

Член-кореспондент НАН України Ю. М. Солонін,
К. О. Грайворонська

Дослідження особливостей структури границь в плівках C_{60} методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності (ЕМВРЗ)

Методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності (ЕМВРЗ) у суцільних плівках фулериту C_{60} встановлено існування двох типів границь між кристалітами. По-перше, це практично ідеальні когерентні границі між двійниками. По-друге, некогерентні границі, що ініціюють утворення множинних дефектів пакування в одному із прилеглих зерен.

Відомо, що в щільно упакованих структурах, таких як ГЦК або ГЦУ, відстані між атомами, в нашому випадку — молекулами, не змінюються при зміні послідовності пакування. Звідси і різниця вільних енергій, якими характеризуються фази з різною послідовністю площин $\{111\}$, залежить від орієнтаційного фактора, тобто від зміни симетрії оточення молекул. Виходячи із цього, для оцінки енергії дефектів пакування в структурі фулериту можна використати значення енергетичної щільності між станами з різними напрямками, навколо яких переважно відбувається обертання молекул фулерену. З використанням літературних даних [1], а також використовуючи підхід, описаний в [2], ми зробили оцінку енергії дефектів пакування в кристалі фулериту, яка становить $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

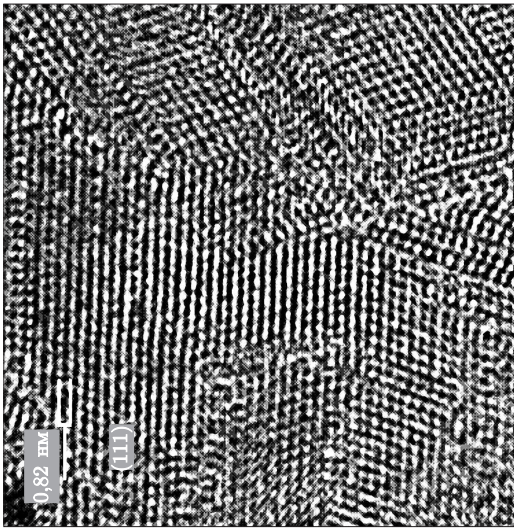
Таке низьке значення енергії дефектів пакування і зумовлює особливості структури тонкої плівки фулериту. В процесі росту плівки із газової фази існує велика ймовірність виникнення порушень правильної послідовності площин типу $\{111\}$, що в свою чергу приводить до утворення в кристалі значної кількості як двійників, так і співіснуючих з ними дефектів пакування.

Для дослідження дефектів, що утворюються в тонких плівках фулериту C_{60} під час їх росту, було використано електронну мікроскопію високої роздільної здатності (ЕМВРЗ). На рис. 1, а наведена мікрофотографія з частково розорієнтованими або здвійникованими блоками, які розділені багатошаровими границями, що при більш детальному розгляді виявляються пакетами з послідовно розташованими дефектами пакування.

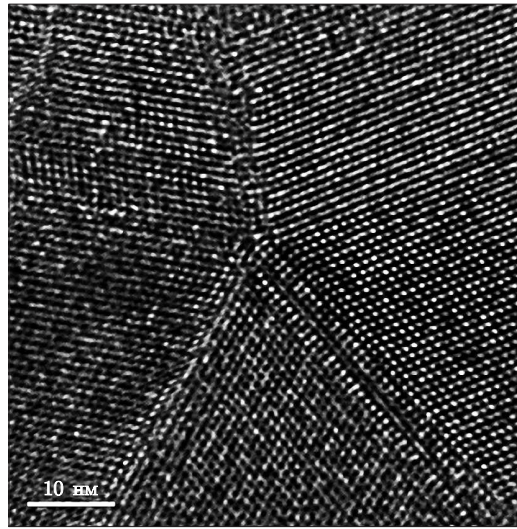
До дефектів росту також може бути віднесено дуже цікаве явище, яке часто зустрічається в структурі плівок фулериту, вироцених із газової фази. Це двійникова структура з віссю симетрії п'ятого порядку (рис. 1, б, в), яка збігається з віссю зони типу $\{110\}$.

П'ять структурних блоків, які є двійниками один відносно одного, сходяться в одній точці, утворюючи характерну зірку із п'ятьма кінцями. Чотири двійникові границі є ідеально когерентними і бездефектними, п'ята — частково розупорядкована. Причина цього розупорядкування буде з'ясована нижче. Підтвердженням симетрії п'ятого порядку, характерної для цієї двійникової структури, є картина Фур'є-перетворення зображення структури, що є аналогом електронної мікродифракції (рис. 1, в).

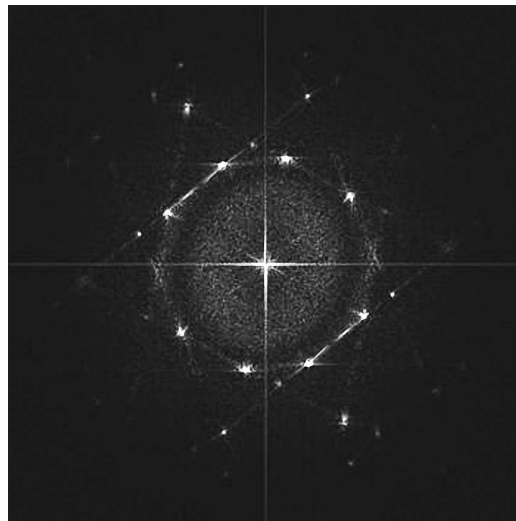
У даному випадку ми бачимо “рефлекси” від п'яти різних двійникових орієнтацій ГЦК структури фулериту.



a



б



в

Рис. 1. Співіснування в структурі тонкої плівки фулериту здвійникованих блоків і дефектів пакування (*a*); двійникова структура із віссю симетрії п'ятого порядку (*б*); результат Фур'є-перетворення зображення двійникової структури (*в*)

Повернемося до питання про когерентність та часткову розупорядкованість двійникових границь у структурі, що розглядається. Двійникування в ГЦК структурі рівнозначно повороту частини кристала навколо одного із напрямків типу $\{110\}$ на кут, який приблизно дорівнює $70,6^\circ$. При утворенні п'яти двійників сумарний кут повороту становитиме 353° , тобто трохи менше 360° . Зрозуміло, при цьому одна із двійникових границь не може бути повністю когерентною, тому що вона повинна також компенсувати додатковий поворот між здвійникованими частинами кристала на 7° .

Розглянемо більш детально розташування молекул поблизу точки перетину (рис. 2, *a, б*).

Видно, що спрямована вгору двійникова границя є когерентною лише зовсім близько до точки перетину. Далі спостерігається гранична дислокація, а за нею границя стає істотно

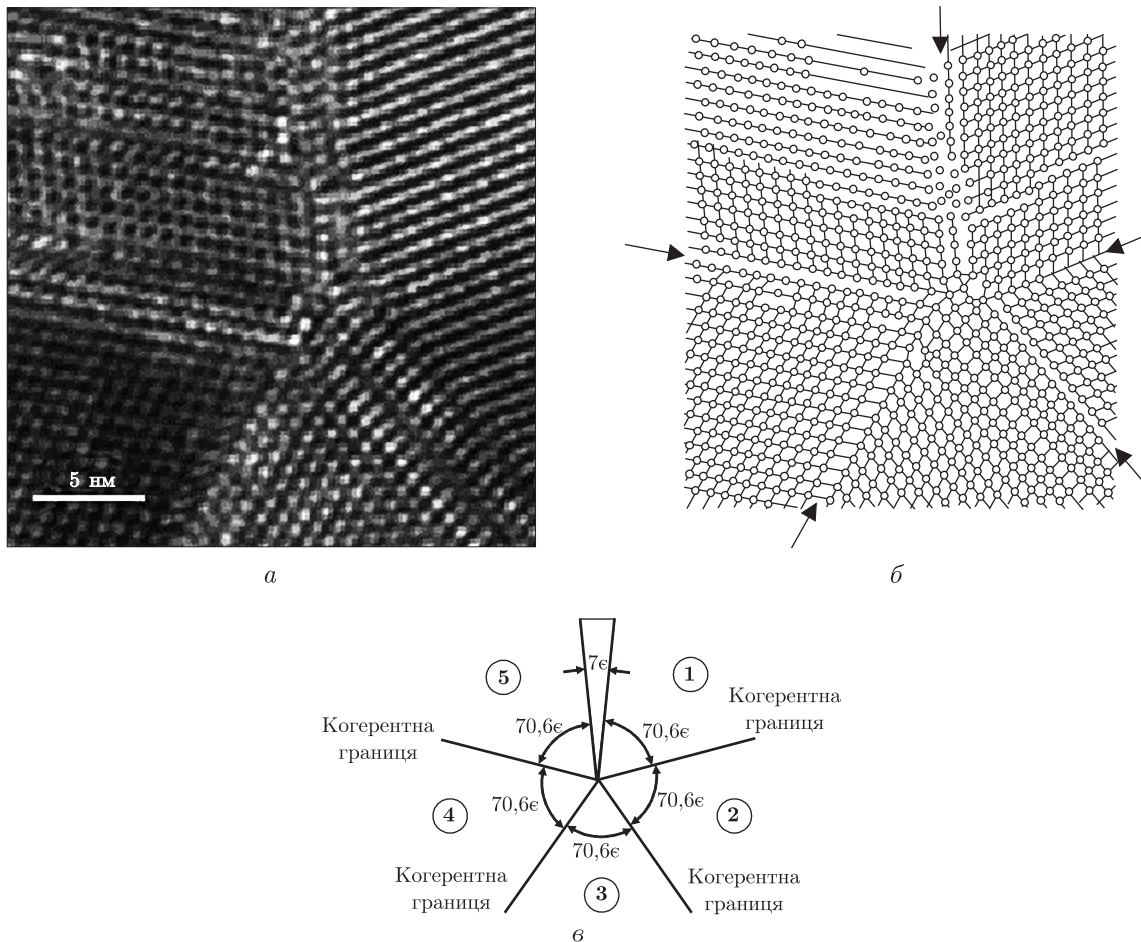


Рис. 2. Високороздільна мікрофотографія розташування молекул фулерену поблизу точки перетину (а), її графічна репродукція (б) та схема (в)

невпорядкованою. Дійсно, спочатку зміщення молекул, викликане існуванням неузгодженості в 7° , буде незначним. Але далі при збільшенні розкриття кута ці зміщення стають все більшими і зумовлюють повне розупорядкування границі. Важливо також відзначити, що лівий двійниковий кристаліт в області біля центра зберігає правильну структуру. Але вже після граничної дислокації і в області, що межує з “неправильною” границею, кристаліт стає розупорядкованим, вміщуючи значну кількість дефектів пакування.

Відомо [3], що енергія границі, зокрема границі нахилу, досить швидко зростає при зростанні кута розорієнтації Θ між зернами, досягаючи при повному Θ_m максимальної величини, котра далі вже майже не залежить від Θ . Винятком є ті кути, які відповідають спеціальним границям, наприклад, $\Theta_c = 70,6^\circ$ для двійникової границі в ГЦК кристалі. При відхиленні границі від ідеально двійникової (відхилення кута Θ від $70,6^\circ$) також спостерігається швидке зростання її енергії. При незначних відхиленнях Θ від нуля або від Θ_c розорієнтація може компенсуватися за рахунок граничних дислокацій, відстань між якими l відповідає формулі $\Theta \approx b/l$.

Розглянемо ситуацію, зображену на рис. 2, б. Для двох верхніх зерен взаємна орієнтація відхиляється від ідеальної двійникової на 7° . Для повної дислокації в ГЦК фулериті

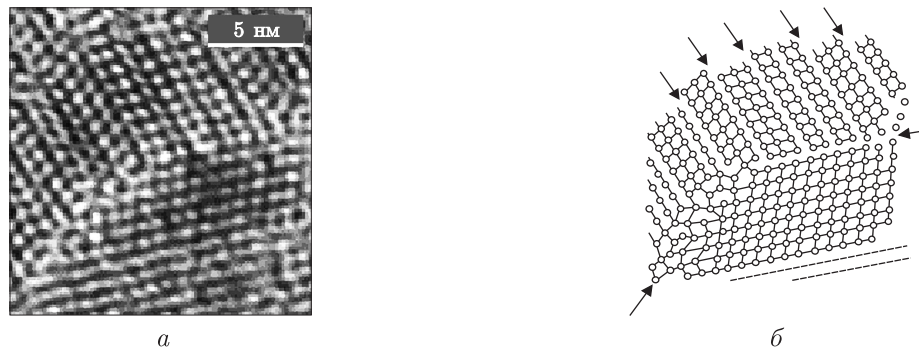


Рис. 3. Пряме зображення структури фулериту, що включає границю та дефекти пакування (а) і її графічна реконструкція (б)

$b_1 = a/2\langle 110 \rangle = 1,008$ нм, а для часткової дислокації Шоклі $b_2 = a/6\langle 121 \rangle = 0,58$ нм. В першому випадку $l_1 = b_1 \cdot \Theta = 8,26$ нм (близько 10-ти відстаней d_{111}), в другому випадку $l_2 = b_2 \cdot \Theta = 4,75$ нм (близько 6-ти відстаней d_{111}). В нашому випадку (див. рис. 2, б) границя між верхніми двійниками зберігає ідеальну когерентність саме в межах 6-ти відстаней d_{111} фулериту. Далі з'являється гранична дислокація, а вже за нею (вище) спостерігається розупорядкована субграниця. Таким чином, можна вважати, що семіградусна границя нахилу між двійниками в ГЦК фулериті утворена частковими дислокаціями Шоклі. Тим більше, що згідно з рис. 2 (а, б, в), вище першої дислокації, тобто на відстані більше $6d_{111}$ від центра, субграниця розщеплюється з утворенням низки дефектів пакування у лівому кристаліті.

Взагалі явище, коли некогерентна границя стає причиною утворення дефектів пакування в одному із зерен, що з нею межують, є дуже характерним для структури тонких плівок фулериту. Пояснити це можна таким чином. Некогерентна, або невпорядкована, границя може розглядатися такою, що містить певну кількість граничних дислокацій. Зниження їх пружної енергії призведе до зниження енергії границі в цілому. Зниження енергії повних дислокацій, в свою чергу, можливе за рахунок розщеплення на часткові, з'єднані дефектом пакування. При дуже низькій енергії дефект пакування фулериту розщеплення, а разом з ним дефект пакування будуть проходити майже через все зерно.

Оцінимо рівноважну відстань, на яку розщеплюватимуться повні дислокації в кристалі фулериту. Виберемо найбільш характерну реакцію розщеплення для ГЦК структури повної дислокації на дві часткові дислокації Шоклі: $a/2[110] \rightarrow a/6[121] + a/6[2\bar{1}\bar{1}]$. Для такої реакції рівноважна відстань, на яку розходяться часткові дислокації, становитиме: $d_{\text{рівн}} = Gb_1b_2/2\pi K\gamma$, де G — модуль зсуву; b_1, b_2 — вектори Бюргерса часткових дислокацій; K — пружна константа; γ — енергія дефекту пакування. Використовуючи розраховане вище значення $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а також літературні дані щодо G , який дорівнює 3,75 ГПа [4], для $d_{\text{рівн}}$ отримуємо значення 100 нм. Таким чином, в наноструктурованому кристалі або тонкій плівці дефекти пакування будуть проходити через все зерно, утворюючи структури, подібні до політипних структур. На рис. 3 наведений приклад такої структури. Ми бачимо, що з одного боку опуклої границі зерно фулериту пронизують численні дефекти пакування. В той же час зерно, розташоване знизу від границі, зберігає правильну ГЦК структуру.

Такий характер релаксації границь в структурі кристалів фулериту, коли розщеплення дислокацій або розповсюдження дефектів пакування відбувається виключно в напрямку ли-

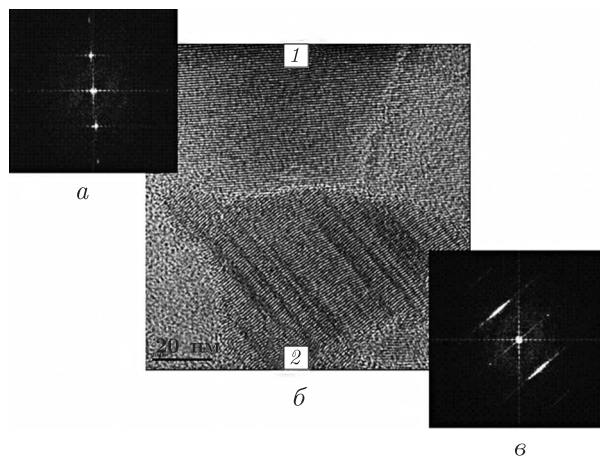


Рис. 4. Пряме зображення бездефектного зерна (1) та зерна з дефектами пакування (2), розділених опуклою границею (а), Фур'є-перетворення зображень зерен з дефектами (б) та без дефектів (в)

ше одного із прилеглих до границі зерен, вимагає більш детального аналізу пружних полів, пов'язаних із границею, і механізму їх релаксації внаслідок утворення дефектів пакування. Припущення, що дефекти пакування виникають в напрямку якогось визначеного знаку кривини границі, не узгоджується з експериментальними даними. Якщо на рис. 3 дефекти пакування розташовані в напрямку позитивної кривини границі, то на рис. 4 спостерігається обернена картина. Дефекти пакування розташовані в зерні з боку від'ємної кривини границі зерна. Бездефектність верхнього зерна підтверджується картиною відповідного Фур'є-перетворення, на якому спостерігаються чіткі поодинокі "рефлекси", що відповідають площинам типу $\{111\}$. В той час як на картині Фур'є-перетворення від дефектного зерна ми бачимо характерні тяжі, орієнтовані перпендикулярно площинам, по яких утворюються дефекти пакування. Подібні тяжі завжди спостерігаються на картинах електронної мікродифракції від кристалів, що вміщують значну кількість дефектів пакування.

Повернемося знову до обговорення причини, чому завжди спостерігається утворення дефектів пакування лише в одному із кристалітів, прилеглих до некогерентної границі. Скоріше за все, це пов'язано з від'ємною енергією взаємодії між дефектами пакування в кристалі фулериту. В такому випадку дефекту вигідніше утворюватися на ділянці кристала, де вже є інші подібні дефекти, а не в межах бездефектного кристаліту. Фактично це свідчить про дуже високу зсувну нестабільність кристала фулериту, що зумовлена низькою енергією дефектів пакування.

Таким чином, в плівках фулериту C_{60} спостерігаються два типи границь. По-перше, це практично ідеально когерентні границі між зернами, що знаходяться у двійниковій орієнтації одне відносно одного. По-друге, некогерентні розупорядковані границі між довільно орієнтованими зернами. Останні границі обов'язково релаксують (розщеплюються) з утворенням множинних дефектів пакування виключно лише в одному із зерен, прилеглих до границі. Зерно, розташоване по інший бік границі, зберігає неспотворену ГЦК структуру.

1. Аврамов П. В., Овчинников С. Г. Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – 169 с.
2. Скороход В. В., Солонин Ю. М. Дефекты упаковки в переходных металлах. – Киев: Наук. думка, 1976. – 176 с.
3. Фридель Ж. Дислокации. – Москва: Мир, 1967. – 644 с.

4. Кобелев Н. П., Моравский А. П., Соифер Я. М. и др. Упругие и диссипативные свойства фуллерита // Физика тв. тела. – 1994. – **36**, № 9. – С. 2732–2737.

*Институт проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 20.10.2009

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. M. Solonin, K. O. Graivorons'ka**

The investigation of peculiarities of structure of boundaries in C₆₀ films by high resolution electron microscopy (HREM)

By means of high resolution electron microscopy (HREM), two types of crystallite boundaries are found in fullerite C₆₀ thin films: practically ideal coherent boundaries between twins and incoherent boundaries initiating the formation of multiple stacking faults in one of the adjacent grains.