверхности материала можно получать с помощью ПЭМ в сканирующем режиме или метода «топографического контраста». Сканирующая ПЭМ не требует приготовления тонкой фольги, однако поверхность материала должна быть относительно плоской и не содержать примесей или оксидного слоя. К преимуществам метода следует отнести возможность исследования поверхности *in situ* при нагреве или охлаждении [77]. Дополнительная информация может быть получена с помощью изображения, сформированного вторичными или обратно рассеянными электронами в сканирующем ПЭМ режиме.

#### Заключение

В последние годы заметен значительный прогресс в анализе структуры наноматериалов с помощью метода ПЭМ ВР. Этот прогресс связан с разработкой не только новых микроскопов таких, например, как микроскопы с автоэлектронной эмиссионной пушкой, но и новых методов приготовления тонких фольг и компьютерного моделирования изображений высокого разрешения. ПЭМ ВР эффективно используется для анализа структуры различных материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров, нанотрубок, фуллеренов, наноструктурных и многослойных тонких пленок, различных биологических объектов. Возможности метода значительно расширяются с использованием «аналитической электронной микроскопии», объединяющей уникальные возможности изображения высокого разрешения и химического анализа (рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов) с локальностью до 1 нм. Исследование структуры границ раздела фактически выделилось в самостоятельное направление ПЭМ ВР. Ожидается, что дальнейшие электронно-микроскопические исследования высокого разрешения в области наноструктурных материалов приведут к новым интересным научным результатам и технологическим разработкам.

Автор признателен Американскому фонду гражданских исследований (CRDF, грант № RE1–167), Японскому обществу содействия науки (JSPS, грант № 97R15301), а также Международному научно-техническому центру (ISTC, грант № 1852) за поддержку при выполнении ряда исследований, результаты которых описаны в настоящем обзоре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Knoll M., Ruska E. Z. Physik, 1932, Bd. 78, S. 318.
2. Marks L. D., Smith D. J. Nature, 1983, v. 303, p. 316.
3. Jefferson D. A., Thomas J. M., Miliward G. R. e. a. Ibid., 1986, v. 323, p. 428.
4. Marton L. Early History of the Electron Microscope. San Francisco: San Francisco Press, 1994.
5. Hawkes P. W. The Beginnings of Electron Microscopy, Advances in Electronics and Electron Physics. N.Y.: Acad. Press, 1985.
6. Fujita H. History of Electron Microscopes. Business Center of Acad. Soc., Japan, 1986.
7. Hirsch P. B., Howie A., Nicholson R. B. e. a. Electron Microscopy of Thin Crystals. Krieger, Huntington, New York, 1977.
8. Williams D. B., Carter C. B. Transmission Electron Microscopy (I Basic, II Diffraction, III Imaging, IV Spectrometry). N.Y.: Plenum Press, 1996.
9. Shindo D., Hiraga K. High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. Tokyo: Springer, 1998, 190 p.
10. Андриевский П. А., Глезер А. А. Физика металлов и металловедение, 1999, т. 88, № 1, с. 50; 2000, т. 89, № 1, с. 91.
11. Ping D. H., Li D. X., Ye H. Q. J. J. Mater. Sci. Lett., 1995, v. 14, p. 1536.
12. Thomas G. J., Siegel R. W., Eastman J. A. Scr. met. Mater., 1990, v. 24, p. 201.
13. Shtansky D. V., Tsuda O., Ikuhara Y., Yoshida T. Acta Mater., 2000, v. 48, p. 3745.
14. Штанский Д. В., Левашиов Е. А., Швейко А. Н., Мур Дж. Цветные металлы, 2000, т. 4, с. 116.

15. *Shtansky D. V., Kaneko K., Ikuhara Y., Levashov E. A.* Surf. Coat. Technol., 2001, v. 148, p. 206.
16. *Андреевский П. А., Калинин Г. В., Облезов А. Е., Штанский Д. В.* Докл. Академии наук, 2002, т. 384, № 1, с. 1.
17. *Rudee M. L., Howie A.* Philos. Mag., 1972, v. 25, p. 1001.
18. *Graczyk J. F., Chaudhari P.* Phys. Status Solidi B, 1973, v. 58, p. 163.
19. *Iijima S.* Nature (London), 1991, v. 354, p. 56.
20. *Chopra N. G., Luyken R. J., Cherrey K. e. a.* Science, 1995, v. 269, p. 966.
21. *Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G.* Nature (London), 1992, v. 360, p. 444.
22. *Ajayan P. M.* Chem. Rev., 1999, v. 99, p. 1787.
23. *Yu M. F., Lourie O., Dyer M. J. e. a.* Science, 2000, v. 287, p. 637.
24. *Zhang Y., Ichihashi T., Landree E. e. a.* Ibid., 1999, v. 285, p. 1719.
25. *Parilla P. A., Dillon A. C., Jones K. M. e. a.* Nature (London), 1999, v. 397, p. 114.
26. *Muhr H.-J., Krumeich F., Schynholzer U. P. e. a.* Adv. Mater., 2000, v. 12, p. 231.
27. *Golberg D., Bando Y., Bourgeois L. e. a.* Appl. Phys. Lett., 2000, v. 77, № 13, p. 1979.
28. *Golberg D., Bando Y.* Ibid., 2001, v. 79, p. 415.
29. *Golberg D., Bando Y., Kurashima K., Sato T.* Solid State Commun., 2000, v. 116, p. 1.
30. Practical Electron Microscopy and Its Application to Materials (Supervisor K. Maruyama, Editor-in-chief K. Nakai), Iron Steel Institute of Japan and Japan Institute of Metals, 2002.
31. *Thomas J., Weston N. E., O'Connor T. E.* J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 84, p. 4619.
32. *McKenzie D. R., Sainy W. G., Green D.* Mater. Sci. Forum, 1990, v. 54–55, p. 193.
33. *Medlin D. L., Friedman T. A., Mirkarimi P. B. e. a.* Phys. Rev. B: Condens Matter, 1994, v. 50, p. 7884.
34. *Shtansky D. V., Yamada-Takamura Y., Yoshida T., Ikuhara Y.* Sci. Technol. Adv. Mater., 2000, v. 1, p. 219.
35. *Melinon P., Keghelian P., Perez A. e. a.* Philos. Mag. A, 2000, v. 80, p. 143.
36. *Maurice J.-L., Briatico J., Carrey J. e. a.* Ibid., 1999, v. 79, p. 2921.
37. *Shtansky D. V., Levashov E. A., Sheveiko A. N., Moore J. J.* Metall. Mater. Trans. A, 1999, v. 30, p. 2439.
38. *Mollart T. P., Gibson P. N., Baker M. A.* J. Phys. D: Appl. Phys., 1997, v. 30, p. 1827.
39. *Heyraud J. J., Metois J. J., Bermond J. M.* Surf. Sci., 1999, v. 425, p. 48.
40. *Tanaka M., Takeguchi M., Furuya K.* Ibid., 1999, v. 433–435, p. 491.
41. *Terrones M., Terrones H., Banhart F. e. a.* Science, 2000, v. 288, p. 1226.
42. *Banhart F., Charlier J. C., Ajayan P. M.* Phys. Rev. Lett., 2000, v. 84, p. 686.
43. *Носкова Н. И., Волкова Е. Г.* Физ. мет. и металловед., 2001, т. 91, № 6, с. 100; т. 92, № 4, с. 107.
44. *Bernhard J. M., Buck K. R., Farmer M. A., Bowser S. S.* Nature, 2000, v. 403, p. 77.
45. *Balavoine F., Schultz P., Richard C. e. a.* Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1999, v. 38, p. 1912.
46. *Sleytr U. B., Messner P., Pum D., Sara M.* Ibid., 1999, v. 38, p. 1035.
47. *Ikuhara Y., Pirouz P.* Microscopy Res. and Techn., 1998, v. 40, p. 206.
48. *Phillpot S. R., Wolf D., Gleiter H.* Scr. Met. Mater., 1995, v. 33, p. 1245.
49. *Kebllinski P., Wolf D., Phillpot S. R., Gleiter H.* Philos. Mag. Lett., 1997, v. 76, p. 143.
50. *Kebllinski P., Phillpot S. R., Wolf D., Gleiter H.* Acta Mater., 1997, v. 45, p. 987.
51. *Kebllinski P., Wolf D., Phillpot S. R., Gleiter H.* Scr. Mater., 1999, v. 41, p. 631.
52. *Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H.* Phys. Lett., 1989, v. 135, p. 461.
53. *Veprék S., Reiprich S.* Thin Solid Films, 1996, v. 268, p. 64.
54. *Christiansen S., Albrecht M., Stunk H. P., Veprék S.* J. Vac. Sci. Technol., B, 1998, v. 16(1), p. 19.
55. *Штанский Д. В., Левашов Е. А., Швейко А. Н., Мур Дж. Дж.* Изв. вузов, Цветн. металлургия, 1999, № 3, с. 49.
56. *Ranganathan S., Divakar R., Ranganathan V. S.* Scr. Mater., 2001, v. 44, p. 1169.
57. *Wang H., Sharma A., Kvit A. e. a.* J. Mater. Res., 2001, v. 16, p. 2733.
58. *Gryaznov V. G., Polonsky I. A., Romanov A. E., Trusov L. I.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1991, v. 44, № 1, p. 39.
59. *Андреевский П. А., Калинин Г. В., Штанский Д. В.* Физ. тверд. тела, 2000, т. 42, № 4, с. 741.
60. *Alexandrov I. V., Valiev R. Z.* Philos. Mag. B, 1996, v. 73, № 6, p. 861.
61. *Tavares C. J., Rebouta L., Riviere J. P. e. a.* Thin Solid Films, 2001, v. 398–399, p. 397.
62. *Chen Y., Lee K. W., Chiou W. e. a.* Surf. Coat. Technol., 2001, v. 146–147, p. 209.
63. *Shtansky D. V., Ikuhara Y., Kulinich S. A. e. a.* J. Mater. Res., 2001, v. 16, № 8, p. 2271.
64. *Langford R. M., Peiford-Long A. K.* J. Vac. Sci. Technol., A, 2001, v. 19(5), p. 2186.
65. *Lee S. Y., Feigelson R. S.* J. Crystal Growth, 1998, v. 186, p. 594.
66. *Lee G. H., Yoshimoto M., Koinuma H.* Appl. Surf. Sci., 1998, v. 127–129, p. 393–397.
67. *Venables J. A., Spiller G. D. T., Hanbucken M.* Rep. Progr. Phys., 1984, v. 47(4), p. 399.
68. *Robins J. L.* Appl. Surf. Sci., 1988, v. 33–34, p. 379.
69. *Veignant F., Gandais M., Aubert P., Garry G.* Thin Solid Films, 1998, v. 336, p. 163.
70. *Veignant F., Gandais M., Aubert P., Garry G. J.* J. Cryst. Growth, 1999, v. 196, p. 141–150.
71. *Zhou W., Thomas J. M.* Curr. Opin. Solid State Sci., 2001, v. 5, p. 75.
72. *Park K. S., Lee D. Y., Kim K. J., Moon D. W.* J. Vac. Sci. Technol., 1997, v. 15, p. 1041.
73. *Ilias S., Stambouli V., Bouchier D.* Appl. Surf. Sci., 1999, v. 152, p. 70.
74. *Widmayer P., Boyen H.-G., Ziemann P. e. a.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1999, v. 59, p. 5233.
75. *Bell W. L.* J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 1676.
76. *Cowley J. M.* Ultramicroscopy, 1992, v. 41, p. 335.
77. *Yagi K., Ogawa S., Tanishiro Y.* In: Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces, Eds. P. K. Larsen, P. J. Dobson, N.Y.: Plenum Press, 1987, p. 285.