07,08,09

# Просвечивающая электронная микроскопия процесса кристаллизации пленок аморфного оксида железа

© А.М. Мурзакаев

Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: amurzak@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 20 мая 2025 г.
Принята к публикации 27 мая 2025 г.

Исследован механизма роста трансротационных кристаллов в аморфных тонких пленках оксида железа. Рост кристаллов и структура кристаллизованных областей в аморфных тонких пленках $Fe_2O_3$ изучены *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе. Структурные изменения были выявлены методами электронографии (дифракции электронов выбранной области). Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения выявили вакансии кислорода в образцах $Fe_2O_3$. Установлено, что они размещаются путем формирования плоскостей кристаллографического сдвига. Обработка и анализ изображений просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения выявили большое количество дислокаций и дисклинаций. Все типы выявленных с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения дефектов кристаллической решетки, и особенно дислокации с дисклинациями, могут способствовать образованию (возникновению) трансротационной кристаллической решетки.

**Ключевые слова:** Аморфные пленки, трансротационный кристалл, ПЭМВР, кристаллографический сдвиг, дефекты упаковки, дислокация, дисклинация.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60753.91-25

## 1. Введение

В последние десятилетия наблюдается рост исследований наноматериалов на основе оксида железа. В системах записи и хранения информации кристаллизация аморфных пленок оксида железа представляет интерес с практической и с научной точки зрения. При воздействии на тонкую аморфную пленку оксида железа любым способом (лазер, пучок электронов, нагрев) могут образоваться трансротационные кристаллы. Первоначально они были обнаружены при росте кристаллов в аморфных пленках халькогенидов (Se, Se-Te, Cu-Te) [1] в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) с использованием отжига *in situ*. Согласно данным работы [2], наличие многочисленных изгибных контуров в случае кристаллизующихся тонких пленок $Fe_2O_3$ указывает на внутренний изгиб кристаллической решетки, называемый трансротационным. Никаких особых особенностей не наблюдали ни в картинах просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), ни в центре трансротационных кристаллических зародышей, где начинается необычное явление, ни на фронте кристаллизации на периферии растущего кристалла. Ни спектры энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), ни спектры характеристических потерь энергии электронами (EELS) не показали никакой разницы в составе, которая могла бы быть связана с необычным вращением ориентации решетки. Ни включений аморфного материала, ни дислокаций не наблюдалось внутри трансротационных кристаллических областей. Регулярный постоянный внутренний изгиб решетки проявляется как не меняющаяся картина электронографии (дифракции электронов выбранной области — ДЭВО) при наклоне образцов в ПЭМ. В работе [3] методом атомно-силовой микроскопии было продемонстрировано, что наблюдаемые кристаллиты $\alpha$-$Fe_2O_3$ практически плоские: изгиб кристалла в целом не наблюдается. Систематического возмущения в центральной области на общем рельефе также не наблюдается. Аморфная пленка, окружающая кристалл, существенно искривлена крупными складками с разбросом по высоте (от складки к складке) до 500 nm, которые радиально расходятся от кристалла. Такая картина, вероятно, связана с напряжением и (или) перераспределением материала в аморфной матрице в процессе зарождения и роста кристалла $\alpha$-$Fe_2O_3$. Внутренний изгиб решетки нельзя отнести к особенностям химической связи, так как он был обнаружен для веществ различной химической природы [3–16]. Особая структура трансротационных кристаллов была выявлена и подробно изучена ранее, но до сих пор нет надлежащего объяснения того, как эта структура появляется и существует. В работе [17] представлено объяснение, основанное на увеличении плотности, которое происходит при аморфно-кристаллическом фазовом превращении. Для тонкой пленки увеличение плотности происходит, в частности, перпендикулярно свободной поверхности, так как только в этом направлении изменение формы является неограниченным. Итак, существует тенденция к изгибу кристаллических плоскостей, но дополнительным требованием является то, что

материал должен быть чувствительным к изгибающему воздействию. Это также связано с энергетической устойчивостью внутренне изогнутой структуры.

Целью данной статьи является объяснение образования трансротационных кристаллитов в тонких пленках $Fe_2O_3$ и изучение структурных и фазовых изменений при сравнительно длительном воздействии электронов. В данной работе в ПЭМ *in situ* было получено трансротационные кристаллиты. Для выяснения механизма образования трансротационных кристаллов был проведен детальный анализ картин ДЭВО и ПЭМВР, полученных в ходе *in situ* кристаллизации аморфных пленок. Также было изучено восстановление оксида железа при длительном воздействии пучка электронов.

## 2. Материалы и экспериментальные методы

### 2.1. Изготовление тонких пленок

Аморфные пленки оксида железа были получены термическим окислением пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ на свежесколотых (на воздухе) монокристаллах NaCl в качестве подложки. Исследуемые пленки отделялись от подложки в дистиллированной воде и помещались на медные сетки для электронной микроскопии.

### 2.2. Кристаллизация электронным пучком

Кристаллизация инициировалась воздействием сфокусированного электронного пучка внутри используемого ПЭМ. Это позволило проследить фазовое превращение *in situ*. Электронное облучение аморфных пленок проводилось фокусировкой электронного пучка в круглые области диаметром от 20 до 200 nm в зависимости от размера исследуемой наноструктуры. Интенсивность пучка поддерживалась постоянной за счет варьирования времени облучения и дозы электронов в зависимости от областей, освещаемых пучком. Эффекты, вызванные экспозицией электронного пучка, контролировались путем записи ПЭМ изображений при разном времени облучения. Для предотвращения дальнейшего роста кристаллов исследования их структуры проводились при минимально возможной интенсивности пучка.

### 2.3. Структурные исследования

Анализ ПЭМ проводился с использованием JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 kV. Коэффициент сферической аберрации $C_s$ составляет 0.5 mm. Пространственное разрешение этого прибора составляет 0.14 nm по линиям и 0.19 nm по точкам. Калибровка увеличения ПЭМВР и определение постоянной прибора для измерений дифракции электронов проводились с использованием золотой фольги. Погрешность измерения межплоскостных расстояний $\pm 0.01$ nm. Эффекты, вызванные экспозицией электронного пучка, контролировались путем записи изображений ПЭМ при различном времени облучения. Последовательные изменения структуры образцов изучались с помощью анализа изображений ДЭВО и ПЭМВР. Обработка и анализ изображений ПЭМВР проводились с использованием программного обеспечения Gatan Digital Micrograph (DM) версии 3.9.3, которое позволяло калибровать изображения, накладывать маски и фильтры, выполнять быстрые преобразования Фурье (БПФ) как всего изображения, так и его выбранных областей, проводить измерения. Величины межплоскостных расстояний для определения фазового состава брались из базы данных порошковой дифракции (PDF files). Тонкие пленки были однородными на подложках. Проводился анализ химического состава методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и результаты показали, что пленки содержали стехиометрический состав. Пленки имели равномерный аморфный контраст без каких-либо признаков даже мелких частиц или решеточных полос, что позволяет предположить, что все образцы были полностью аморфными до воздействия сфокусированного электронного пучка.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Особенности структуры кристаллов

#### 3.1.1. ПЭМ и ДЭВО наблюдения

Участки аморфной пленки, облученные электронами, кристаллизуются после определенного латентного периода времени. Кристаллизация начинается с образования кристаллического зародыша. Время образования кристаллитов составляет от 1 до 10 min для промежуточных интенсивностей и зависит от толщины пленки. В более тонких пленках кристаллизация происходит быстрее. На рис. 1 показана характерная ПЭМ картина кристаллизованной области исследуемого образца $Fe_2O_3$. На вставке *1* показана электронограмма, демонстрирующая диффузную картину дифракции электронов, полученную в начальный момент воздействия электронного пучка, что свидетельствует об изначально аморфном характере образца. Вставка *2* представляет собой картину ДЭВО, полученную в центральной области кристалла, показывающая четко выраженные дифракционные пятна, указывающая на монокристаллическую природу кристалла. При наклоне образцов в режиме ДЭВО расположение дифракционных пятен не изменялось. Используя держатель образцов с двойным наклоном, было также продемонстрировано, что эта кривизна присутствует для любой оси наклона в плоскости пленки. Таким образом, наблюдаемое образование роста представляет собой кристалл, который непрерывно изогнут. Контуры изгиба являются внутренним свойством кристалла, а не артефактом подготовки образца, таким как изгиб самой пленки [2]. Такие объекты образуются в тонких

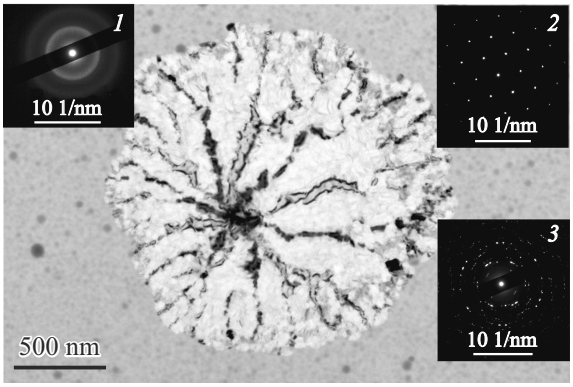



**Рис. 1.** ПЭМ картина кристаллизованной области *in situ* $Fe_2O_3$ в аморфной пленке. (Описание вставок дано в тексте).

($< 100$ nm) аморфных пленках и, таким образом, являются плоскими. Расшифровка картин ДЭВО дала следующий результат: кристалл имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру — гематит $\alpha$-$Fe_2O_3$ (JCPDS PDF 01-088-2359, далее в тексте будем указывать только девятизначный номер из базы данных).

### 3.1.2. ПЭМВР наблюдения

На рис. 2 представлено ПЭМВР изображение центральной области трансротационного кристалла $Fe_2O_3$. На первый взгляд, согласно ДЭВО (вставка *2* на рис. 1) в центре трансротационного кристалла (где он возник) он совершенен. Интерпретация ярких и широких точек БПФ (вставка a на рис. 2) дала значение межплоскостных расстояний 0.255 nm (01-088-2359). Однако анализ картин ПЭМВР при измерении межплоскостных расстояний (по профилю интенсивности, место измерения указано на вставке *b*, рис. 2) показывает, что имеются изменения межплоскостных расстояний. Оказалось, что межплоскостные расстояния, определенные по профилю интенсивности (рис. 3), не совпадают со значением межплоскостного расстояния, определенным по точкам БПФ. Расстояние между первым и вторым слоями $d_1 = 0.245$ nm. Расстояние между вторым и третьим слоями $d_2 = 0.267$ nm. Расстояния между третьим и четвертым, четвертым и пятым слоями повторяются как от первого к третьему слою. Далее расстояния $d_1$ и $d_2$ между слоями изменяются случайным образом. Первые десять слоев имеют толщину 2.581 nm. Среднее межплоскостное расстояние составляет 2.581 nm/10 = 0.2581 nm. Среднее межплоскостное расстояние для 20 слоев составляет 5.173 nm/20 = 0.25865 nm, а для 30 слоев — 7.697 nm/30 = 0.2565 nm. Получается, что даже центральная часть пленки имеет дефектную структуру. Из базы данных оксида железа следует, что межплоскостное расстояние $d_2 = 0.267$ nm соответствует ромбоэдрической структуре $Fe_2O_3$ (01-084-0311), а межплоскостное расстояние $d_1 = 0.245$ nm в пределах погрешности определения может соответствовать ромбоэдрической структуре FeO (01-073-2145).

Наложение масок на БПФ (маскирование Фурье) может удалить нежелательный шум и усилить периодические элементы изображения ПЭМВР. Использовались два типа обработки изображений ПЭМВР: кольцевая фильтрация и полярная фильтрация. Первый из них выбирает частоты в пространстве Фурье вокруг пятен дифракции первого порядка изображения и устраняет большую часть возмущений. Такая обработка не смещает положения экстремума на изображении. Второй локализует два симметричных пятна дифракции в пространстве Фурье для получения изображения одного семейства плоскостей. Такая обработка не сохраняет точно положения экстремума в структурах ядра дефекта, но ее преимущество заключается в том, что она четко показывает наличие дислокации или плоскостного дефекта.

Пары диаметрально противоположных точек (1 и 2, 3 и 4, 5 и 6) были выбраны из БПФ на вставке *a* рис. 2 и на основе этих точек были реконструированы изображения структуры с использованием обратного быстрого преобразования Фурье (ОБПФ). Детальная реконструкция изображения показала, что только на

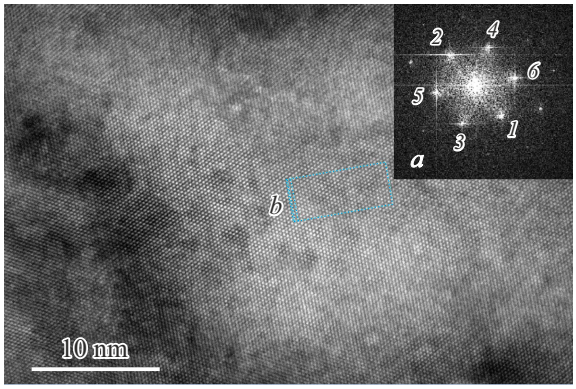



**Рис. 2.** ПЭМВР изображение центральной области трансротационного кристаллита $Fe_2O_3$. Вставки: *a* — соответствующее БПФ, *b* — участок, выделенный прямоугольником — место измерения межплоскостных расстояний по профилю интенсивности.

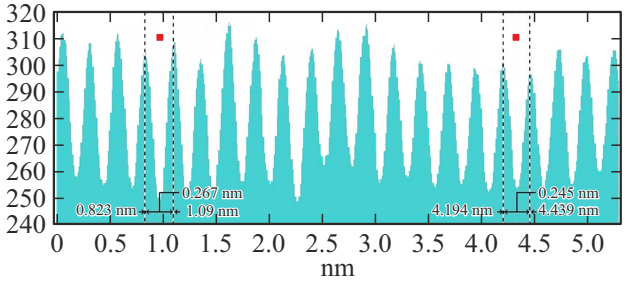



**Рис. 3.** Профиль интенсивности с межплоскостными расстояниями выделенного прямоугольником участка *b* на рис. 2.

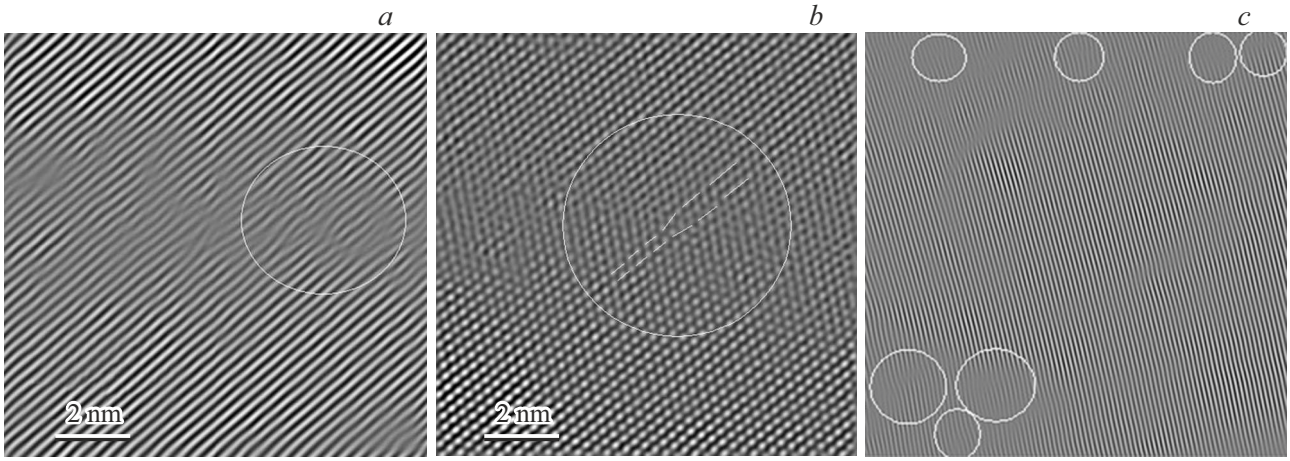



**Рис. 4.** Картины дислокаций, полученные после полярной фильтрации ($a$ и $c$) и кольцевой фильтрации ($b$) на трансротационных кристаллах оксида железа.

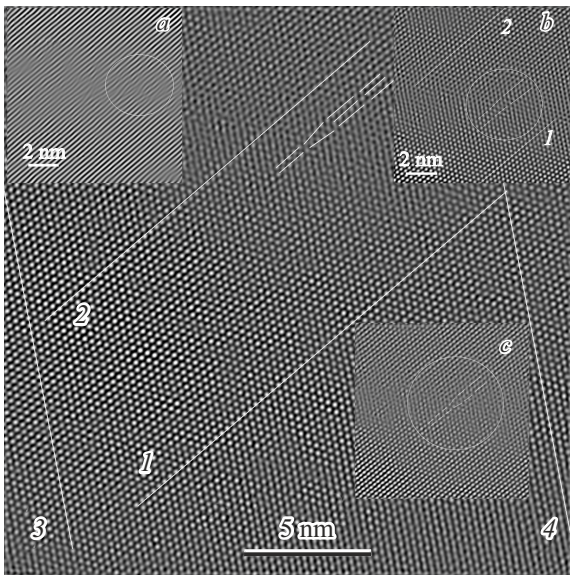



**Рис. 5.** Картина трансротационного кристалла $Fe_2O_3$ демонстрирующая поворот кристаллической решетки из-за дисклинации.

основе точек 1 и 2 кристаллическая структура искажена (рис. 4, $a$). Окружность указывает положение ядра дислокации. Изображение с ОБПФ, реконструированное из изображения БПФ с кольцевой фильтрацией представлено на рис. 4, $b$. На этом изображении ПЭМВР четко видна дислокация единичной мощности. Применение масок и фильтров на других ПЭМВР картинах позволило идентифицировать большое количество дислокаций. На более тонких пленках количество (плотность) дислокаций больше по сравнению с более толстыми пленками (рис. 4, $c$).

С применением программы DM были измерены углы наклона плоскостей кристаллической решетки. На рис. 5 около дислокации (0° — низ картины слева направо) показали следующие результаты: линия *1* наклонена на угол $\varphi_1 = 40.10°$, а линия *1* наклонена на угол $\varphi_2 = 40.75°$, $\Delta\varphi = 0.65°$. Кристаллическая решетка в верхней части относительно нижней части повернута на $\Delta\varphi = 0.65°$ из-за дисклинации. Плоскости *3* и *4* имеют следующие величины углов: $\varphi_3 = -79.18°$, $\varphi_4 = -79.19°$, $\Delta\varphi = 0.01°$. В пределах погрешности измерений плоскости *3* и *4* можно считать параллельными.

### 3.2. Особенности структуры поликристаллов

#### 3.2.1. ПЭМ и ДЭВО наблюдения

При дальнейшем радиальном росте трансротационного кристалла до нескольких микрон картина ДЭВО (с точками (пятнами)) трансформируется в картину с дифракционными кольцами (с текстурой или без нее), характерной для поликристаллической пленки (вставка *3* на рис. 1 и вставка *2* на рис. 6). Эти электронограммы от поликристаллических об-

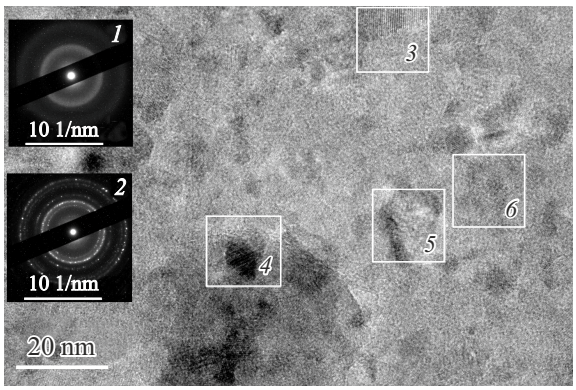



**Рис. 6.** Кристаллизованные *in situ* поликристаллы в пленке аморфного оксида железа.

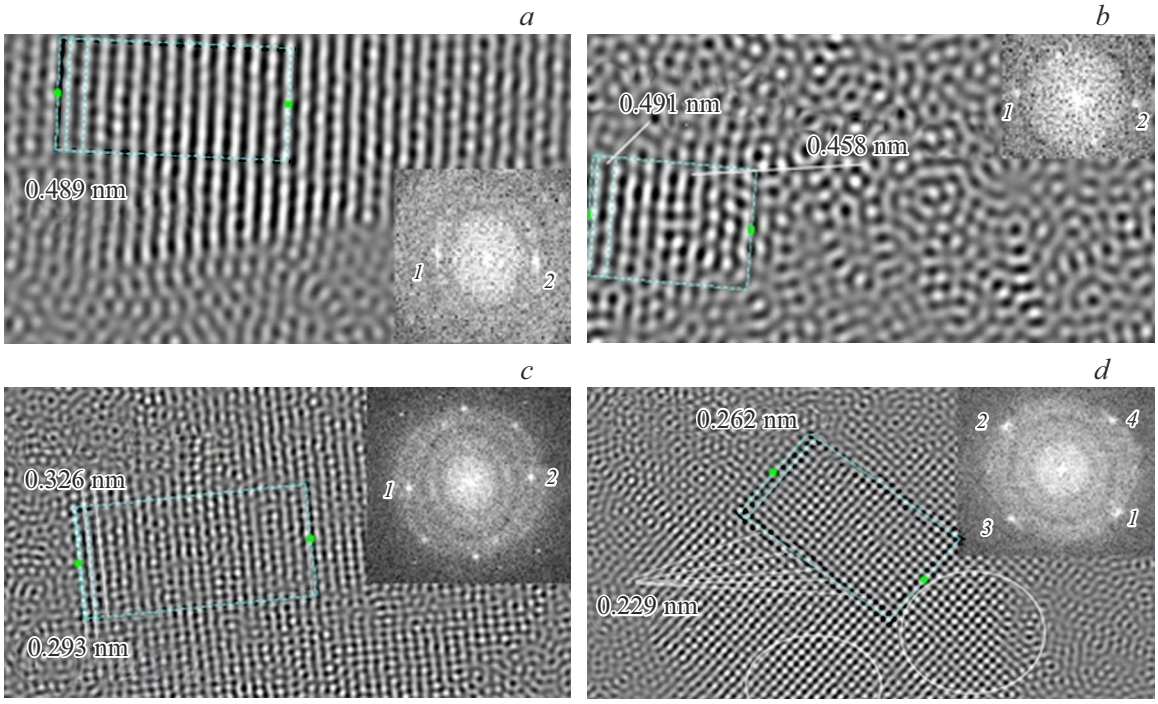



**Рис. 7.** ПЭМВР-изображения выделенных областей 3 (*a*), 4 (*b*), 5 (*c*) и 6 (*d*) на рис. 6.

ластей соответствуют ромбоэдрической структуре $\alpha$-$Fe_2O_3$ (01-088-2359), кубической структуре маггемита-C $Fe_2O_3$ (00-039-1346), орторомбической структуре магнетита $Fe_3O_4$ (01-076-0958) и ГЦК структуре FeO (01-089-0687). Диаметры пятен и ширина окружностей в картине ДЭВО увеличены. Средний размер кристаллитов составляет около 5 nm после 12 min воздействия и незначительно увеличивается примерно до 7 nm после 20 min воздействия. В целом размеры этих кристаллитов находятся в диапазоне от 3 до 20 nm. При дальнейшем облучении электронным пучком размеры частиц существенно не увеличиваются.

### 3.2.2. ПЭМВР наблюдения

Определение фазового состава возможно из анализа изображений ПЭМВР отдельных нанокристаллов. Были проведены детальные исследования структуры и фазового состава большого количества наночастиц, образовавшиеся после кристаллизации при длительном воздействии электронного облучения. На основе исходной картины ПЭМВР или выделенного участка картины получаем картину быстрого преобразование Фурье (БПФ), которая эквивалентна картине дифракции электронов всего изображения или выбранной области. Затем выполняется анализ картины БПФ и определяются межплоскостные расстояния. На рис. 7, *a* представлено увеличенное изображение выделенной области 3 из рис. 6. Межплоскостное расстояние, определенное из точек 1 и 2 БПФ (вставка рис. 7, *a*), составляет 0.485 nm и такое расстояние может соответствовать ГЦК структуре $Fe_3O_4$ (01-074-1909). Межплоскостное расстояние, определенное по профилю интенсивности составляет 0.489 nm, в пределах погрешности экспериментального определения ($\pm 0.01$ nm) совпадает со значением межплоскостного расстояния, определенным по точкам БПФ 1 и 2.

На рис. 7, *b* представлено увеличенное изображение выделенной области 4 рис. 6. Межплоскостное расстояние, полученное из точек 1 и 2 БПФ (на вставке рис. 7, *b*), составляет 0.48 nm и похож данным из рис. 7, *a*. Однако, межплоскостные расстояния, определенные по профилю интенсивности, не совпадают со значением межплоскостного расстояния, определенным из точек 1 и 2 БПФ. Расстояние между первым и вторым слоями $d_1 = 0.491$ нм. Это значение межплоскостного расстояния может соответствовать структуре магнетита $Fe_3O_4$ (01-089-0951). Расстояние между вторым и третьим слоями $d_2 = 0.458$ nm. Это значение межплоскостного расстояния может соответствовать структуре магнетита $Fe_3O_4$ (01-089-0951). Далее расстояния $d_1$ и $d_2$ между слоями меняются случайным образом. В общей сложности восемь слоев имеют толщину 3.834 nm. Среднее межплоскостное расстояние для 8 слоев составляет $3.834/8 = 0.47925$ nm, в пределах погрешности экспериментального определения ($\pm 0.01$ nm) совпадает со значением межплоскостного расстояния, определенным по точкам 1 и 2 БПФ.

На рис. 7, *c* представлено увеличенное изображение выделенной области 5 рис. 6. Межплоскостное расстояние, полученное из точек 1 и 2 БПФ (на вставке рис. 7, *c*), составляет 0.30 nm. Это значение межплоскостного расстояния может соответствовать ортором-

бической структуре $Fe_2O_3$ (00-047-1409), орторомбической структуре $Fe_3O_4$ (01-076-0955, -0957, -0958), ГЦК структуре $Fe_3O_4$ (01-089-0951). Межплоскостные расстояния, определенные по профилю интенсивности, не совпадают со значением межплоскостного расстояния, определенным по точкам 1 и 2 БПФ. Расстояние между первым и вторым слоями $d_1 = 0.293$ nm. Это значение межплоскостного расстояния может соответствовать орторомбической структуре $Fe_2O_3$ (00-047-1409), орторомбической структуре $Fe_3O_4$ (01-076-0955, -0957, -0958), ГЦК структуре $Fe_3O_4$ (01-089-0951). Расстояние между вторым и третьим слоями $d_2 = 0.326$ nm. Это значение межплоскостного расстояния может соответствовать орторомбической структуре $Fe_3O_4$ (01-076-0955, -0957, -0958). Далее расстояния $d_1$ и $d_2$ между слоями меняются случайным образом. Суммарно первые десять слоев имеют толщину 3.032 nm. Среднее межплоскостное расстояние для 10 слоев составляет $3.032/10 = 0.3032$ nm, а для 20 слоев — $6.031\,\text{nm}/20 = 0.301$ nm.

На рис. 7, *d* представлено увеличенное изображение выделенной области 6 рис. 6. Межплоскостное расстояние, полученное из картины БПФ (точки 1–4), составляет 0.25 nm. Это значение межплоскостного расстояния может соответствовать $\alpha$-$Fe_2O_3$ (01-084-0311), $\gamma$-$Fe_2O_3$ (00-013-0458), $\beta$-$Fe_2O_3$ (01-076-1821), ГЦК структуре $Fe_3O_4$ (01-075-0449, 01-079-0418). Межплоскостные расстояния, определенные по профилю интенсивности, не совпадают со значением межплоскостного расстояния, определенным по точкам БПФ. Расстояние (от верхнего левого края кристалла) между первым и вторым (также 2–3, 3–4, 4–5) слоями $d_1 = 0.262$ nm. Это значение межплоскостного расстояния может соответствовать $\gamma$-$Fe_2O_3$ (00-013-0458), $\beta$-$Fe_2O_3$ (01-076-1821), орторомбической структуре $Fe_3O_4$ (01-076-0955, 01-076-0957, 01-089-6466, 99-206-4077, 99-206-4383). Расстояние между пятым и шестым слоями $d_2 = 0.229$ nm. Это значение межплоскостного расстояния может соответствовать $\gamma$-$Fe_2O_3$ (00-013-0458), $\beta$-$Fe_2O_3$ (01-076-1821), орторомбической структуре $Fe_2O_3$ (00-047-1409), ромбоэдрической структуре $Fe_2O_3$ (00-013-0534, 01-085-0599, 01-085-0987, 01-089-8103, 01-089-8104), орторомбической структуре $Fe_3O_4$ (01-076-0955, 01-076-0957, 01-089-6466). Расстояния между шестым и седьмым слоями повторяются, так же как от первого ко второму слою. Далее расстояния $d_1$ и $d_2$ между слоями меняются случайным образом. Суммарно первые двадцать слоев имеют толщину 5.123 nm. Среднее межплоскостное расстояние для 20 слоев составляет $5.123/20 = 0.25615$ nm, а для 30 слоев — $7.697\,\text{nm}/30 = 0.2565$ nm. Области, содержащие только $\beta$-$Fe_2O_3$, отмечены кружками. Размер частиц $\beta$-$Fe_2O_3$, полученный в этом исследовании около 5 nm. Частицы без дефектов (с одной и той же величиной межплоскостных расстояний) встречаются очень редко.

На рис. 8 представлена ПЭМВР картина аморфно-кристаллической границы. Граница между аморфным материалом и закристаллизовавшейся областью около 1 nm, характеризующейся промежуточным упорядочением и изменением дифракционного контраста. Наблюдаются так же и аморфные участки в окружении кристаллитов.

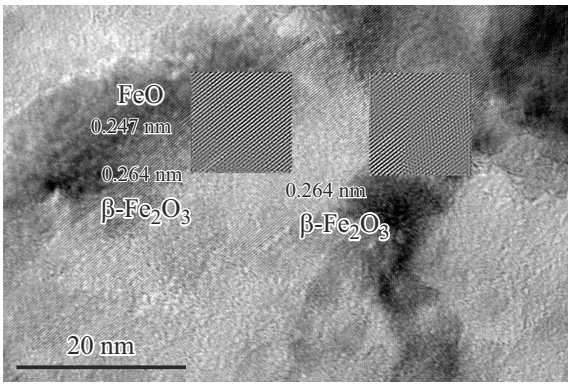



**Рис. 8.** ПЭМВР аморфно-кристаллической границы.

### 3.3. Обсуждение

У идеального кристалла расстояния между параллельными плоскостями кристаллической решетки, и соответственно на картинах ПЭМВР расстояния между отдельными полосами (слоями) должны быть строго одинаковыми. Анализ большого количества ПЭМВР изображений $Fe_2O_3$ показал, что во всех образцах имеются дефектные структуры. Эти дефектные структуры $Fe_2O_3$ очень похожи на структуру нестехиометрических оксидов. В условиях дефицита кислорода структурные принципы образования фаз некоторых оксидов были сформулированы в работах Магнели [18], Уодсли [19] и других исследователей [20,21], которые предложили термин кристаллографический сдвиг (КС) — операция, приводящая к возникновению дефектов определенного типа. Оксиды с дефицитом кислорода состоят из областей с идеальной стехиометрической структурой оксида, разделенных плоскостями кристаллографического сдвига (КС-плоскостями), представляющими собой тонкие „пластинчатые“ области кристалла с другой структурой и составом. Дефицит кислорода, присутствующий во всем кристалле, „сосредоточен“ в этих плоскостях КС и они расположены в структуре хаотично. Можно утверждать, что после воздействия электронного пучка на аморфной пленке кристаллические области $Fe_2O_3$ имеют структуру с дополнительными плоскостями КС FeO. Образование этих дефектов кристаллической структуры на небольших участках пленок, полученных воздействием электронного пучка, может быть связано с резко неравновесными условиями их формирования.

В работе [22] были обнаружены индуцированные электронным пучком структурные изменения в $MoO_3$ и $MoO_{3-x}$ с помощью *in situ* ПЭМ. Наноструктуры $MoO_3$ с орторомбической структурой преобразовались

в фазу Магнели оксида ($c$-$Mo_4O_{11}$) после 10 min облучения электронным пучком. Потеря кислорода из оксида вызвала структурные изменения. Структурные изменения объясняли локальным нагревом зоны облучения в сочетании с радиолизом. Согласно данным работы [23], образование кислородных вакансий усиливается растяжением в оксидах с несколькими степенями окисления (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). В работе [24] наблюдали, что нанопроволоки из $Fe_2O_3$ после восстановления изгибаются из-за наличия деформации. Деформация влияет на энергию образования кислородных вакансий. Образование модулированных структур, вызванное дальним упорядочением кислородных вакансий, также наблюдалось в работах [25–27]. Как известно, катионы Fe в решетке $\alpha$-$Fe_2O_3$ расположены в октаэдрических узлах, размер которых сопоставим с размером катиона Fe [28]. Электронная бомбардировка в вакууме приводит к удалению анионов кислорода из решетки и приводит к увеличению соотношения Fe/O. Таким образом, некоторые катионы Fe смещаются в тетраэдрические узлы, размер которых намного меньше, чем у октаэдрических узлов. Чтобы снять напряжение, возникающее из-за искажения решетки, будут образовываться дислокации. ПЭМВР использовался для идентификации дисклинационных диполей в механически измельченном нанокристаллическом Fe [29]. Было установлено, что эти дефекты присутствуют в нанозернистых материалах не только в результате сильной пластической деформации, но и в результате возросшей зависимости от межзеренного скольжения в процессе деформации. Наблюдение дисклинаций в нанозернистых материалах подтверждает гипотезу о том, что нанозернистые материалы деформируются преимущественно через механизмы границ зерен, а не скольжения дислокаций. Для более крупных зерен упругий изгиб становится энергетически все более и более невыгодным. Дисклинации энергетически выгодны для малых углов разориентации.

В работе В.Ю. Колосова [2] было определено, что интенсивность электронного луча определяет скорость роста кристаллов $Fe_2O_3$: чем выше интенсивность, тем выше скорость роста кристалла и тем меньше внутренний изгиб решетки. При меньших интенсивностях скорость роста кристаллов меньше, но внутренний изгиб решетки был больше. Нами было выявлено, что кристаллы (расположенные рядом) образованные при большой интенсивности электронного пучка имеют меньшее количество (плотность) дислокаций, а кристаллы же, образованные при меньшей интенсивности электронного пучка имеют большее количество (плотность) дислокаций. В работе [12] было обнаружено, что в тонких пленках сурьмы (20–30 nm) изгиб решетки трансротационных кристаллов может достигать 127 deg/$\mu$m, а в более толстых пленках (60–70 nm) изгиб решетки составлял (12–17 deg/$\mu$m). Нами было выявлено, что на более тонких пленках количество (плотность) дислокаций больше по сравнению с более толстыми пленками.

Пластическая деформация исследованных материалов $Fe_2O_3$ может возникать за счет увеличения плотности, которое происходит при аморфно-кристаллическом фазовом превращении и движении дислокаций и дисклинаций. ПЭМВР выявил отдельные дислокации, которые составляют частичные дисклинации в нанокристаллических $Fe_2O_3$, которые подверглись сильной пластической деформации во время кристаллизации при воздействии электронного пучка.

Образование и миграция дисклинаций во время деформации фрагментирует и поворачивает нанокристаллы. Такие перестройки являются важными и основными процессами, происходящими во время деформации материала, и, следовательно, они могут иметь решающее значение при формировании нанокристаллических материалов и при нагреве, и при других процессах деформации. Деформационные перестройки под воздействием электронного пучка с образованием нанокристаллов с дефектной структурой являются важными базовыми явлениями, которые могут способствовать образованию трансротационных кристаллов.

Малоугловая граница зерен состоит из периодического массива дислокаций, и она полезна для проектирования и составления трансротационных кристаллических структур. Малоугловая граница зерен определяется как граница между двумя кристаллическими зернами с разориентацией, как правило, менее 2°. Разориентации малоугловой границы зерен компенсируются наличием дислокаций. Малоугловые границы зерен делятся на два типа: границы наклона и границы кручения. В основном малоугловая граница наклона состоит из массива краевых дислокаций с вектором Бюргерса, перпендикулярным плоскости границы, и направлением линии, параллельным оси вращения, тогда как малоугловая граница кручения состоит из сети винтовых дислокаций с вектором Бюргерса на плоскости границы. Винтовая дислокация не наблюдается в ПЭМВР. В свою очередь, мы можем составить различные трансротационные кристаллические структуры, искусственно создавая дислокации и малоугловые границы зерен.

Схематическая иллюстрация механизма, ответственного за внутренний изгиб кристаллической решетки, в трансротационных кристаллах может быть такой:

– кристаллические плоскости продвигаются преимущественно разогнутыми в аморфную матрицу;

– новая (новые) кристаллическая (кристаллические) плоскость (плоскости) образуется (образуются) на поверхности. Из-за разницы в удельном объеме поверхность кристаллита находится на более низкой высоте (уровне), чем аморфное окружение;

– при дальнейшем продвижении границы кристалл/аморфное вещество происходит усадка, связанная с трансформацией, вызывающая изгибающее воздействие на продвигающиеся кристаллические плоскости;

– пластическая деформация материалов происходит за счет увеличения плотности, которое происходит при

аморфно-кристаллическом фазовом превращении и движении дислокаций и дисклинаций;

– дислокации и дисклинации начинают вращать кристалл и таким образом формируют трансротационный кристалл.

Дополнительно к полученным результатам можно добавить еще одно весьма интересное применение. Для повышения эффективности поглощения и отражения микроволн в композитах используются диэлектрические и магнитные наноразмерные наполнители вместе с углеродными волокнами либо по отдельности, либо в сочетании. Ферриты оксида железа используются в качестве магнитных наполнителей из-за их большей проницаемости, более сильной намагниченности насыщения и лучшей устойчивости к глубине скин-слоя на высоких частотах электромагнитного диапазона [30]. Наиболее привлекательными характеристиками обладают также наноразмерные чешуйки $\alpha$-$Fe_2O_3$ [31], дендритный $\gamma$-$Fe_2O_3$ и дендритный $Fe_3O_4$ [32]|. Но долгосрочное применение этих материалов в аэрокосмической технике затруднительно. Это вызвано тем, что внешние условия характеризуются чрезвычайно низким содержанием кислорода и наличием облучения частицами высокой энергии. Все это может привести к восстановлению оксида железа и потере магнитных свойств. Восстановительные механизмы в системах FexOy остаются в значительной степени неизученными, тем самым устанавливает предел для более широких инженерных приложений. ПЭМ является эффективным методом изучения динамической микроструктурной эволюции материалов, подвергнутых облучению электронами высокой энергии в условиях вакуума. Полученные результаты в этой работе могут дать ответы на некоторые вопросы. Однако знания в атомном масштабе относительно облучения в вакууме или эффектов размера на восстановительные реакции в соединениях Fe–O далеки от развития.

## 4. Выводы

Таким образом, на основании результатов исследования можно сделать следующие выводы. Анализ снимков ПЭМВР показал, что на уровне микро- и наномасштаба.

1. Имеются неоднородности химического состава и различные дефекты в структуре кристаллов, которые невозможно определить (обнаружить) с помощью рентгенофазового анализа, электронографии выделенных областей из-за уширения пиков и спектров EDX или EELS из-за низкого пространственного разрешения.

2. В кристаллах $Fe_2O_3$ из-за нестехиометрии образуются дефекты в структуре кристалла типа кристаллографического сдвига. Обнаружены дефекты Уодсли (хаотично распределенные кристаллографические плоскости сдвига среди нормальной упаковки).

3. Во всех кристаллах $Fe_2O_3$ обнаружено большое количество дислокаций. Все эти дислокации указывают на направленное расширение кристаллитов. Малоугловая граница зерен состоит из массива дислокаций.

4. Общая интерпретация того, что ориентация кристаллов внутри трансротационного кристалла может быть монокристаллической, не соответствует действительности. Микрофотографии показали, что трансротационные кристаллы всегда являются поликристаллическими с высокой степенью дефектов.

В результате проведенных исследований предложена модель образования трансротационных кристаллов.

### Благодарности

Исследование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования Института электрофизики УрО РАН.

### Финансирование работы

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований через грант (20-02-00906 А) и была выполнена в рамках государственного задания 125020601676-4.

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

[1] I.E. Bolotov, V.Yu. Kolosov, A.V. Kozhyn. Phys. Status Solidi A **72**, 645 (1982).
[2] V.Yu. Kolosov, A.R. Thölén. Acta Mater. **48**, *8*, 1829 (2000).
[3] В.Ю. Колосов, К.Л. Швамм, Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина. Изв. РАН, сер. Физическая **71**, *10*, 1481 (2007).
[4] А.Г. Багмут, В.А. Жучков, В.Ю. Колосов, В.М. Козевич, Д.В. Мельниченко. Кристаллография **51**, 150 (2005).
[5] В.Ю. Колосов, Л.М. Веретенников, Ю.Б. Старцева, К.Л. Швамм. ФТП **39**, *8*, 990 (2005).
[6] А.Г. Багмут, С.Н. Григоров, В.А. Жучков, В.Ю. Колосов, В.М. Козевич, Д.В. Мельниченко. Известия вузов. Физика **50**, *11*, 5 (2007).
[7] V.Yu. Kolosov, C.L. Schwamm, J.W. Steeds. J. Phys. Conf. Ser. **100**, 082038 (2008).
[8] V.Yu. Kolosov, A.V. Kozhin, L.M. Veretennikov, C.L. Schwamm. 14th European Microscopy Congress 343 (2008).
[9] V.Yu. Kolosov, A.A. Yushkov, L.M. Veretennikov. J. Phys.: Conf. Series **1115**, 032087 (2018).
[10] V.Yu. Kolosov, A.A. Yushkov. AIP Conf. Proceed. **2313**, 030019 (2020).
[11] A.A. Yushkov, V.Yu. Kolosov. Chimica Techno Acta **10**, *1*, 6480 (2023).
[12] В.Ю. Колосов, А.А. Юшков, Л.М. Веретенников, А.О. Бокуняева. ЖТФ **92**, 1727 (2022).
[13] A. Alberti, C. Bongiorno, B. Cafra, G. Mannino, E. Rimini, T. Metzger, C. Mocuta, T. Kamler, T. Feudel. Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. **61**, 486 (2005).

[14] A. Alberti, C. Bongiorno, P. Alippi, A. La Magna, C. Spinella, E. Rimini. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., B **62**, 729 (2006).
[15] A. Alberti, C. Bongiorno, E. Rimini, M.G. Grimaldi. Appl. Phys. Lett. **89**, 102105 (2006).
[16] J.A. Kalb, C.Y. Wen, Frans Spaepen, H. Dieker, M. Wuttig. J. Appl. Phys. **98**, 054902 (2005).
[17] B.J. Kooi, J.Th.M. De Hosson. J. Appl. Phys. **95**, 4714 (2004).
[18] J.S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli. Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).
[19] A.D. Wadsley. In: Organic Chemistry. Non-stoichiometric compounds Academic Press, N.Y. (1964). P. 98–209.
[20] J.S. Anderson. In: Modern Aspects of Solid State Chemistry / Ed. C.N.R. Rao. Springer New York, N.Y. (1970). P. 29–105.
[21] D.E. Diaz-Droguett, A. Zuniga, G. Solorzano, V.M. Fuenzalida, J. Nanopart. Res. **14**, 679 (2012).
[22] U. Aschauer, R. Pfenninger, S.M. Selbach, T. Grande, N.A. Spaldin. Phys. Rev. B **88**, *3*, 054111 (2013).
[23] W. Zhu, J. Winterstein, I. Maimon, Q. Yin, L. Yuan, A.N. Kolmogorov, R. Sharma, G. Zhou. J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces **120**, *27*, 14854 (2016).
[24] Z.Q. Chen, U. Cvelbar, M. Mozetic, M.K. Sunkara, M.K. Chem. Chem. Mat. **20**, *9*, 3224 (2008).
[25] U. Cvelbar, Z.Q. Chen, M.K. Sunkara, M. Mozetic. Small **4**, 1610 (2008).
[26] A. Nasibulin, S. Rackauskas, H. Jiang, Y. Tian, P. Mudimela, S. Shandakov, L. Nasibulina, S. Jani, E. Kauppinen. Nano Res. **2**, 373 (2009).
[27] Y.C. Lee, Y.Y.L. Chueh, C.H. Hsieh, M.T. Chang, L.J. Chou, Z.L. Wang, Y.W. Lan, C.D. Chen, Y. Kurata, S. Isoda. Small **3**, *8*, 1356 (2007).
[28] R.M. Cornell, U. Schwertmann. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Chapt. 2, Crystal Structure, 2nd Ed.; Wiley-VCH Publishers, Weinheim, Germany (2003).
[29] M. Murayama, J.M. Howe, H. Hidaka, S. Tanaki. Science **295**, 2433 (2002).
[30] V. Shukla. Nanoscale Adv. **1**, *5*, 1640 (2019).
[31] G. Sun, B. Dong, M. Cao, B. Wei, C. Hu. Chem. Mat. **23**, 1587 (2011).
[32] G. Liu, L. Wang, Z. Yang, R. Wu. J. Alloys Compd. **718**, 46 (2017).

*Редактор А.Н. Смирнов*