

Визуализация в прямом пространстве ближнего и “среднего” дальнего порядка в некристаллической структуре отдельной наночастицы сульфида кадмия

А. С. Ворох¹⁾, А. А. Ремпель

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15 декабря 2009 г.

Предложен метод идентификации некристаллической структуры наночастиц CdS в прямом пространстве путем интерпретации изображения, полученного методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Визуализированы ближний, “средний” дальний порядок и микродеформации в неупорядоченной плотноупакованной структуре наночастицы CdS. Показано, что отображение в прямом пространстве “средней” решетки с пространственной группой $P6$ возникает вследствие эффекта муара в некристаллической структуре.

Как правило, атомную структуру конденсированных сред определяют как кристаллическую, где имеется дальний порядок и трансляционная симметрия, или как аморфную, где есть только ближний порядок. Для идентификации структуры наноразмерных частиц таких представлений недостаточно, поскольку в наносостоянии могут быть реализованы некристаллические структуры, которые в крупнокристаллическом состоянии неравновесны.

Так, согласно гипотезе Кеплера [1], максимальной плотностью упаковки одинаковых шаров обладают гексагональная плотнейшая (ГПУ) и гранецентрированная кубическая (ГЦК) упаковки. Обе структуры свойственны крупнокристаллическим веществам, обладают трансляционной симметрией и характеризуются периодическими последовательностями плотноупакованных слоев $\dots AB-AB-AB \dots$ (ГПУ) и $\dots ABC-ABC \dots$ (ГЦК). При попытках [2] доказать гипотезу Кеплера обнаружено, что в случае конечного числа шаров-атомов возможны структуры с большей плотностью, чем у ГЦК и ГПУ структур [3]. Такие более плотные структуры могут быть энергетически выгодны для наночастиц. Действительно, наноматериалам свойственны два иных способа плотнейшей упаковки: например, кластеры металлов имеют икосаэдрическую структуру [4], наночастицам CdS свойственна неупорядоченная плотноупакованная структура [5, 6].

Формально такие структуры не имеют дальнего порядка, и у них отсутствует трансляционная симметрия. По этой причине Junkermeier и др. [7], установив наличие ближнего и отсутствие дальнего порядка в наночастицах CdS, сделали вывод об их

аморфной структуре. Однако рентгенограммы нанопорошков и тонких пленок сульфида кадмия, как правило, содержат три характерных рефлекса в диапазоне углов 2θ от 15° до 60° , что указывает на наличие специфического дальнего порядка в структуре нано-CdS. Проведенная нами интерпретация рентгенограмм наноструктурированного CdS, в том числе путем расчета рассеяния от порошка модельных наночастиц на основе формулы Дебая [5, 6], показала, что отражения дают “среднее” положение атомов в неупорядоченной плотноупакованной структуре наночастицы CdS, которая не является кристаллической, но и не является аморфной.

Тем не менее, информация, полученная дифракционными методами, недостаточна для идентификации некристаллической структуры наноматериалов по двум причинам:

1) рассеяние происходит на множестве частиц (наночастиц порошка или доменов пленки), в результате чего “усредняется” пространственное положение атомов в некристаллической структуре по всем частицам порошка;

2) в отличие от кристаллических структур, отсутствует однозначное соответствие между представлением некристаллической структуры в прямом и обратном пространствах.

Вследствие этого, рентгенограммы от неупорядоченной плотноупакованной структуры нано-CdS [5, 6] и от икосаэдрической структуры металлических кластеров [4] оказываются практически одинаковыми. Различить эти две плотноупакованные структуры можно лишь путем визуализации в прямом пространстве некристаллической структуры отдельной наночастицы. Прямым методом визуализации является просвечивающая электронная микро-

¹⁾ e-mail: vorokh@ihim.uran.ru

скопия высокого разрешения HRTEM (high resolution transmission electron microscopy).

В связи с этим в данной работе осуществлена идентификация некристаллической структуры отдельной наночастицы сульфида кадмия CdS в прямом пространстве путем интерпретации HRTEM-изображения.

Заметим, что в работе [8] на HRTEM-изображении “наностержня” CdS уже была показана неперриодическая последовательность плотноупакованных слоев. Однако авторы [8] идентифицировали последовательность перемежающихся участков *ABA* и *ABC* как смесь двух кристаллических фаз – кубической и гексагональной. Но в некристаллической структуре отсутствует трансляционная симметрия, поэтому и проекция наночастицы не является упорядоченной решеткой. Кроме того, при интерпретации HRTEM-изображения следует учитывать проявление эффекта муара, который возникает в результате рассеяния электронов на двух накладывающихся периодических решетках кристаллических частиц [9].

Нанокристаллический порошок сульфида кадмия CdS получали химическим осаждением при температуре 325 К из водного щелочного раствора аммиака с начальными концентрациями $C_{\text{NH}_3} = 1.5$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}} = 0.025$ и $C_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 0.005$ моль·л⁻¹ по ранее описанной методике [10]. Аттестация структуры порошков и тонких пленок CdS проведена методами рентгеновской дифракции и описана в работах [5, 6]. Атомное строение наночастиц CdS в прямом пространстве изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на просвечивающем электронном микроскопе JEM3010 фирмы JEOL. Съемку вели при напряжении 400 кэВ (длина волны – 2 пм). Апертура (диафрагма) составляла 225 нм, константа прибора – 2.05 мкм·нм. Анализ HRTEM-изображений проводили с помощью программы обработки изображений Gatan Digital Micrograph 3.9.0 for GMS4.0.

В работах [5, 6] структура нанопорошков и тонких пленок сульфида кадмия определена нами как неупорядоченная плотноупакованная. В отличие от плотноупакованных структур вюрцита *B4* и сфалерита *B3*, свойственных крупнокристаллическому CdS, структура нано-CdS характеризуется неперриодической последовательностью слоев упаковки, например *ABCBCA*. Ближний порядок идентичен во всех трех плотноупакованных структурах CdS – неупорядоченной, гексагональной и кубической.

Несмотря на неупорядоченность и отсутствие трансляционной симметрии, в некристаллической

плотноупакованной структуре имеется “средний” дальний порядок [5], что проявляется в виде ярко выраженных максимумов интенсивности в дифракционном эксперименте. А именно, при рассеянии на стохастически чередующихся слоях упаковки в результате интерференции волн информация о взаимном расположении слоев исчезает, а остается только информация о том, что атомы находятся в слоях упаковки, которые могут занимать в пространстве любое из трех положений – *A*, *B* или *C*, что равносильно представлению, что слой находится во всех трех положениях с одинаковой вероятностью 1/3. Благодаря такому подходу, некристаллической структуре может быть сопоставлена решетка с гексагональной (пр. гр. № 168 *P6* (C_6^1)) симметрией и параметрами элементарной ячейки $a = 0.236$ нм и $c = 0.334$ нм, где a – расстояние между проекциями всех атомов на плоскость упаковки, c – расстояние между ближайшими плотноупакованными слоями одноименных атомов (Cd или S). В ячейке “средней” решетки атомы Cd и S занимают однократные позиции $1(a)$ с координатами $(00z)$, где z равно 0 и $1/\sqrt{24}$, соответственно; степень заполнения этих позиций равна 1/3. Позиции $1(a)$ имеют точечную группу симметрии 6 (C_6), которая включает 6 элементов симметрии H_1-H_6 полной гексагональной группы $6/mmm$ [11, 12]. Поскольку “средняя” решетка служит, прежде всего, для описания результата дифракции и не описывает реальное положение атомов в частице, то для определения физического положения атомов в некристаллической структуре необходимо рассмотреть частицу в прямом пространстве.

Идентификация некристаллической структуры CdS в прямом пространстве проведена путем интерпретации HRTEM-изображения. На рис.1 показано полученное методом HRTEM изображение наночастицы CdS с хорошо различимыми колонками атомов. Чтобы точно определить положение атомных колонок, путем контрастирования изображения были определены максимумы интенсивности, на которые с учетом межатомных и межплоскостных расстояний были нанесены окружности. Измерение всех возможных характерных межатомных и межплоскостных расстояний показало, что на снимке отображены плотноупакованные слои “в разрезе”. Иначе говоря, электронный пучок проходит параллельно слоям упаковки наночастицы и совпадает с трансляцией в направлении $[100]$ для средней решетки *P6* неупорядоченной структуры.

Атомные колонки на изображении являются колонками атомов кадмия, менее проникаемого для электронного пучка. Различить колонки атомов кад-

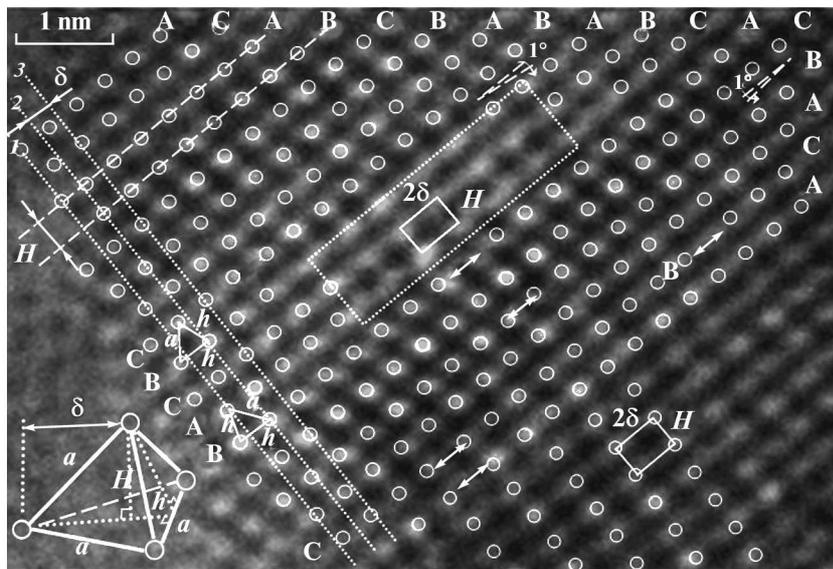


Рис.1. HRTEM-изображение наночастицы CdS в проекции, перпендикулярной слоям упаковки. Окружностями отмечены максимумы интенсивности. В левом нижнем углу изображен тетраэдр, параметры a , h , H , δ которого соотносятся с характерными расстояниями между колонками. Слои упаковки расположены под углом 45° к горизонтали. По пересечению с линиями 1, 2 и 3 слои проиндексированы как A, B и C, соответственно. Микродеформации в слоях упаковки указаны стрелками, показаны расхождения слоев на угол, равный 1° . Выделенные пунктиром участки в центре и правом нижнем углу HRTEM-изображения представляют собой решетку с прямоугольной элементарной ячейкой $H \times 2\delta$, описывающей узлы средней решетки (пр. гр. $P6$) неупорядоченной структуры CdS

мия и серы можно лишь в том случае, если расстояние между ними больше суммы ковалентных радиусов Cd и S [13, 14]; для координационного числа 4 эта сумма равна 0.245–0.252 нм. В представленной на рис.1 проекции расстояние между колонкой атомов Cd и ближайшей колонкой атомов S существенно меньше и составляет $0.41/\sqrt{8} = 0.145$ нм. Расстояние между одноименными атомами в крупнокристаллических структурах CdS равно 0.413 нм, в наноструктурированном сульфиде кадмия оно, как правило, несколько меньше – 0.409 нм [6]. Межатомное расстояние, определенное из HRTEM-изображения, находится в пределах 0.41 ± 0.01 нм.

Ближний порядок в плотноупакованных структурах определяется тетраэдрическим окружением. В двухатомном соединении CdS атом серы находится в центре масс тетраэдра, вершины которого образуют атомы кадмия. Такой тетраэдр изображен в левом нижнем углу рис.1. Хорошо видно, что все характерные расстояния между атомными рядами и колонками на HRTEM-изображении соответствуют расстояниям в таком тетраэдре. Так, тройка ближайших друг к другу колонок атомов на HRTEM-изображении представляют собой проекцию тетраэдра на плоскость, рассекающую его по одному ребру

и высотам двух граней; на тетраэдре (см. рис.1) линии сечения изображены пунктиром. Поэтому расстояния между тремя колонками равны a , h и h , где $h = a\sqrt{3}/2 = 0.36$ нм – высота грани тетраэдра. Атомные колонки на расстоянии a принадлежат разным слоям упаковки, расстояния h между соседними колонками в одном слое, две другие стороны с длинами a и h соответствуют расстояниям между ближайшими колонками разных слоев. Вследствие изменения характера чередования слоев меняется и симметрия проекции тетраэдра (см.рис.1), что аналогично явлению двойникования в крупнокристаллических образцах.

Поскольку три вершины тетраэдра из четырех принадлежат одному слою упаковки, а четвертая – другому, то высота тетраэдра $H = a\sqrt{2/3} = 0.34$ нм есть расстояние между слоями упаковки. “Слой упаковки”, которому сопоставлен эквидистантный ряд окружностей, транслировался на расстояние H между слоями и совмещался с максимумами интенсивности в данном ряду, чтобы идентифицировать эти слои. В итоге большинство максимумов интенсивности было описано в рамках плотноупакованной структуры. Часть максимумов интенсивности на двух участках HRTEM-изображения – в выделенном

пунктиром прямоугольнике в центре и в правом нижнем углу (см. рис.1), – не описываются как слои упаковки, поэтому их интерпретация требует иного подхода и будет рассмотрена далее.

Определение характера чередования слоев упаковки проводили следующим образом. Сдвиг плотноупакованных слоев относительно друг друга соответствует расстоянию между проекцией вершины тетраэдра на плоскость и любой из трех вершин в той же плоскости, что равно $\delta = h \times 2/3 = a/\sqrt{3} = 0.24$ нм. Параллельно оси зоны [100] решетки $P6$ и, соответственно, перпендикулярно слоям упаковки через расстояние δ проведены параллельные линии 1, 2 и 3 (см. рис.1). Пересечение линией 1, 2 или 3 атомной колонки, принадлежащей конкретному слою упаковки, позволяет проиндексировать слой как A , B или C . Таким образом, слои с идентичными индексами пересекаются одной линией и расположены строго друг над другом. В результате индексации в наблюдаемой наночастице CdS определена последовательность слоев упаковки, указанная вдоль верхнего края рис.1. Полная последовательность слоев упаковки, представленных на HRTEM-изображении (рис.1), имеет вид $ACABCBABABCACBACA$. Поскольку эта последовательность неперIODическая, то структура однозначно является некристаллической плотноупакованной.

Подробный анализ HRTEM-изображения позволяет определить микродеформации даже в некристаллической структуре. В некоторых слоях упаковки трансляция атомных колонок сбивается и затем вновь продолжается: иногда в рамках того же слоя, иногда со смещением в другой слой. Так, на рис.1 можно видеть, что центральный фрагмент ряда $ACABCBABABACA-CBACA$ “сбивается” целиком в последовательность $CBACAB$, то есть полностью смещается на расстояние δ относительно исходного положения (слой A переходит в B , B в C , C в A). Кроме того, практически весь этот фрагмент отклонен от остальной последовательности слоев на 1° (см. рис.1).

Таким образом, участок без микродеформаций оказывается относительно небольшим и определяется началом ряда $ACABCBABABABCACBACA$. Можно сказать, что только данный фрагмент тождествен области когерентного рассеяния в дифракционном эксперименте, что согласуется с характерным размером частиц 5 нм, определенным по экспериментальному уширению линий рентгенограмм и расчетами по формуле Дебая [5, 6]. В целом, определение положения атомных колонок, слоев упаковки и их чередования позволило идентифицировать в прямом

пространстве ближний порядок в некристаллической структуре наночастицы, а также установить наличие микродеформаций.

Теперь рассмотрим участки изображения, выделенные пунктиром в центре и в правом нижнем углу (см. рис.1), которые нельзя идентифицировать как плотнейшую упаковку. На этих участках максимумы интенсивности тоже лежат на линиях, соответствующих слоям упаковки с тем же самым межплоскостным расстоянием H . Но расстояния между максимумами в одном ряду не совпадают с трансляцией колонок в слое упаковки CdS, равной $a = 0.41$ нм. В целом распределение максимумов интенсивности на обоих выделенных участках идентично и определяется периодической решеткой с прямоугольной элементарной ячейкой со сторонами H и 2δ .

Схема интерпретации обсуждаемых участков HRTEM-изображения показана на рис.2. С исходного HRTEM-изображения (рис.2а) рассчитано фурье-преобразование $\Phi[U(r)]$, эквивалентное электронной дифракции с выделенного участка изучаемой наночастицы CdS. Анализ фурье-образа электронного потенциала (рис.2б) показал, что в обратном пространстве максимумы интенсивности представляют собой рефлексы от оси [100] средней (пр. гр. $P6$) решетки неупорядоченной структуры.

Кроме рефлексов решетки $P6$, имеются также две широкие диффузные полосы, не проходящие через структурные узлы обратной решетки, параллельные направлению [100] и лежащие на расстояниях, соответствующих структуре сфалерита. При наложении маски на фурье-образ (рис.2с) были выделены рефлексы оси [100] средней (пр. гр. $P6$) решетки, а диффузные полосы и нулевой рефлекс закрыты маской. Периодические диффузные эффекты, не проходящие через структурные узлы обратной решетки, могут быть связаны с ближним порядком и возникновением волн атомных смещений [12, 15, 16], которые в данном случае возникают из-за неперIODического чередования слоев упаковки. Таким образом, диффузные полосы представляют в обратном пространстве информацию о конкретной последовательности слоев упаковки, поэтому их положение на расстояниях, характерных для структуры сфалерита, обусловлено наличием в неупорядоченной структуре участков типа $ABCAB \dots$ – малых последовательностей слоев упаковки, аналогичных кубической структуре. Иными словами, диффузные эффекты обусловлены наличием особых тетраэдрических кластерных группировок.

Обратное фурье-преобразование $\Phi[\Phi[U(r)]]$ от маски фурье-образа привело к отображению в прямом

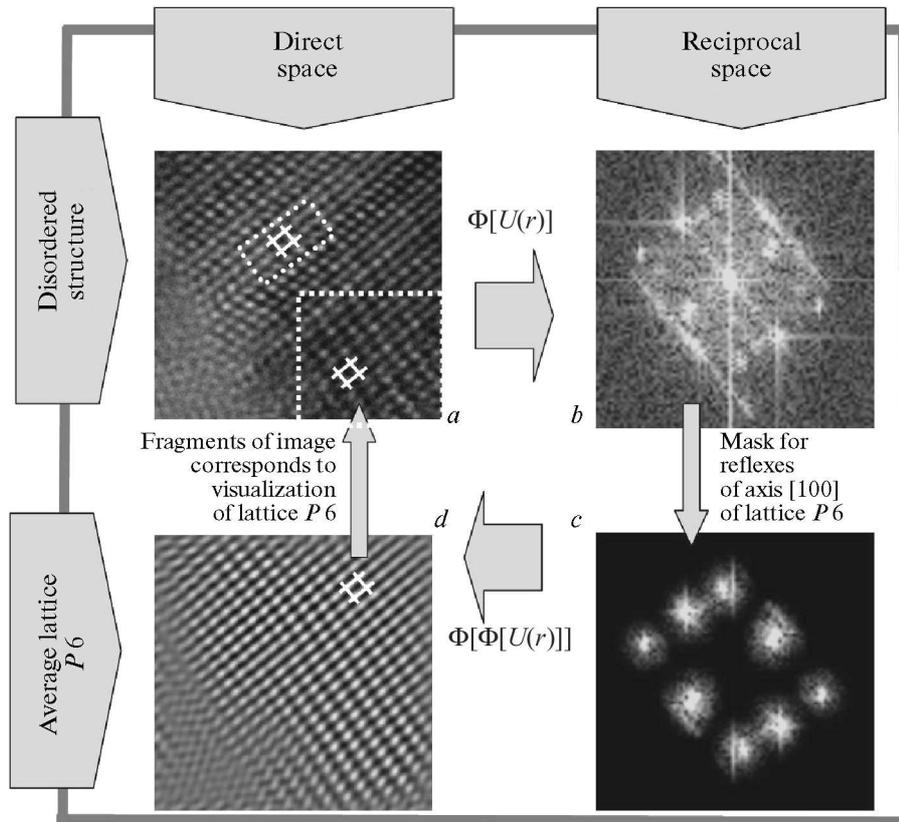


Рис.2. Схема обработки HRTEM-изображения, представленного на рис.1. Участки с прямоугольной ячейкой, выделенные пунктиром на исходном (а) HRTEM-изображении, получают объяснение после следующих действий: (b) фурье-преобразование, (c) наложение маски на фурье-образ и (d) обратное фурье-преобразование в прямое пространство, где возникает идентичная прямоугольная ячейка, являющаяся визуализацией средней (пр. гр. $P6$) решетки неупорядоченной структуры CdS

пространстве периодической решетки с элементарной прямоугольной ячейкой $H \times 2\delta$ (рис.2d), идентичной решетке на выделенных пунктиром участках рис.1. Заметим, что между величинами δ и H и параметрами a и c элементарной ячейки средней (пр. гр. $P6$) решетки имеется взаимнооднозначное соответствие. Таким образом, несмотря на очевидное отличие структуры фрагментов, выделенных пунктиром на рис.2а, от неупорядоченной плотноупакованной структуры, данные фрагменты представляют собой визуализацию средней (пр. гр. $P6$) решетки некристаллического сульфида кадмия CdS.

Отображение на HRTEM-изображении кристаллической средней (пр. гр. $P6$) решетки есть визуализация в прямом пространстве “среднего” дальнего порядка в некристаллической структуре наночастицы CdS. В данной проекции при совмещении слоев упаковки расстояние между атомными колонками составит $\delta = 0.24$ нм, что меньше линейной длины расположенных рядом двух атомов Cd, составляющей около

0.6 нм [13]. Ясно, что разрешение микроскопа не позволяет визуализировать два или три слоя упаковки, совмещенных в плоскости проходящего пучка. В результате малого расстояния между колонками электронный пучок претерпевает рассеяние и оставляет на HRTEM-снимке результат интерференции в виде средней решетки.

Данный эффект вызван проявлением волновой природы электронов. Но, в отличие от муара [9], возникающего в результате наложения двумерных проекций решеток кристаллических зерен, эффект средней решетки на рис.1 возникает вследствие наложения одномерных проекций слоев упаковки A , B и C . Таким образом, эффект муара позволяет визуализировать “средний” дальний порядок в некристаллических структурах, в частности, при наложении одномерно-упорядоченных объектов, например слоев упаковки.

Интерпретация изображения, полученного с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, позволяет идентифицировать

некристаллическую структуру наночастицы CdS как неупорядоченную плотноупакованную. Данная структура не является аморфной, поскольку, кроме ближнего порядка, обладает “средним” дальним порядком. Дальний порядок проявляется в прямом пространстве HRTEM-изображения как распределение узлов средней (пр. гр. $P6$) решетки неупорядоченной плотноупакованной структуры наночастицы. Данный эффект можно описать как муар для одномерного случая.

В заключение отметим, что методом просвечивающей электронной микроскопии отображаются атомные колонки, упорядоченные вдоль оси пучка, то есть визуализация обусловлена периодическим расположением атомов. Следовательно, для точной интерпретации HRTEM-изображений необходимо учитывать возможные эффекты муара, возникающего в результате интерференции электронного пучка на периодических как двумерных, так и одномерных атомных структурах.

Авторы признательны за техническую поддержку и помощь в интерпретации данных S. Van den Berghe, W. Van Renterghem (SCK CEN, Моль, Бельгия), Н.С. Кожевниковой, Н.В. Таракиной и А.И. Гусеву (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург). Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 08-03-00111а) и проектом # 09-С-3-1014 программы интеграционных фундаментальных исследований УрО РАН – СО РАН.

1. J. Kepleri, *Strena seu De nive sexangula*, Sac. Caes. Majest. Mathematici. Francofurti-Ad-Moenum, G. Tambach, 1611, 24 pp.

2. T. C. Hales, *Ann. of Mathematics* **162**, 1065 (2005).
3. J. C. Lagarias, *Discrete & Computational Geometry* **27**, 165 (2002).
4. B. D. Hall, D. Zanchet, and D. Ugarte, *J. Appl. Cryst.* **33**, 1335 (2000).
5. А. С. Ворох, А. А. Ремпель, *Докл. Акад. наук* **413**, 743 (2007).
6. А. С. Ворох, А. А. Ремпель, *ФТТ* **49**, 143 (2007).
7. C. E. Junkermeier, J. P. Lewis, and G. W. Bryant, *Phys. Rev. B* **79**, 125323 (2009).
8. P. Christian and P. O'Brien, *Chem. Commun.* **22**, 2817 (2005).
9. C. Rentenberger, T. Waitz, and H. P. Karnthaler, *Scripta Mater.* **51**, 789 (2004).
10. А. С. Ворох, Н. С. Кожевникова, *Докл. Акад. наук (физика)* **419**, 58 (2008).
11. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986.
12. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург, УрО РАН, 2001.
13. *Crystallographica*, v1. 60a ©Oxford Cryosystems, 1995-99.
14. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd Edit., Ithaca, Cornell University Press, 1960.
15. J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, 3rd revised Edit., Amsterdam, North-Holland Publ., 1995.
16. А. И. Гусев, *УФН* **176**, 717 (2006).