

ЭЛЕКТРОНОГРАММЫ ОТ НАНОПЛЕНОК МОНОКРИСТАЛЛОВ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ, ВРАЩАЮЩИХСЯ ВОКРУГ СЛУЧАЙНЫХ ОСЕЙ

М.Г.КЯЗУМОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана,
AZ1143, г.Баку, пр.Г.Джавида,33
elmira@physics.ab.az, el_max63@yahoo.com*

Установлено, что при вращении монокристаллической нанопленки гексагональной сингонии вокруг любых осей, в интервале углов $(-\varphi, \varphi)$, на электронограммах наблюдаются узловые кривые (гиперболы и др.), вершины которых могло не соответствовать к рефлексам $hk0$. На каждой кривой измеряя минимальное расстояние от центра электронограмм можно установить $R_{hk0}(h,k=\text{const.})$. Зная R_{hk0} и R_{hkl} , можно по теореме Пифагора легко определить все параметры кристаллической решетки. $R_{hk0}(h,k=\text{const.})$ является общим катетом треугольников, соответствующим в масштабе $1/L\lambda$ отдельному узловому ряду hk в обратной решетке(ОР), а расстояния $R_{hk} / L\lambda$ ($h,k=\text{const.}$, l -меняется) – гипотенузами этих треугольников. Представлены схемы вращения и регистрации гексагональной ОР на Плоскости Эвальда. Получены и расшифрованы электронограммы трехпакетного ромбэдрического (3R) политапа CdInGaS_4 , искривленного вокруг оси a^* обратной решетки.

Ключевые слова: дифракция электронов, методы вращения, структура неорганических соединений.

PACS: 61.05.-a, 61.14.-x, 61.66.Fn.

ВВЕДЕНИЕ

Еще в тридцатые годы 20-го столетия ученые исследователи начали получать монокристаллические пленки от слоистых кристаллов, имеющих нанотолщины и электронно-дифракционными методами проводить их фазовый анализ. В основном это были кристаллы, известные по своей структуре[1]. На основе полученных ими электронограмм можно было сделать вывод, что полученные ими пленки были искривленными и эти искривления были вокруг случайных осей и не всегда оси искривления ровно лежали на подложке гониометра микроскопа. Электронограммы были похожи на электронограммы, полученные от монокристаллических нанопленок, вращающихся вокруг случайных осей кристаллов, но в данном случае эти вращения были естественными.

Исследователи хотели объяснить такие вращения и провели ряд трудоемких теоретических работ по сложным вращениям, но не достигли желаемого конкретного результата. Поэтому электронограммы, полученные от монокристаллических пленок известных кристаллов, расшифровывали формулами, используемыми для поликристаллов. Были вложены большие труды, но полученные результаты были не точными[1].

Развитие нанотехнологии актуализировало разработку новых методов вращения и изучения наночастиц или нанопленок как искусственными закономерными вращениями, так и естественными вращениями, т.е. искривленными вокруг случайных осей.

Расстояния обратной решетки(ОР), проходящие через его центр, регистрируются на Плоскости Эвальда (ПЭ) своими истинными длинами, а расстояния, не проходящие через центр ОР, регистрируются на ПЭ измененными длинами, т.е. длинами различных проекций. Самое короткое

расстояние $B_{hk} / L\lambda$ ($h,k=\text{const.}$), соединяющее центр ОР с точкой отдельного узлового ряда $hk(h,k=\text{const.}$, l -меняется) (в зависимости от симметрии ОР эта точка может не совпадать с его узлом), является общим катетом треугольников. Другие неизменные расстояния, соединяющие центры ОР с узлами этого узлового ряда, являются гипотенузами треугольников $R_{hkl} / L\lambda$ ($h,k=\text{const.}$, l -меняется). Для определения других катетов $D_{hk} / L\lambda$ ($h,k=\text{const.}$, l -меняется) этих треугольников т.е. определения истинных значений измененных расстояний, применяется теорема Пифагора[2]. Где, B_{hk} и $R_{hkl}(h,k=\text{const.}$, l -меняется) – расстояния на электронограмме, а $L\lambda$ – константы электронографа. Во всех случаях ПЭ и плоскость съемки параллельны друг другу.

ВРАЩЕНИЕ ВОКРУГ ОСЕЙ, ЛЕЖАЩИХ В ПЛОСКОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИИ

В гексагональных решетках (0001) плоскости прямой решетки и $hk0$ плоскости ОР совпадают. В плоскости пленки (ПП) находятся a и a^* параметры, соответственно, прямой и обратной решеток.

Самым близким расстоянием до каждого узлового ряда $hk(h,k=\text{const.}$, l -меняется) в ОР в данном случае является расстояние $R_{hk0}/L\lambda$ ($h,k=\text{const.}$). В каждом узловом ряду расстояние $R_{hk0}/L\lambda$ является одним общим катетом треугольников, построенных на основе этого же катета. Гипотенузами этих треугольников являются расстояния $R_{hk} / L\lambda$ ($h,k=\text{const.}$, l -меняется). Другие катеты треугольников, относящиеся к данным узловым рядам ОР определяются по формуле(рис.1) [2]: $D_{hk} / L\lambda = (R_{hk}^2 - R_{hk0}^2)^{1/2} / L\lambda$

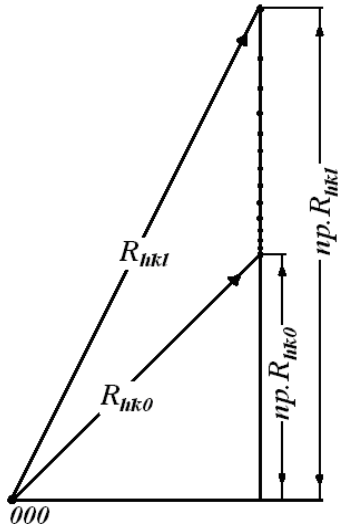


Рис. 1. Схема получения электронограмм вращения.

При вращении МП вокруг оси a прямой решетки узлы ОР регистрируются на ПЭ по слоевым линиям. При структурных исследованиях вращение вокруг оси a^* ОР ничем не хуже вращения вокруг оси a [3].

На электронограммах выходят расстояния ОР в масштабе $L\lambda$. Для кристаллов, имеющих гексагональные решетки, параметр a определяется по формуле $a = (4/3)^{1/2} L\lambda h / R_{h00}$ (1), а расшифровка (индексировка) остальных рефлексов и определение параметра c проводится по формуле Пифагора:

$$D_{hk} L = (R_{hkl}^2 - R_{hk0}^2)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\Delta D = c^* L\lambda = (D_{hkl} - D_{hk(l-1)}), \quad (3)$$

$$d_{001} = c = 1/c^* = L\lambda / \Delta D. \quad (4)$$

Недостатками таких вращений является то, что при $a \ll c$ в узловых рядах hk ($h, k = \text{const.}, l$ -меняется) рефлексы с малыми значениями l налагаются друг на друга и чем больше расстояние узловых рядов hk от оси вращения, тем больше налагающихся рефлексов. Как исправить эти недостатки?

Поворачивая пленку вокруг оси перпендикулярной к плоскости пленки (ПП), можно приблизить исследуемый узловой ряд hk к оси вращения до такого расстояния, которое позволило бы при вращении получить отдельные рефлексы.

Преимуществом таких электронограмм является то, что рефлексы легко расшифровываются (индицируются) и в каждом узловом ряду hk явно видны общий катет R_{hk0} и гипотенузы треугольников R_{hkl} , относящиеся к отдельному узловому ряду hk .

ВРАЩЕНИЕ ВОКРУГ ОСЕЙ, НЕ ЛЕЖАЩИХСЯ В ПЛОСКОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИИ

1. Электроны падают наклонно к плоскости пленки и к оси вращения.

В работах [4,5] раскрывается суть двух электронно-дифракционных методов, т.е. вращение

вокруг осей, перпендикулярных, соответственно, плоскости слоистой монокристаллической пленки (в первом методе) или к плоскости $hk0$ (во втором методе, для косоугольных решеток) обратной решетки, которые заранее (до экспозиции дифракции) наклонены на угол $\varphi < 80^\circ$ от перпендикулярного положения к падающему электронному лучу. Приведены схемы получения электронограмм, формулы их расшифровки, а также получены дифракционные данные от многих образцов, изучены их фазовый состав и кристаллические структуры.

2. Электроны падают перпендикулярно к оси вращения.

Допустим до начала вращения МП наклонена от перпендикулярного положения к направлению электронного луча на угол θ вокруг оси, лежащей в ПП. При вращении МП вокруг оси, перпендикулярной направлению электронного луча и к оси наклона, узловые ряды hk ($h, k = \text{const.}, l$ -меняется) рисуют гиперboloиды, которые оставляют свои следы на ПЭ в виде гипербол. В начале вращения узлы $hk0$ не находились на ПЭ и поэтому вершины гипербол не соответствуют рефлексам $hk0$. Вершины гипербол могут и не соответствовать никакому узлу (рис.2). Это и не имеет особого значения. На каждом узловом ряду hk важно установить минимальные расстояния от центра электронограмм, которым в случае гексагональных решеток соответствуют R_{hk0} ($h, k = \text{const.}$), являющиеся в масштабе $1/L\lambda$ общим катетом треугольников данного узлового ряда ОР. Измеряя расстояния R_{hkl} , являющиеся в масштабе $1/L\lambda$ гипотенузами треугольников, по указанным выше формулам легко определить все параметры кристаллической решетки.

ЕСТЕСТВЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ (ИСКРИВЛЕНИЕ) ВОКРУГ СЛУЧАЙНЫХ ОСЕЙ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКИ

На рис. 3а показана электронограмма от искривленных нанопленок CdInGaS_4 . При наклонном (угол θ) падении электронного луча к оси вращения узловые ряды hk ($h, k = \text{const.}, k \neq 0, l$ -меняется) рисуют гиперboloиды, которые на ПЭ оставляют следы в виде гипербол. При увеличении угла θ гиперболы расширяются. На рис. 3а видны только одни части (правые) узких гипербол. Выявление только одних частей гипербол связано с тем, что только одна часть, приклеенной на плоскости кристаллодержателя пленок оторвана от плоскости и искривлена, а узость гипербол указывает на то, что угол θ между осью c и направлением электронного луча очень мал. Ось искривления является ось a^* обратной решетки (рис. 3с). При таких искривлениях узлы $hk0$ могли и не наблюдаться на электронограммах. На рис.5а узлы $hk0$ наблюдаются только на перпендикуляре к оси наклона, проходящей через центр ОР. Измеряя $R_{\bar{1}20}$ и $R_{\bar{1}2l}$, легко определить параметры кристаллической решетки: $a = 3,868 \text{ \AA}$, $c = 37,021 \text{ \AA}$ и пр. гр. $R3m$, где, $R_{\bar{1}20} = \sqrt{3} R_{100}$.

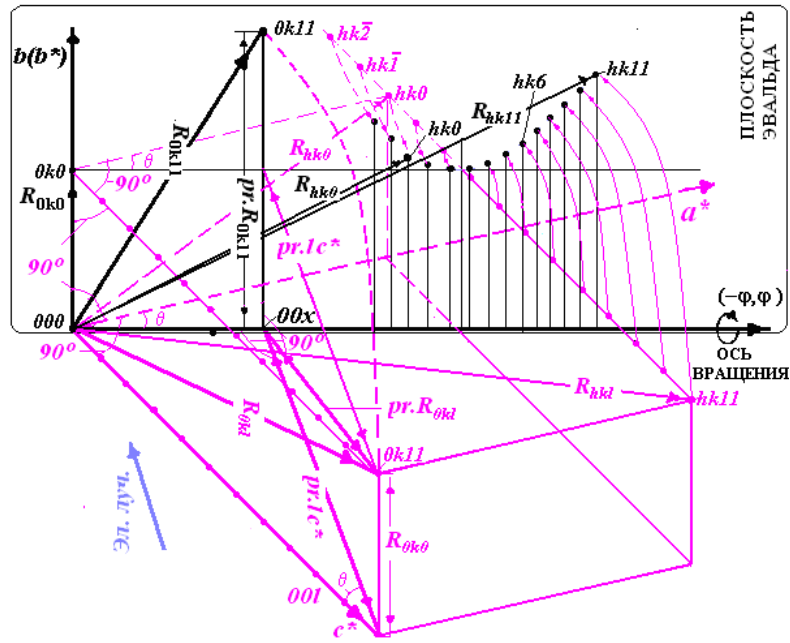


Рис.2. Схема вращения и регистрация на ПЭ гексагональной ОР. Для простоты, на рисунке пропущены умножения каждого R и пр.R на $1/L\lambda$.

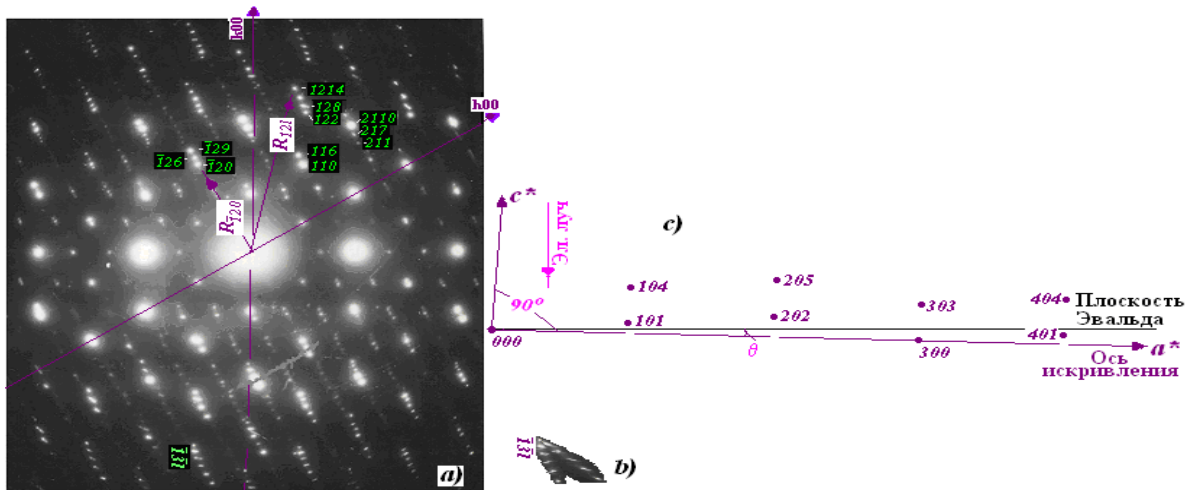


Рис.3. а) Электронограмма от искривленной вокруг оси a^* обратной решетки $CdInGaS_4$, б) $\bar{1}\bar{3}l$ гипербола, соответствующая вращению на угол $(-\varphi, \varphi)$, в). Положения узлов ОР, ось искривления и Плоскости Эвальда (ПЭ). ПЭ перпендикулярно расположено к плоскости рисунки. Ось искривления отклонена от ПЭ на угол θ , т.е. ось a^* обратной решетки отклонено от плоскости рисунка на угол θ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В общем случае при вращении МП гексагонального кристалла вокруг любых осей, в интервале углов $(-\varphi, \varphi)$, получаются узловые кривые, вершины которых не соответствуют к рефлексам $hk0$. На рис.3а видны только одни части (правые) узких гипербол(например, $\bar{1}\bar{3}l$ гипербола), соответствующих вращению на угол φ , а при вращении на угол $(-\varphi, \varphi)$ должны получиться и другие (левые) части гипербол (например, $\bar{1}\bar{3}l$

гипербола на рис.3б). На каждой кривой, измеряя минимальное расстояние от центра электронограмм, т. е. $R_{hk0}(h,k=const.)$, можно установить рефлекс $hk0$ ($h,k=const.$). $R_{hk0}(h,k=const.)$ является общим катетом треугольников, соответствующим в масштабе $1/L\lambda$ отдельному узловому ряду hk в ОР, а расстояния $R_{hk l} / L\lambda$ ($h,k=const., l$ -меняется) – гипотенузами этих треугольников. Зная R_{hk0} и R_{hkl} , можно легко определить все параметры кристаллической решетки. Поэтому, электронограммы, приведенные в работе [1] можно было легко расшифровать.

- [1] *G. Finch, H. Wilman.* The diffraction of electrons by molybdenite. Trans. Faraday Soc. **32**(1936)1539-1556
- [2] *М.Г. Кязумов.* Новые схемы получения электронограмм гексагональных и моноклинных кристаллов. Кристаллография, **59** (2014) 549-555
- [3] *Б.Б. Звягин.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. –М.: Наука, 1964, - 312 с.
- [4] *Б.Б. Звягин, А.П. Жухлистов, М.Г.Кязумов, А.М. Фоминенков.* Электронограммы вращения монокристалла. Кристаллография, **35**, №3 (1990) 602-609
- [5] *М.Г. Кязумов.* Метод получения слоевых линии на электронограммах от косоугольных решеток и схема их расшифровки. Докл. НАН Азербайджана, т.LV, № 1–2. (1999)110-116