

ФУЛЛЕРЕНА, НАНОТРУБКИ И ОДНОМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ

УДК 539.25:620.187

Ю.М. Солонін, К.О. Грайворонська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

ОДНОВИМІРНЕ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ФУЛЕРИТУ C_{60}

Ключові слова: фулерит C_{60} , тонкі плівки, електронна мікроскопія високої роздільної здатності, одновимірне розупорядкування, дефекти пакування

На підставі даних прямого спостереження методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності одновимірно розупорядкованих структур у плівках фулериту показано ймовірність певної кореляції в розміщенні дефектів пакування аж до утворення політипів, включаючи цілковиту перебудову ГЦК \rightarrow ГЦУ, а також підтверджено можливість використання методів теорії інформації для кількісної оцінки ступеня розупорядкованості в розміщенні площин типу $\{111\}$ в ГЦК-структурі фулериту. Зіставлення цих результатів із результатами аналізу власних і літературних даних щодо дифракції рентгенівських та електронних променів на кристалах із дефектами пакування підтверджує правильність наявних моделей, що лежать в основі інтерпретації їх.

Вступ

Відомо, що тонкі плівки фулериту C_{60} характеризуються щільно-впакованою гранецентрованою кубічною структурою (ГЦК-структурою) з параметром 1,416 нм. Попередні дослідження [1] показали, що на більшості електронно-мікроскопічних зображень плівок, отриманих у режимі середньої роздільної здатності, спостерігається характерний смугастий контраст, який свідчить про наявність у структурі великої кількості двовимірних дефектів. Детальний аналіз картини електронної мікродифракції свідчить про те, що такий контраст пов'язано з дефектами на зразок дефектів пакування, двійникових границь або частково розупорядкованих політипних фаз. Зазвичай кристалографія таких структур описується певною послідовністю гексагональних сіток, побудованих із атомів або, як у нашому випадку, з молекул.

Розглянуті в літературі підходи до інтерпретації рентгенівської дифракційної картини від кристалів, що містять дефекти пакування або є

© Ю.М. СОЛОНІН,
К.О. ГРАЙВОРОНСЬКА, 2009

одновимірно розупорядкованими, базуються на певних, інколи суб'єктивних припущеннях [2–7].

Тому актуальним є завдання дослідити закономірності структуроутворення у тонких плівках фулериту із залученням прямих методів локального дослідження структури, таких як електронна мікроскопія високої роздільної здатності, й сучасних математичних методів інтерпретації отриманих результатів.

Для проведення досліджень плівки отримували вакуумним термічним випаровуванням та осадженням на установці ВУП-5. Вихідна речовина – порошок фулериту C_{60} із чистотою 99%, вільний від забруднення розчинником. Температура випаровування була в межах 773–873 К, температура підкладки становила 393 К або 523 К. Дослідження структури тонких плівок здійснювали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа М-200 за прискорювальної напруги 100 кВ.

Аналіз одновимірного розупорядкування в тонких плівках фулериту C_{60}

На рис. 1 у збільшеному вигляді наведено політипну структуру з упорядкованим розташуванням дефектів пакування на площині типу (111).

Для позначення послідовності шарів використано літери АВСАВС..., кожна з яких відповідає одному з трьох можливих положень площини (111) в щільноукладеній структурі. У верхній частині зображення реалізується послідовність АВСАВСАВС..., що відповідає гранецентрованої кубічній структурі (ГЦК). Для нижньої частини характерною є послідовність САВАСА-САВАС..., що відповідає десятишаровій політипній структурі. На рис. 2 наведено схему розглянутого зображення. Чорними кружечками позначено молекули фулерену в площинах (111), які оточено сусідніми площинами (111) різного розташування по горизонталі (площини типу "c"), світлими – ті, що мають однакових сусідів знизу та зверху (площини типу "h").

Таке позначення дуже зручне, тому що область ГЦК-структури при цьому видається всуціль чорною, гексагональна щільноупакова-

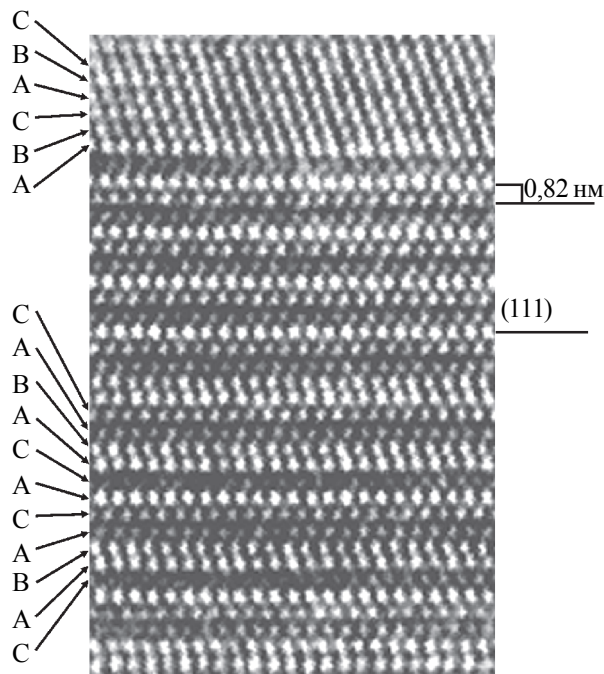


Рис. 1. Пряме зображення структури фулериту з політипом

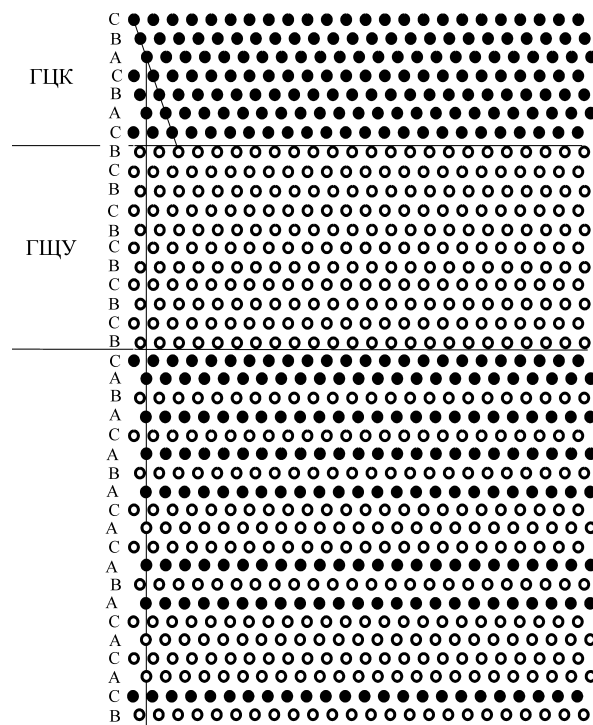


Рис. 2. Схема до структури, наведеної на рис. 1

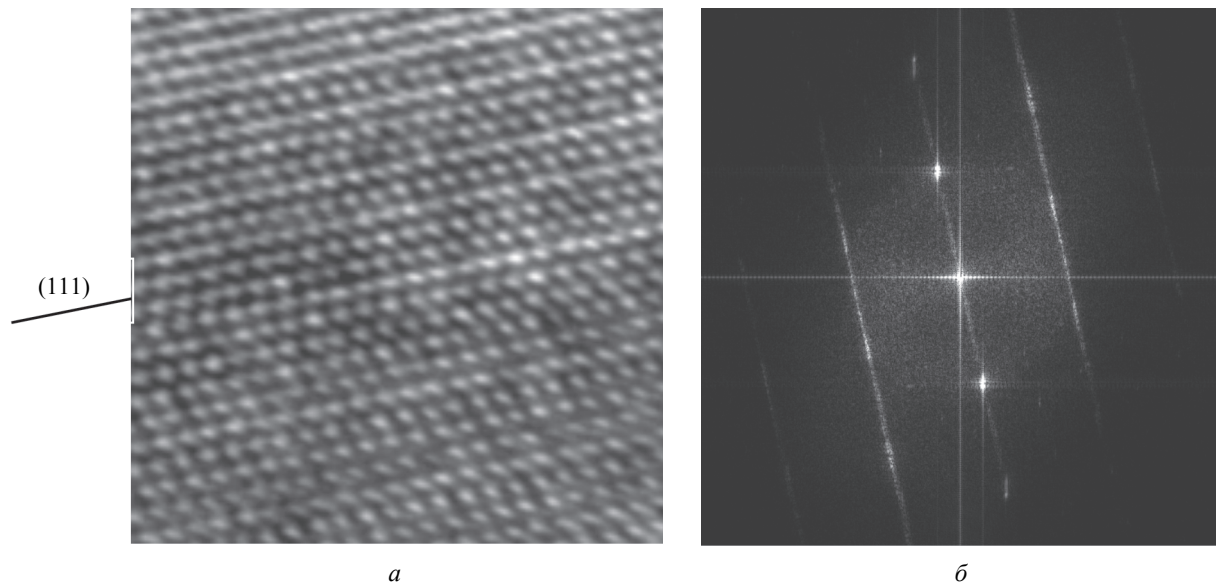


Рис. 3. Пряме зображення одновимірно розупорядкованої структури тонкої плівки фулериту (*а*) та відповідна картина фур'є-перетворення (*б*)

на (ГЩУ) – всуціль світлою, а чергування світлих і темних шарів відповідатиме політипній структурі або розупорядкованому розташуванню поодиноких дефектів пакування. Ми бачимо, що між областями ГЦК-структури та політипної структури розміщено область ГЩУ-структури.

Співіснування різних щільноукладених структур властиве кристалам фулериту. Воно пояснюється слабкими вандерваальсовими зв'язками між молекулами фулериту в твердій фазі. Відомо також, що за кімнатної та вищих температурах сферичні молекули фулерену, зберігаючи положення в певних вузлах кристалічної комірки, при цьому доволіно обертаються навколо свого центру. Такі молекулярні кристали повинні мати дуже низьку енергію дефектів пакування та двійникових границь. Можна очікувати, що такі кристали будуть легко утворювати двійники, матимуть значну кількість дефектів пакування, двійникових границь та інших площинних дефектів. Дуже висока ймовірність утворення в таких кристалах різноманітних політипних структур. Саме такі структурні стани ми й спостерігаємо на зображеннях, отриманих за допомогою електронної мікроскопії високого розділення.

Аналіз тонкої структури мікроелектронограм від розупорядкованих плівок фулериту C_{60}

Досліджуючи окремі ділянки структури, ми спостерігали частково розупорядковану структуру, на якій все ж таки можна виділити області ГЦК-, ГЩУ-структур, політипу, в багатьох інших випадках можна бачити одновимірно розупорядковані структури, на яких узагалі відсутні ознаки будь-яких, принаймні локалізованих, областей упорядкування. Приклад такої структури наведено на рис. 3 разом із картиною фур'є-перетворення цього зображення.

Спостерігається невпорядковане укладення площин типу $\{111\}_{\text{ГЦК}}$, що підтверджується також картиною фур'є-перетворення зображення (рис. 3б). Окрім максимумів (рефлексів), які в оберненій решітці відповідають площинам $\{111\}_{\text{ГЦК}}$ й розташовані в рядах із $L_0 = 3N$, спостерігаються дифузні тяжі, витягнуті в напрямку, перпендикулярному до зазначених площин. Ці тяжі утворилися за рахунок сильного розмиття та зсуву основних рефлексів, а також можливого утворення додаткових рефлексів уздовж рядів типу $L_0 = 3N \pm 1$ в оберненій решітці ГЦК-

структури. Саме такий характер електронної чи рентгенівської дифракційної картини має свідчити про сильну одновимірну розупорядкованість щільноупакованої структури за рахунок утворення в ній значної кількості дефектів пакування. Фур'є-перетворення прямого зображення структури в цьому разі замінює електронну мікродифракцію й фактично є її цілковитим аналогом.

Щоб зафіксувати різницю між прямим зображенням правильної ГЦК-структури й розглянутим вище неупорядкованим станом, наведено електронну мікрофотографію високого розділення з ділянки тонкої плівки фулериту з ідеальною ГЦК-структурою, на якій відсутні навіть одиничні дефекти пакування (рис. 4а). Картина фур'є-перетворення (рис. 4б) подібна до електронної мікродифракції від ідеального ГЦК-кристала з віссю зони [110].

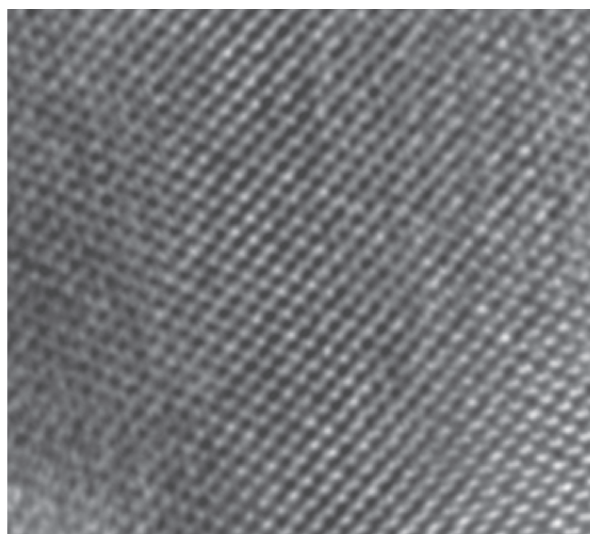
Для чіткішого уявлення про характер неупорядкованості та встановлення порядку чергування площин типу {111} на ділянці структури, зображеної на рис. 3а, виконано графічну реконструкцію цього рисунка (рис. 5). Стрілками позначено окремі шари {111}, водночас їм приписано одну з літер А, В, С залежно від відносного зсуву їх, як це зазвичай робиться при аналізі

ступеня розупорядкованості щільноупакованих структур.

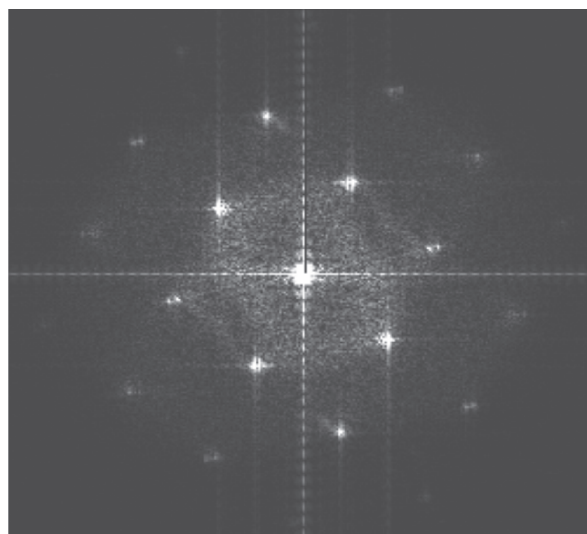
Спостерігається така послідовність площин {111}:

$$A > C > B > C > B > A > C > A > C > B > C > A > B > A > > C > A > C > A > C > A > B > A$$

У роботі [8] запропоновано для опису структури використовувати процедуру "run length encoding" (RLE). За допомогою цієї процедури будь-яку щільноупаковану структуру можна описати як двійковий рядок. Кожна „1” означає, що вектор зсуву між двома послідовними шарами дорівнює r_{ab} , а „0” – що вектор зсуву для двох послідовних шарів дорівнює $-r_{ab}$. Будь-які два символи у послідовності ABCA буде позначено одиницею, а в послідовності ACBA – нулем. Наприклад, послідовність ABCABACBCACBA у цій системі буде записано як 111100011000. Далі процедура полягає в найкомпактнішому поданні таких рядів. Для цього послідовності нулів та одиниць замінюють на числа, що позначають кількість послідовних однакових цифр (нулів або одиниць) у вихідній послідовності. Наприклад, зробимо це для такого періодичного ряду:



а



б

Рис. 4. Пряме зображення ділянки тонкої плівки фулериту з правильною ГЦК-структурою (а) та відповідної картини фур'є-перетворення (б)

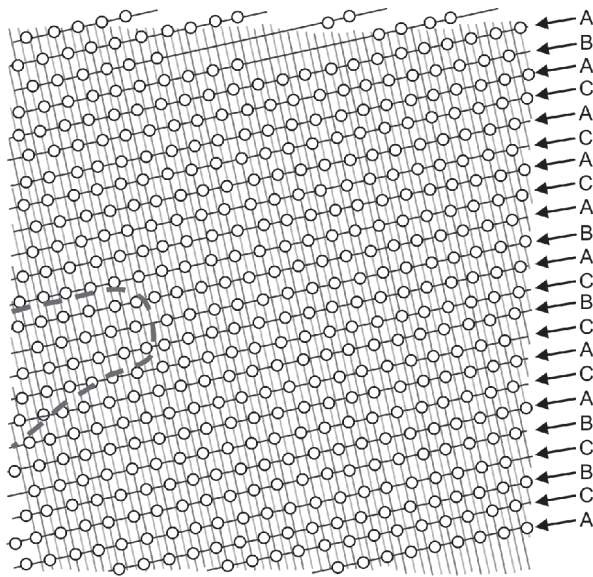


Рис. 5. Графічна реконструкція зображення, наведеного на рис. 3а

110100110100110100110100110100110100110100110100110100.
Результатом є набір символів $(2112)_9$, або RLE-код, який утворює алгоритм побудови попередньої послідовності – вона містить блок із двох „1”, одного „0”, однієї „1” та двох „0”. Цей блок повторюється дев’ять разів. При збільшенні кількості символів у періодичному ряді одиниць і нулів RLE-код не змінюватиметься, а відношення кількості символів у ньому до кількості символів у первинній послідовності наблизатиметься до нуля.

З іншого боку, для розупорядкованої структури з відмінною від нуля ймовірністю дефектів пакування RLE-код буде більшим, ніж для правильної послідовності. Якщо ми розглянемо ту саму послідовність „1” та „0” 11001101101011100001001001101001101011110011110010, але з ймовірністю утворення дефектів 0,2, то для RLE-коду отримаємо: $(22)(21)_2(11)(34)(12)[(12)(21)]_2(11)(52)(42)(11)$. У цьому разі RLE-код уже складається з 22 символів. Кількість їх збільшується при зростанні кількості символів у первинній послідовності, а відношення цих чисел урешті-решт наближається до певної величини, яка й слугуватиме порівняльною оцінкою ступеня розупорядкованості послідовності шарів.

Згідно з розглянутою вище процедурою визначення RLE-коду наведемо цю послідовність спочатку у вигляді ряду одиниць і нулів. Отримуємо такий ряд: 101000100111001010110. Тепер подамо цей ряд у найбільш компактній формі, тобто у вигляді алгоритмічного RLE-коду: 11131232(11)₂1.

Відношення кількості символів у RLE-коді до кількості символів у ряді одиниць та нулів і буде мірою розупорядкованості або „непередбачуваності” досліджуваної послідовності площин {111}. У такому разі це відношення дорівнює $12/21 = 0,571$. Чим ближчий цей параметр до одиниці, тим більш розупорядкованою є послідовність. Цікаво порівняти отриману характеристику з аналогічною величиною для

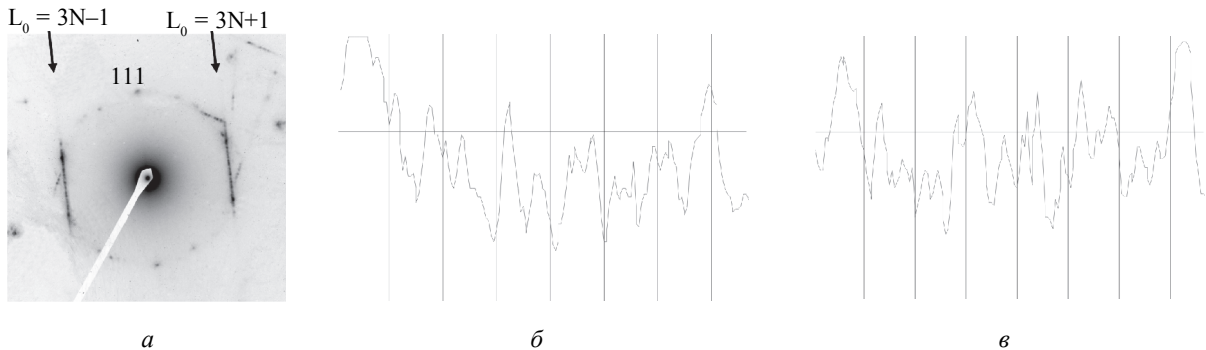


Рис. 6. Електронограма від ділянки плівки фулериту, що дає смугастий контраст (а), розподіл інтенсивності вздовж лівого (б) та правого (в) рядів із $L_0 = 3N \pm 1$

послідовності площин $\{111\}$ на рис. 2: BCACA-SAVASACAVASACAVASCBVCSBVCBVCBVCBVCABVCS,

1101011001011001100010101010101111111, 21(1122)₂23(11)₅7.

Для цієї послідовності відношення кількості символів у RLE-коді до кількості символів у ряді одиниць і нулів дорівнює $11/37 = 0,297$. Отже, остання послідовність є більш упорядкованою або “передбачуваною”, тому що її можна закодувати з використанням меншої кількості символів. Таким чином, ми отримали певну порівняльну кількісну характеристику ступеня впорядкованості структури, що складається з послідовності щільноупакованих шарів. Структура, наведена на рис. 2, справді є більш упорядкованою, оскільки складається, як ми вже зауважили вище, з окремих блоків із правильними ГЦК-, ГЦУ-структурами та області з десятишаровим політипом. Натомість для структури, наведеної на рис. 3а, характерна велика концентрація майже випадково розміщених дефектів пакування.

Перш ніж завершити аналіз розупорядкованих структур у плівках фулериту, розгляньмо детальніше мікроелектронограми, одержані у трансмісійному електронному мікроскопі без застосування режиму високої роздільної здатності. Зрозуміло, що ці електронограми було отримано від значно більших областей плівки, площа яких становить кілька квадратних мікрометрів. Тобто в такому разі у формуванні дифракційної картини бере участь значно більша кількість молекул фулерену, розміщених у вузлах кристалічної решітки, аніж при отриманні зображення високої роздільної здатності. За таких умов важко отримати електронограми високої чіткості саме тому, що у формуванні дифракційної картини бере участь недостатня кількість молекул C_{60} .

На рис. 6 та 7 наведено фрагменти найхарактерніших електронограм, одержаних від ділянок тонких плівок фулериту, на електронних мікрофотографіях яких спостерігається характерний смугастий контраст, що є проявом певної одновимірної розупорядкованості кристала. Зазначені електронограми належать до зони $[110]_{\text{ГЦК}}$. Для них характерна присутність чітких рефлексів, розміщених уздовж рядів типу $L_0 = 3N$ оберненої решітки,

перпендикулярних площинам $\{111\}$, а також паралельних до них майже неперервних тяжів, орієнтованих уздовж рядів із $L_0 = 3N \pm 1$. Воднораз детальніше вивчення свідчить, що тяжі не є цілком неперервними, вони швидше складаються з великої кількості окремих рефлексів. Це підтверджує аналіз зміни інтенсивності уздовж цих тяжів (рис. 6б, 6в, 7б). Видно, що, крім основних найінтенсивніших рефлексів, які належать до базисної ГЦК-структури, спостерігається значна кількість проміжних максимумів інтенсивності, розміщених між основними рефlekсами.

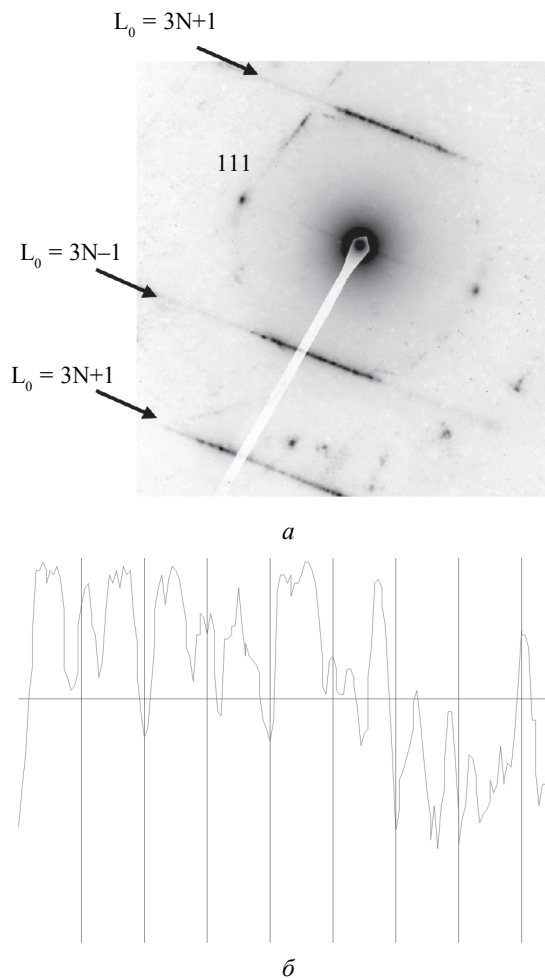


Рис. 7. Електронограма від ділянки плівки фулериту, що дає смугастий контраст (а), розподіл інтенсивності вздовж верхнього ряду з $L_0 = 3N \pm 1$ (б)

Згідно з одним із розглянутих вище підходів до аналізу розсіяння рентгенівських променів у частково розупорядкованих кристалах із щільно-упакованою структурою [3, 6, 7], присутність у кристалі значної кількості дефектів пакування за умови певної кореляції в розташуванні їх може призвести до появи на періоді ідентичності оберненої решітки додаткових максимумів інтенсивності. Зрозуміло, що таке явище має спостерігатися й при дифракції електронів на аналогічних розупорядкованих структурах. Саме це ми й спостерігаємо на рис. 6а та 7а.

Таким чином, розглянуті вище дані аналізу прямих зображень структури тонких плівок фуллериту, які дають змогу безпосередньо фіксувати послідовність укладення площин $\{111\}$, а також аналіз звичайних електронограм від зазначених об'єктів свідчать про існування у плівках фуллериту областей із різним ступенем розупорядкованості. При цьому за великої концентрації дефектів пакування може спостерігатися певна кореляція в розташуванні їх, що на окремих ділянках плівки призводить до утворення політипів зі збільшеним періодом решітки й навіть правильної ГЦУ-структури.

Висновки

Дані електронної мікроскопії високої роздільної здатності підтверджують результати рентгенівського аналізу щодо одновимірної розупорядкованості або наявності значної кількості дефектів пакування в тонких плівках фуллериту C_{60} . Згідно з цими даними дефекти пакування можуть розміщуватися розупорядковано, вони можуть упорядковуватися з утворенням політипів або, за екстремальної концентрації, навіть спричиняти цілковиту перебудову ГЦК \rightarrow ГЦУ. Аналіз розподілу інтенсивності на електронограмах від плівок фуллериту вздовж рядів оберненої решітки із $L_0 = 3N \pm 1$ також свідчить про існування певної кореляції в розташуванні дефектів пакування в ГЦК-структурі плівок фуллериту.

Показано можливість використання методів теорії інформації для кількісної оцінки ступеня одновимірної розупорядкованості щільноупакованих кристалів із високою концентрацією дефектів пакування.

На основаних даних прямого спостереження методом електронної мікроскопії високої розрешаючої здатності одномомерно розупорядкованих структур в плівках фуллерита продемонстрована можливість однієї кореляції в розташуванні дефектів пакування вплоть до утворення політипів, включаючи повну перестройку ГЦК \rightarrow ГПУ, а також підтверджена можливість використання методів теорії інформації для кількісної оцінки ступеня розупорядкованості в розташуванні площин типу $\{111\}$ в ГЦК-структурі фуллерита. Сопоставление этих результатов с результатами анализа собственных и литературных данных относительно дифракции рентгеновских и электронных лучей на кристаллах с дефектами упаковки подтверждает правильность существующих моделей, лежащих в основе их интерпретации.

Ключевые слова: фуллерит C_{60} , тонкие пленки, электронная микроскопия высокого разрешения, одномерное разупорядочение, дефекты упаковки

On the base of direct HREM investigation of disordered structures in fullerite thin films the possibility of certain correlation in arrangement of stacking faults up to formation of polytypes and possible complete f.c.c. \rightarrow h.c.p. transformation was demonstrated. The possibility of implementation of information theory methods for quantitative evaluation of disorder degree in arrangement of $\{111\}$ type planes in f.c.c. structure of fullerite is approved. The comparison of these results with the published data about X-ray and electron beam diffraction on crystals containing stacking faults approves the existing models used for their interpretation.

Key words: fullerite C_{60} , thin films, high resolution electron microscopy, stacking faults

1. Solonin Yu.M., Grayvoronskaya E.A. Structural Investigation on Thin Films and Extremely Grinded Powders of Fullerene C_{60} // *Металлофізика і Нове ішіе Тєхнології*. – 2003. – V. 25, N 1. – P. 53–65.
2. Ландау Л.Д. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами с переменной структурой // *ЖЭТФ*. – 1937. – Т. 7, № 11. – С. 1227–1231.
3. Олиховская Л.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в 2Н- и 3С-кристаллах с упорядоченными дефектами упаковки: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – К., 1990. – 147 с.
4. Вильсон А. Оптика рентгеновских лучей. – М.: ИЛ, 1951. – 142 с.
5. Уоррен Б.И. Рентгенографическое изучение деформированных металлов // *Успехи физики металлов*. – Вып. 5. – М.: Металлургия, 1963. – С. 172–237.
6. Устинов А.И., Олиховская Л.А. Дифракция рентгеновских лучей в 2Н- и 3С-кристаллах, содержащих скоррелированно расположенные дефекты упаковки. – К., 1988. – 32 с. (Препр. / АН УССР, ИМФ, 25.88).
7. Пилиякевич Е.А., Устинов А.И., Чуистов К.В. Теоретическое исследование дифракционных эффектов, вызванных дефектами упаковки в плотноупакованных структурах. – К., 1981. – 25 с. (Препр. / АН УССР, ИМФ, 1.81).