

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ НА СООТНОШЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ РЕНТГЕНОВСКИХ ОТРАЖЕНИЙ ОТ КРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

А.Н. Дроздов, А.С. Вус, В.Е. Пуха, А.Т. Пугачев

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 22.05.2009

В работе приведены результаты исследования особенностей формирования дифракционных картин кристаллами легированных фуллеритов. Установлены закономерности изменения соотношений интенсивностей дифракционных пиков при заполнении атомами металлов междоузельных и внутримолекулярных пустот кристалла фуллерита. Показано, что наличие примеси в пустотах кристаллической решетки фуллерита существенным образом влияет на соотношение интенсивностей рентгеновских отражений.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы “Синтез, структура и свойства пленок C_{60} и композиций на их основе”, PACS: 61.10.Nz, 61.48 + c.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе редко встречаются данные о структуре металлофуллеренов, полученные прямыми методами. Описание структуры большинства фуллеридов основано на косвенных методах, во многих случаях опираясь на результаты моделирования и анализа оптических спектров рассеяния, и зачастую носит предположительный характер. В то же время, для построения адекватной модели взаимосвязи структуры и свойств металлофуллеренов необходимы достоверные данные об их кристаллическом строении. Сведения о структуре металлофуллеренов приобретают особую важность для систем, в которых атомы примеси химически слабо взаимодействуют с фуллеритом (клатраты). Дело в том, что в таких объектах кристалл фуллерита служит матрицей, задающей тип и период подрешетки, сформированной из атомов металла. Такое расположение атомов легирующего компонента может существенно изменить характеристики взаимно влияющих друг на друга фуллереновой и металлической подсистем и, в конечном итоге, свойства фуллерида в целом. В этом случае изменения в фононном спектре кристаллов могут привести к тому, что свойства металлофуллеренов с клатратной и многофазной структурами будут существенно отличаться.

Таким образом, необходимость идентификации структуры легированных фуллеритов

обуславливает важность и актуальность работ по изучению особенностей формирования дифракционных картин такими объектами.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

При анализе дифракционных картин от кристаллов фуллерита необходимо учитывать ряд особенностей, связанных со сферичностью молекулы C_{60} и ее размерами. В литературе описан подход к рассмотрению дифракционных картин от фуллерита через суперпозицию молекулярного формфактора (МФФ) и интерференционной функции Лауэ [1]. В случае ориентационного беспорядка молекул C_{60} МФФ описывается выражением:

$$f_{c_{60}} = 60 f_c \frac{\sin(\pi D/d_{hkl})}{\pi D/d_{hkl}}, \quad (1)$$

где f_c – атомный множитель рассеяния углерода; $\frac{\sin(\pi D/d_{hkl})}{\pi D/d_{hkl}}$ – сферическая функция Бесселя; D – диаметр молекулы C_{60} ($D = 7,1 \text{ \AA}$); d_{hkl} – межплоскостное расстояние.

Большой диаметр молекулы фуллерена приводит к тому, что в отличие от множителей рассеяния атомов, значения которых

монотонно убывают, оставаясь положительными, МФФ C_{60} испытывает сильные осцилляции уже на малых углах, что обуславливает появление погасаний для серии отражений $(2h, 0, 0)$ кубической решетки (рис. 1).

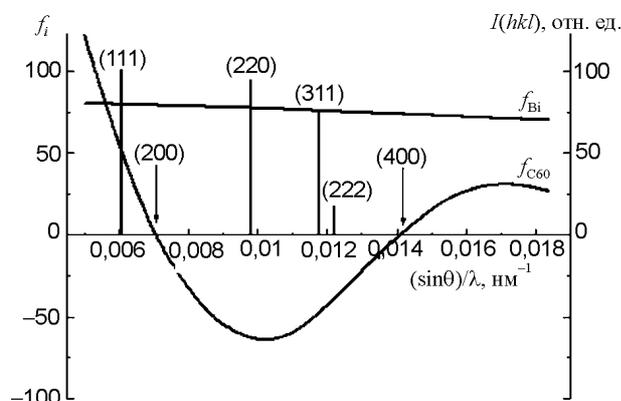


Рис. 1. Профили функций рассеяния молекулы фуллерена ($f_{C_{60}}$), атома висмута (f_{Bi}) и штрих рентгенограмма ГЦК фуллерита.

Кроме того, как видно из рис. 1, любые изменения параметра элементарной ячейки соответствуют смещению узла обратной решетки в области распределения молекулярного формфактора, и интенсивность данного отражения закономерно возрастает или уменьшается. Таким образом, существует связь между периодом кубической решетки и интенсивностью дифракционных линий. Поскольку изменение параметра решетки может быть вызвано наличием примеси в кристалле фуллерита, то изменение соотношения интенсивностей дифракционных линий и появление отражений серии (200) позволяет качественно оценить степень чистоты фуллерита. В [1] в качестве чувствительного параметра к малым изменениям периода решетки предлагалось использовать соотношение I_{220}/I_{111} . Однако, если размер внедряемых атомов меньше размера междуузельной поры, то в отсутствие взаимодействия между атомами примеси и молекулами фуллерена параметр решетки фуллерита может остаться неизменным. Кроме того, при этом не учитывалось, что при достаточно большом количестве заполненных междуузельных позиций атомы второго компонента формируют новую подрешетку, дифракция от которой также должна давать вклад в суммарную амплитуду рассеяния. Причем в случае легирования фул-

лерита атомами с большим атомным множителем рассеяния этот вклад может оказаться весьма существенным.

МЕТОДИКА

ВЫБОР МОДЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

Исследование закономерностей формирования дифракционных картин от легированных фуллеритов удобно проводить на модельных системах C_{60} -Bi и C_{60} -Ag, в структуре которых атомы металла расположены с периодичностью, несвойственной для данного вещества в чистом виде. Для формирования металлофуллереновых клатратов предпочтительны ионноплазменные методы, применение которых может позволить осуществить внедрение ионов, как в решетку фуллерита, так и во внутреннюю полость молекул C_{60} [2]. При этом, учитывая размер внедряемых атомов, предпочтительно формирование фуллеридов следующих видов: ГЦК – фуллерид с атомами висмута в октаэдрических междуузлиях, ГЦК – фуллерид, в узлах решетки которого находятся эндоэдральные молекулы $Bi@C_{60}$ и ГЦК – фуллерид с атомами серебра в тетраэдрических междуузлиях.

МЕТОДИКА СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА

Нетекстурированные поликристаллические пленки системы C_{60} -Bi для рентген-дифрактометрических исследований были получены следующим образом.

На первом этапе синтеза были сформированы пленки чистого фуллерита толщиной порядка 1 μm путем конденсации в вакууме молекулярного потока C_{60} , испаренного из эффузионной ячейки Кнудсена. Осаждение проводилось на пластины кремния, покрытые естественным аморфным окислом при температуре $T_s = 100$ °C. Для нанесения пленок использовался фуллереновый порошок чистотой 99,9%. Перед нанесением пленок фуллерен прогревался в камере при температуре 300 °C в течение нескольких ча-

сов. Откачка камеры осуществлялась при помощи гетероионного насоса типа “Орбитрон”. Давление остаточных газов в процессе эксперимента не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Непосредственно после конденсации пленок C_{60} осуществлялось легирование фуллерита путем бомбардировки его поверхности низкоэнергетичными ионами висмута. Источником ионов служила плазма вакуумной дуги, сепарированная от нейтральной компоненты (капли, микрочастицы, нейтральный пар) при помощи криволинейного плазмоведа. Облучение фуллерита проводилось ионами висмута со средней энергией $E_{Bi} = 100$ эВ при полуширине их энергетического распределения около 12 эВ [3]. При этом, как следует из [4], процессы фрагментации углеродного каркаса молекул C_{60} практически не наблюдаются.

Структура полученных чистых и легированных висмутом фуллереновых конденсатов исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии в излучении медного анода в режиме θ - 2θ сканирования на дифрактометре ДРОН – 3М. Наличие и интегральное содержание висмута в пленках определяли по интенсивности аналитической линии $Bi-L\alpha$ в спектре рентгеновской флуоресценции на спектрометре “Спрут-2”.

Абсолютная интенсивность дифрагированного излучения рассчитывалась для случая идеального мозаичного кристалла или кристаллического порошка из соотношения:

$$I_{hkl} = PLG \cdot H F^2 \quad [5], \quad (2)$$

где $PLG = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$, θ – угол сканирования;

P – поляризационный множитель; L – множитель Лоренца; G – геометрический множитель условий съемки; H – множитель повторяемости; F^2 – структурный множитель.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛАМИ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

Условно металлофуллерены с клатратной структурой можно рассматривать как твердые растворы внедрения, в узлах кристалличес-

кой решетки которых находятся молекулы фуллерена, а в междуузельных позициях атомы легирующего компонента. Аналогичным образом, фуллериды, сформированные в результате инкапсуляции атомов металла во внутреннюю полость молекулы C_{60} , можно представить как твердые растворы замещения, образованные молекулами двух сортов: C_{60} и $Me@C_{60}$. В случае стопроцентного заполнения пустот того или иного типа в кристалле фуллерита расположение молекул и атомов металла соответствует координатам атомов в стандартных структурных типах кубической системы. Так, ГЦК решетка, составленная из эндоэдральных молекул $Me@C_{60}$, и ГЦК решетка чистого фуллерита соответствуют структурному типу меди (A1). ГЦК – фуллерид с атомами металла в октаэдрических междуузлиях соответствует структурному типу NaCl (B1). ГЦК – фуллерид с атомами металла в тетраэдрических междуузлиях соответствует структурному типу CaF_2 (C1) [5, 6]. Однако, в качестве центров рассеяния в таких системах будут выступать молекулы C_{60} , $Me@C_{60}$ и отдельные атомы металла с соответствующими значениями МФФ молекул и множителей рассеяния атомов. При этом важно отметить, что уменьшение концентрации легирующего компонента, приводящее к неполному заполнению междуузельных или внутримолекулярных пустот, можно рассматривать как растворение вакансий в металлической или молекулярной подрешетке по способу замещения. Исходя из представлений, описанных в [7], рассеяние рентгеновских лучей таким раствором эквивалентно рассеянию идеальным кристаллом, состоящим из неких условных атомов или молекул одного сорта с усредненной функцией рассеяния, которая в линейном приближении пропорциональна концентрации или коэффициенту заполнения компонентами узлов соответствующих подрешеток, величина которого изменяется в интервале ($0 < c < 1$). Значения структурных множителей F^2 и знаки функций рассеяния компонентов для главных рентгеновских отражений модельных фуллеридов с кубической решеткой представлены в табл. 1.

Таблица 1

hkl		111	200	220	311
Al	F ²	16f _{C60} ²	16f _{C60} ²	16f _{C60} ²	16f _{C60} ²
	(F*) ²	16(f _{C60} +cf _{Me}) ²	16(f _{C60} +cf _{Me}) ²	16(f _{C60} +cf _{Me}) ²	16(f _{C60} +cf _{Me}) ²
Bi	F ²	16(f _{C60} -cf _{Me}) ²	16(f _{C60} +cf _{Me}) ²	16(f _{C60} +cf _{Me}) ²	16(f _{C60} -cf _{Me}) ²
Cl	F ²	16f _{C60} ²	16(f _{C60} -2cf _{Me}) ²	16(f _{C60} +2cf _{Me}) ²	16f _{C60} ²
+/-	f _{C60}	+	0	-	-
	f _{Me}	+	+	+	+
H		8	6	12	24

Анализ выражений для структурных множителей с учетом знака функции молекулярного рассеяния позволяет качественно судить о характере перераспределения интенсивностей линий на дифрактограммах при формировании металлофуллереновых клатратов различного типа.

С целью количественного определения степени влияния внедренной в фуллерит примеси на вид дифракционной картины были теоретически рассчитаны и построены концентрационные зависимости соотношения интенсивности рентгеновских отражений для модельных систем: ГЦК фуллерид с атомами висмута в октаэдрических междуузлиях кристаллической решетки (рис. 2), ГЦК

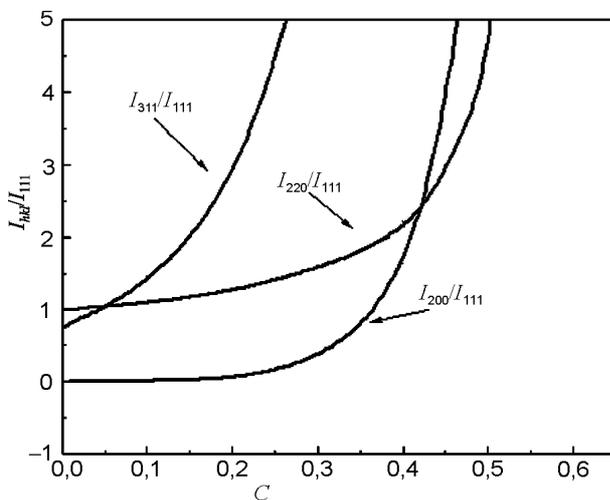


Рис. 2. Соотношение интенсивностей рентгеновских линий как функция от коэффициента заполнения атомами висмута октаэдрических пустот ГЦК кристалла фуллерита.

фуллерид, сформированный из эндодральных молекул Bi@C₆₀ (рис. 3), и ГЦК фуллерид с атомами серебра в тетраэдрических междуузлиях кристаллической решетки (рис. 4). Расчет производился в интервале изменения

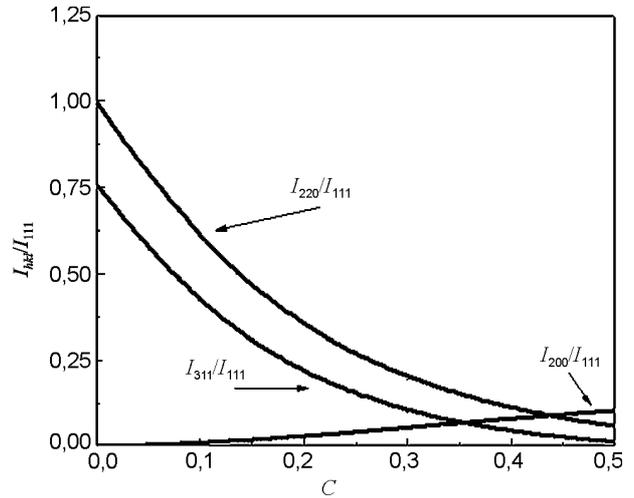


Рис. 3. Соотношение интенсивностей рентгеновских линий как функция от коэффициента заполнения атомами висмута внутримолекулярных пустот ГЦК кристалла фуллерита.

коэффициента заполнения пустот от 0 до 0,5. При этом принималось, что параметр решетки легированных фуллеритов имеет постоянное значение и равен $a = 14,2 \text{ \AA}$.

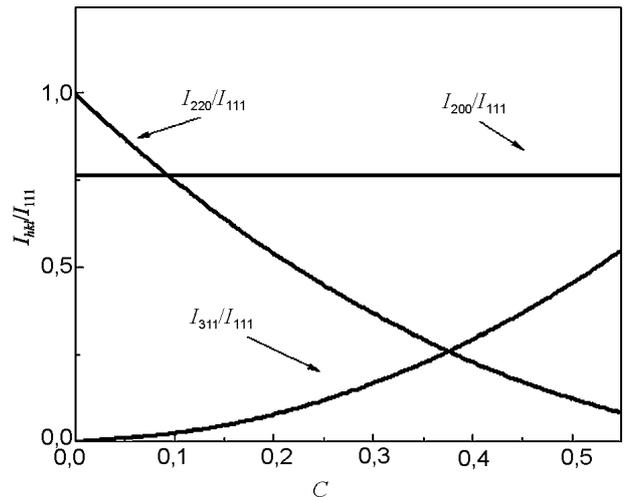


Рис. 4. Соотношение интенсивностей рентгеновских линий как функция от коэффициента заполнения атомами серебра тетраэдрических пустот ГЦК кристалла фуллерита.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 2 – 4, показал, что введение примеси в пустоты ГЦК кристалла фуллерита приводит к значительному перераспределению соотношения интенсивности рентгеновских отражений. Причем характер перераспределения интенсивностей дифракционных максимумов может служить качественным признаком преимущественно формируемой структуры фуллерида. А количественной мерой содержания примеси, внедренной в решетку, может

служить величина соотношения интенсивностей отражений различных hkl . Из приведенных зависимостей видно, что для фуллеридов со структурным типом меди и NaCl наиболее чувствительным параметром к концентрации примеси является отношение интенсивностей отражений (111) и (311), а для фуллеридов со структурным типом CaF_2 – отношение $I_{(111), (311)}/I_{(220), (200)}$ или $I_{(220)}/I_{(200)}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ КОНДЕНСАТОВ СИСТЕМЫ C_{60} -Bi

С учетом установленных закономерностей был проведен анализ дифракционных картин нетекстурированных пленок фуллерита, облученных потоком ускоренных ионов висмута.

По данным рентгеновского флуоресцентного анализа пленки фуллерита, облученные ионами висмута, представляли собой металлофуллереновые конденсаты с интегральным соотношением атомов висмута и молекул фуллерена равным $N_{\text{Bi}}/N_{\text{C}_{60}} \approx 1$. При этом экспериментальные дифрактограммы от данных образцов (рис. 5) содержали отражения на углах, соответствующих межплоскостным расстояниям кристаллов чистого висмута и ГЦК фуллерита, что указывает на формирование двухфазной структуры пленок. Однако соотношение интенсивностей отражений от ГЦК фазы данного композита не соответствует характерным значениям для чистого фуллерита. Тот факт, что наиболее сильной линией на дифрактограмме является отражение (311) свидетельствует о формировании струк-

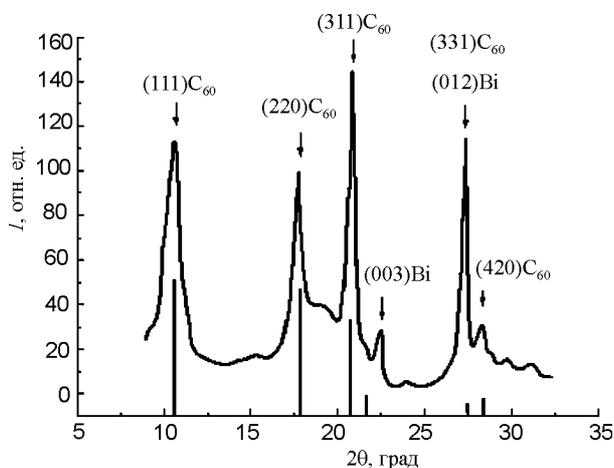


Рис. 5. Экспериментальная дифрактограмма пленки фуллерита, допированной атомами висмута.

туры, в которой часть атомов висмута занимает октаэдрические пустоты ГЦК кристалла фуллерита. Исходя из величины соотношения $I_{(111)}/I_{(311)} \approx 0,7$ была проведена оценка коэффициента заполнения висмутом октаэдрических пустот кристалла фуллерита, по результатам которой значение коэффициента заполнения составило $c \approx 0,1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе теории рассеяния проведен анализ особенностей дифракции рентгеновских лучей модельными системами металлофуллереновых клатратов, образованных в результате заполнения атомами легирующего компонента октаэдрических, тетраэдрических и внутримолекулярных пустот ГЦК кристалла фуллерита. Показано, что формирование легирующим компонентом периодических структур, задаваемых матрицей фуллерита, приводит к значительному изменению соотношения интенсивностей рентгеновских линий, характер и величина которого определяется в основном параметром решетки, типом преимущественно формируемой структуры фуллерита, сортом легирующих частиц и концентрацией заполненных атомами металла пустот кристалла фуллерита.

На основе установленных закономерностей проведен анализ структуры нетекстурированных пленок фуллерита, облученных потоком ускоренных ионов висмута с энергией ~100 эВ. Экспериментально обнаружено, что ионное облучение приводит к насыщению фуллерита атомами висмута, которые при результирующем соотношении компонентов в пленке $N_{\text{Bi}}/N_{\text{C}_{60}} \approx 1$ преимущественно сегрегированы в виде отдельной фазы. При этом часть атомов висмута размещается в октаэдрических пустотах ГЦК кристалла фуллерита, образуя металлофуллереновый клатрат с интегральным коэффициентом заполнения пор равным $c \approx 0,1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шулаков Е.В., Диланян Р.А., Рыбченко О.Г., Шехтман В.Ш. Молекулярный формфактор и анализ дифракционной картины кристаллов фуллерена//Кристаллография. – 1996. – Т. 41, № 1. – С. 39-42.

2. Bernshtein V., Oref I. Surface diffusion and desorption of exohedral Li⁺ from the surface of fullerene//Phys. Rev. A. – 2001. – Vol. 63. – P. 043201-043209.
3. Пуха В.Е., Михайлов И.Ф., Дроздов А.Н., Фомина Л.П. Зависимость коэффициента конденсации висмута от энергии частиц, осаждаемых из ионного пучка на кремниевые подложки//Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, Вып. 3. – С. 572-574.
4. Дроздов А.Н., Вус А.С., Пуха В.Е., Зубарев Е.Н., Пугачев А.Т. Молекулярное расплывание фуллерита низкоэнергетичными ионами висмута//Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, Вып. 5. – С. 1034-1038.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 863 с.
6. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 631 с.
7. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ДОМІШКИ В КРИСТАЛАХ МЕТАЛОФУЛЛЕРЕНІВ НА СПІВВІДНОШЕННЯ ІНТЕНСИВНОСТЕЙ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ЛІНІЙ

**А.М. Дроздов, О.С. Вус,
В.Є. Пуха, А.Т. Пугачов.**

В роботі приведені результати досліджень особливостей формування дифракційних картин кристалами легованих фуллеритів. Встановлені закономірності зміни співвідношення інтенсивностей дифракційних піків під час заповнення атомами металів порожнин кристалічної ґратки фуллериту. Показано, що наявність домішки в порожне-ках кристалу фуллерита значним чином впливає на співвідношення інтенсивностей рентгенівських рефлексів.

IMPURITY CONCENTRATION INFLUENCE ON THE CORRELATION OF THE X-RAY LINES INTENSITY IN METAL-FULLERENE CRYSTALS

**A.N. Drozdov, A.S. Vus,
V.E. Pukha, A.T. Pugachov**

The results of investigation of the X-ray pattern forming features by the doped fullerites crystals are presented in the work. The change correlation principles of the diffraction peaks intensity during the filling of the interstitial site of crystalline lattice of fullerites by the metal atoms are established. It is showed, that the impurity presence in the interstitial site of the fullerites crystal essentially effects on the X-ray reflex intensities correlation.