

ФОРМУВАННЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНИХ ФУНКЦІЙ АМОΡФНИХ РЕЧОВИН В ОБЛАСТІ БЛИЖНЬОГО ПОРЯДКУ

В.П. Іваницький, В.І. Сабов

Ужгородський національний університет

88000, Підгірна, 46, Ужгород,

e-mail: ivanc@univ.uzhgorod.ua

В області ближнього порядку досліджено закономірності формування інтерференційних функцій аморфних речовин з повним орієнтаційним безпорядком. Встановлено, що визначальний вплив на формування інтерференційних функцій задають перші координаційні сфери аморфної сітки. Основні особливості цих функцій повністю проявляються при врахуванні 6 – 8 координаційних сфер. Порівняння отриманих результатів з експериментальними даними показує, що по відносній інтенсивності осциляцій інтерференційних функцій області когерентного розсіювання електронів не можуть перевищувати в аморфній сітці з повним орієнтаційним безпорядком розмірів 5 – 7 координаційних сфер.

Вступ

На сьогодні практична більшість матеріалів може бути отримана у вигляді тонких зрізів товщиною порядку 0,1 мкм, що дає можливість ефективного використання електронікроскопічних та електронографічних методів вивчення їх структури [1]. Така ситуація робить надзвичайно важливим питання аналізу достовірності та точності результатів, отримуваних різними електронікроскопічними методами. Особливо це стосується електронографічних досліджень складних аморфних об'єктів із використанням функцій радіального розподілу атомів. Але в більшості робіт акцент робиться на математичному апараті методу, в той час як фізична сутність явищ, які описуються цим математичним апаратом, залишається розкритою не повністю. Наведені вище міркування роблять актуальним всебічний розгляд питань аналізу особливостей використання методів електронографії для складних аморфних речовин з акцентуванням основної уваги на його фізичну сутність. Дана робота розглядає один із важливих аспектів електронографічного методу –

закономірності формування інтерференційних функцій, як основної структурної характеристики аморфних речовин.

Метод досліджень

Математично процес дифракційного експерименту описується процедурою фур'є-аналізу функції густини $\rho(\vec{r})$ об'єкта, в результаті виконання якої отримується спектр гармонік цієї функції [2]

$$\Psi(\vec{s}) = \int_0^{\infty} \rho(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{s} \vec{r}) dV_r, \quad (1)$$

де \vec{s} – хвильовий вектор розсіяного зонduючого випромінювання, \vec{r} – радіус-вектор, що задає положення атомів в просторі об'єкта, i – уявна одиниця, а dV_r – елементарний об'єм в просторі об'єкта. Фізично фур'є-аналіз функції густини об'єкта являє собою розсіювання гармонічної хвилі зонduючого випромінювання на цьому об'єкті.

Функція $\Psi(\vec{s})$ безпосередньо визначається із експериментально зареєстрованої інтенсивності розсіювання зонduючого випромінювання. Кожна гармоніка цієї функції відповідає одній

фіксованій міжатомній відстані в структурі об'єкта. Але вилучити із неї окремі гармоніки і однозначно проаналізувати на їх основі структуру досліджуваної речовини на сьогодні практично неможливо. Тому будь-які експериментальні дослідження структури аморфних речовин прямими дифракційними методами дають лише наближені дані. В результаті бажано було б мати різні критерії і закономірності, які дозволяли б прямо із експериментальних даних визначати основні параметри структури аморфних речовин.

На нашу думку, пошук таких закономірностей може ґрунтуватися на тому, що для аморфних речовин базовим структурним елементом, який задає характер кутового розподілу розсіяного зондувального випромінювання, виступає будь-яка пара атомів. Сукупність у зразку всіх таких пар атомів із двох певних хімічних елементів із фіксованою міжатомною відстанню r при рівноімовірній їх орієнтації в будь-якому напрямку простору визначає найпростішу складову “цеглинку” дифрактограми аморфних речовин – інтерференційну функцією (ІФ) пари атомів $i(s)$ [3]. Якщо для конкретності вважати, що в нашу пару входять атом сорту 1 та атом сорту 2, то, згідно з формулою Дебая [4], інтенсивність розсіювання електронів такою парою атомів

$$I(s) = 2F_1(s) \cdot F_2(s) \cdot [i(s)+1] = 2F_1(s) \cdot F_2(s) \cdot [\sin(sr)/sr+1], \quad (2)$$

де $F_1(s)$ і $F_2(s)$ – атомні амплітуди розсіювання випромінювання для атомів сорту 1 та сорту 2 відповідно.

Суперпозиція ІФ всіх міжатомних відстаней, які реалізуються в структурі зразка, задає спектральну функцію $\Psi(\vec{s})$. Таким чином, положення піків експериментальної інтенсивності розсіювання визначаються сумою великого числа ІФ різних пар атомів $i(s)$. Внаслідок цього різні міжатомні відстані можуть давати вклад в одні і ті ж піки експериментальної інтенсивності. В результаті осциляції ІФ всіх пар атомів при сумуванні накладаються одна на одну

і розділити вклад кожної з міжатомних відстаней в загальному випадку дуже складно. Тому загальні закономірності утворення такої дифракційної картини ми пропонуємо досліджувати шляхом аналізу процесу “трансформації” цієї дифракційної картини при введенні в структуру зразка нових пар атомів.

Розрахунки ІФ проводилися нами з використанням програм, написаних для роботи в програмній оболонці Delfi. При нескладних розрахунках використовувалась і програмна оболонка Microsoft Excel. Для взаємного порівняння ІФ ми використали метод нормування шляхом приведення всіх ІФ до одного атома кластера. Для зручності аналізу отримані інтенсивності множилися на 100.

Вихідною структурою для досліджень було вибрано ідеалізовану кристалічну ґратку типу алмаза з параметром елементарної комірки $a = 0,6$ нм, близьким до значення цього параметра в кристалічній ґратці германію ($a = 0,566$ нм). Модель містила 915 атомів і мала сферичну форму із радіусом $R_m = 1,81$ нм, що відповідає атомній густині $\rho_{at} = 37$ нм⁻³. Область БП було обмежено інтервалом хвильових векторів від 21 нм⁻¹ до 100 нм⁻¹, де реалізуються основні риси цих функцій, і який є основним в експериментальних дослідженнях.

Виходячи із параметрів вихідної моделі, в якості базових структурних елементів досліджуваної аморфної речовини бралися пари атомів із міжатомними відстанями, рівними радіусам КС. Кількості таких пар в моделі бралися рівними КЧ відповідних КС. При цьому в межах кожної КС “розмиття” міжатомних відстаней не проводилося. Тобто, в основі аналізу покладено найпростішу ідеалізовану аморфну структуру, яка має повний орієнтаційний безпорядок.

Результати досліджень та їх обговорення

ІФ першої (базової) КС має 3 осциляції (рис.1). ІФ окремої другої КС включає вже 5 осциляцій. Амплітуди осциляцій цієї ІФ перевищують амплітуди осциляцій

базової ІФ, оскільки в другу КС входить втричі більше атомів, ніж в першу КС (рис.1). Суперпозиція ІФ першої та другої КС утворює загальну ІФ двохкоординатного кластера, яка є досить близькою до ІФ окремої другої КС (рис.1).

Координатне число третьої КС співпадає із координатним числом другої КС. ІФ третьої КС має вже 6 осциляцій. Але її додавання до ростучого кластера приводить до компенсації однієї із 6 осциляцій глибоким мінімумом ІФ двохкоординатного кластера. Тому

сумарна ІФ трьохкоординатного кластера містить теж 5 осциляцій і є подібною до ІФ двохкоординатного кластера. Амплітуди всіх 5 осциляцій досить близькі по величині, але положення максимумів і мінімумів цих осциляцій суттєво різні для двох- та трьохкоординатних кластерів. Зокрема, при додаванні третьої КС перший і п'ятий максимуми зміщуються в бік менших s , а другий, третій та четвертий – в бік більших s (рис.1 та рис.2).

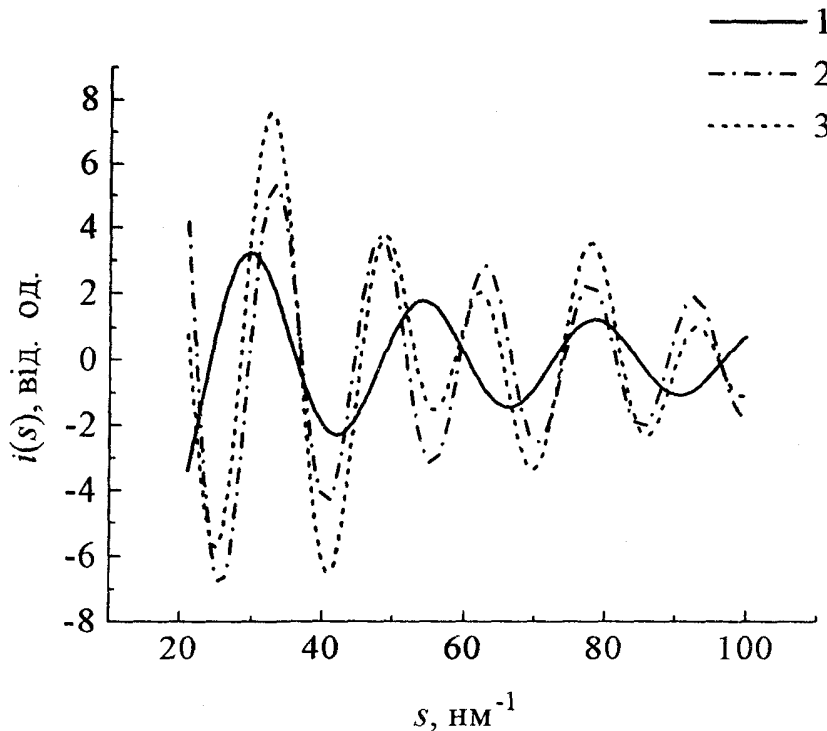


Рис.1. ІФ в області БП: 1) окремої першої КС; 2) окремої другої КС; 3) кластера із двох КС.

ІФ четвертої КС із 9 осциляцій в області БП дає відносно малий внесок, оскільки її координатне число рівне всього шести. Тому її додавання слабо змінює ІФ при переході від кластера із трьох КС до кластера із чотирьох КС (рис.2). На загальній ІФ лишається 5 осциляцій, але в області $s = \text{нм}^{-1}$ з'являється плече, яке є результатом дії одного із піків ІФ четвертої КС.

Дев'ять осциляцій ІФ п'ятої КС із координатним числом 12 мають суттєвий вплив. Тому додавання цієї ІФ до “зростаючого” кластера досить сильно змінює вигляд його ІФ (рис.2). Вона вже має в області БП 7 осциляцій: одна осциляція додається перед першим максимумом ІФ кластера із чотирьох КС, а друга додаткова осциляція є результатом “зростання” плеча, яке виникло на попередньому етапі збільшення кластера.

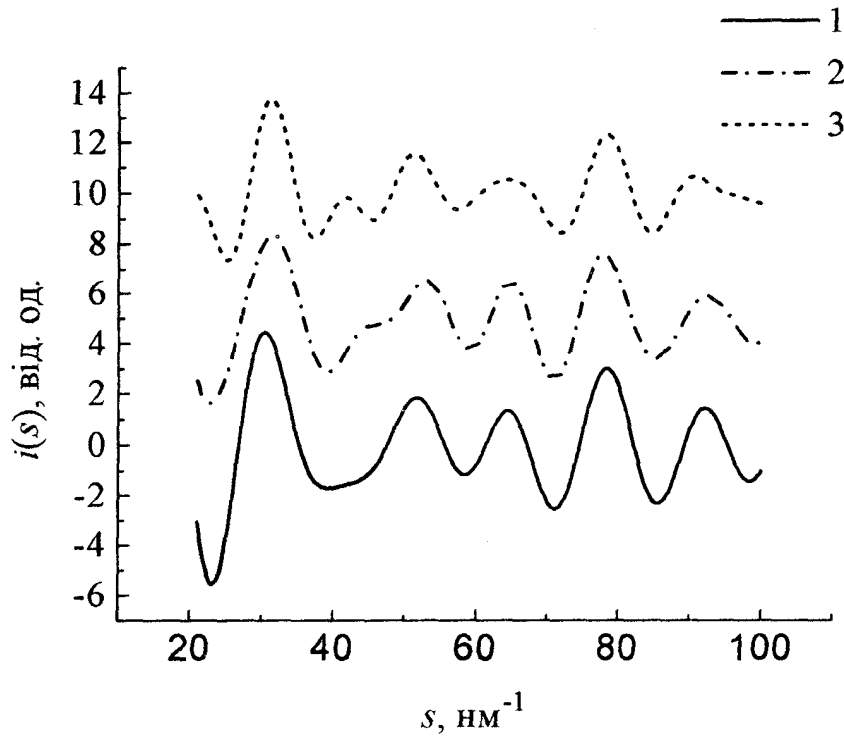


Рис.2. ІФ в області БП: 1) кластера із трьох КС; 2) кластера із чотирьох КС; 3) кластера із п'яти КС.

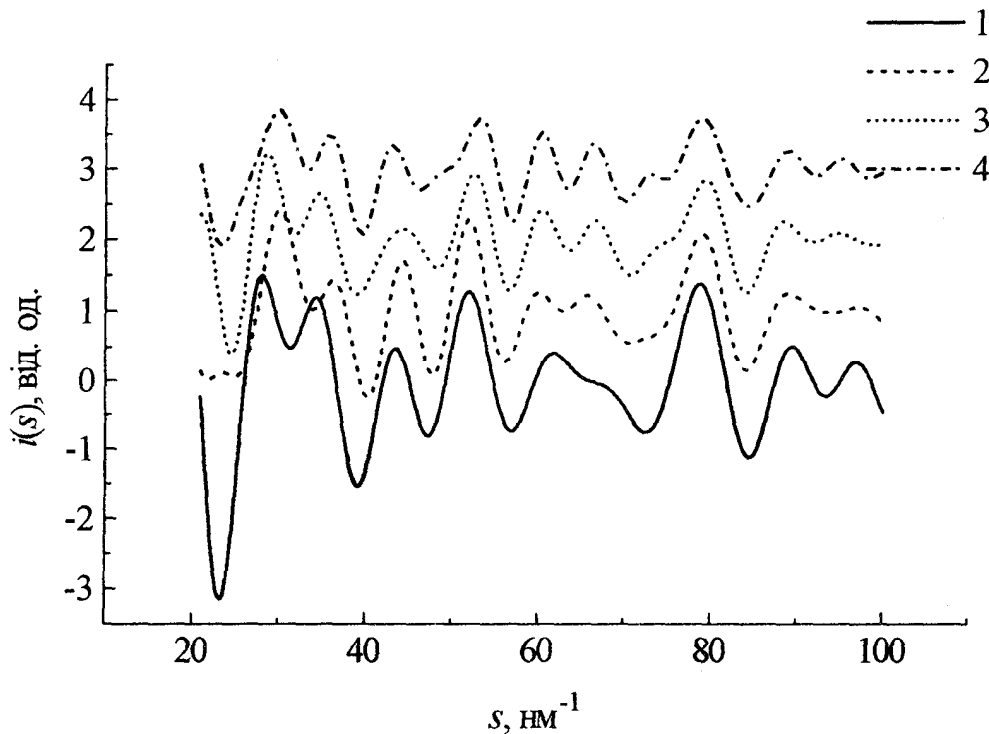


Рис.3. ІФ в області БП: 1) кластера із семи КС; 2) кластера із дев'яти КС; 3) кластера із одинадцяти КС; 4) кластера із тринадцяти КС.

Додавання шостої і сьомої КС є особливим етапом у формуванні загальної ІФ кластера. Оскільки ці КС мають досить

великі координаційні числа (24 і 16 відповідно), то кардинально змінюється і вигляд його ІФ (рис.3). Вона тепер має

вже 9 чітких максимумів і одне плече в області $s = \text{нм}^{-1}$. Додаткові максимуми при цьому виникають за рахунок розщеплення другого та сьомого піків ІФ кластера із 5 КС, а плече з'являється в області п'ятого піку цієї ІФ.

ІФ кластера із семи КС має вже в собі основні риси великого модельного кластера із 35 – 50 КС. Ці риси при наступному “зростанні” кластера до 12 – 14 КС проявляються з більшою чіткістю (рис.3). При цьому проходить більш різке розділення існуючих піків, а наявні плечі стають більш вираженими або перетворюються в нові осциляції ІФ. Але при цьому не виникає жодної нової осциляції, ознаки яких не були б наявні на ІФ кластера із семи КС. Тобто етап приєднання до кластера сьомої

координаційної сфери можна вважати завершальною стадією формування основних рис ІФ всієї модельної структури. Етап же росту кластера від семи до 12 – 14 КС відповідає періоду повного виявлення всіх цих основних рис (рис.4).

Наступне приєднання до кластера нових КС аж до п'ятидесятої включно практично не змінює вигляд і параметри основних рис ІФ моделі (рис.4). Спостерігається лише поступове звуження піків ІФ і з'являються деякі додаткові максимуми із амплітудою, значно меншою, ніж амплітуда основних максимумів ІФ. При цьому додаткові максимуми з'являються в тих областях, де була наявна асиметрія (ознаки плеча) основних максимумів.

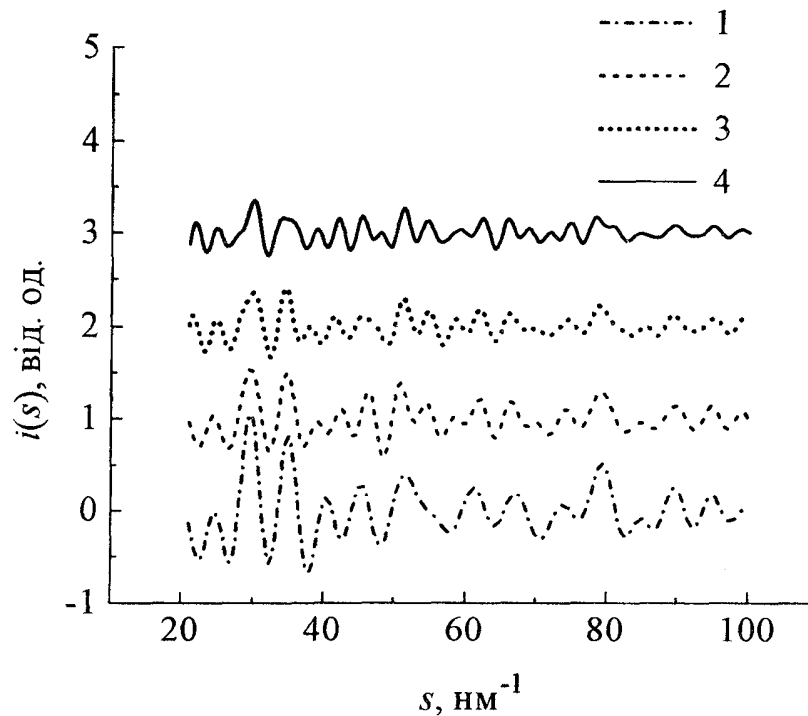


Рис.4. ІФ в області БП: 1) кластера із двадцяти КС; 2) кластера із тридцяти КС; 3) кластера із сорока КС; 4) кластера із п'ятидесяти КС.

Всі отримані нами ІФ умовно можна розділити на три типи, враховуючи особливості їх загального вигляду. ІФ першого типу мають кластери розміром до 5 КС включно (рис.1, 2). Основу цих ІФ складають 5 нерозщеплених базових піків, сформованих вже на етапі переходу

від кластера з однією КС до кластера з двома КС.

ІФ другого типу формують кластери з розмірами від 6 до приблизно 20 КС. Умовно їх утворення можна розглядати як процес трансформації ІФ першого типу шляхом розщеплення кожного з 5 базових піків на два окремі піки (рис.2 – 4). При

цьому із зростанням розмірів кластера ступінь розщеплення посилюється. Підтвердженням того, що утворені нові піки є результатом розщеплення, служать кілька факторів. По-перше, положення кожної пари розщеплених піків співпадає з положенням відповідного їм базового піку. По-друге, процес розщеплення другого базового піку чітко простежується вже на стадії переходу від кластера із двох КС до кластера із 5 КС. Це зумовлено тим, що між першим і другим базовими піками існує широкий мінімум, на фоні якого може бути простежене згадане розщеплення. По-третє, напівширини піків ІФ певного i -го кластера Δs_i корелюють із роздільною здатністю, яку забезпечує розмір цього

кластера R_i , тобто $\Delta s_i \sim \frac{2\pi}{R_i}$. По-четверте,

положення основних максимумів $s_{i\max}$ і мінімумів $s_{i\min}$ ІФ після розщеплення дуже слабо змінюється із зростанням розмірів кластера (таблиця 1).

ІФ третього типу характерні для кластерів з розмірами, більшими 20 КС. Вони фактично являють собою ІФ другого типу із сильно зменшеною інтенсивністю осциляцій, на які накладаються дуже слабкі “високочастотні” осциляції ІФ від КС з великими координаційними радіусами (рис.4).

Вище вже згадувалась стабілізація положення s_i мінімумів і максимумів ІФ при зростанні розмірів кластера. Така стабільність особливо чітко проявляється для тих мінімумів і максимумів, в околі яких не проявляються більш високочастотні осциляції ІФ послідовних сфер. В таблиці 1 приведені також середні значення положень перших мінімумів і максимумів ІФ другого типу різних кластерів. В цій же таблиці приведені розраховані для цих трьох випадків параметри $b_i = s_i r_1$, де r_1 – радіус першої КС моделі. При цьому параметр b_i відповідає теоретичному значенню для окремої ІФ кластера із однієї першої КС лише у випадку першого максимуму.

Як видно із наведених результатів інтенсивності мінімумів $I_{i\min}$ і максимумів $I_{i\max}$ ІФ із зростанням розмірів кластера змінюються дуже нерівномірно (таблиця 1). Особливо це стосується інтенсивностей мінімумів. В той же час інтенсивності максимумів поведуть себе більш стабільно. Аналіз отриманих нами результатів показує, що ІФ, сформована міжатомними відстанями першої КС, задає багато особливостей загальної ІФ всього кластера. Така ж закономірність акцентується і в роботі [4], де підкреслюється визначальний внесок у формування сумарної інтенсивності $\psi(\vec{s})$ аморфних речовин і рідин саме ІФ для найкоротшої міжатомної відстані.

Часткові дослідження особливостей взаємного впливу окремих ІФ на сумарну інтенсивність було проведено і авторами роботи [5]. Її автори виявили загальну умову визначення перших міжатомних відстаней в електронографічних дослідженнях. Вона полягає в тому, щоб на осциляції ІФ функції пари атомів з найкоротшою міжатомною відстанню не накладались сильні осциляції ІФ пар атомів із наступними міжатомними відстанями. По амплітуді осциляції від другої і послідовних міжатомних відстаней в 2-3 рази менші, ніж амплітуда осциляцій від найменшої міжатомної відстані, але їх кількість може бути значно більша, ніж кількість осциляцій від найменшої міжатомної відстані. Це зумовлено тим, що більшим міжатомним відстаням відповідають все більші координаційні числа. Відповідно амплітуди осциляцій ІФ різних пар атомів в реальних зразках можуть бути близькі по величині. Аналіз показує, що виконання згаданої умови стає реальним лише в тому випадку, коли область існування ближнього порядку аморфної речовини обмежена лише двома-трьома координаційними сферами [6], що практично є нереальним для конденсованого стану.

Наші результати показують, що ІФ першої КС є основою, на яку в процесі “зростання” кластера накладаються більш

“високочастотні” осциляції ІФ наступних КС. Тому положення піків цієї ІФ визначає також ті області хвильових векторів, в яких знаходяться найбільш інтенсивні піки всіх наступних кластерів,

що утворюються послідовним додаванням наступних КС. Саме тому, цю ІФ ми можемо назвати базовою.

Таблиця 1

Параметри осциляцій ІФ для кластерів різного розміру

Радіус кластера, нм	$S_1 \min, \text{нм}^{-1}$	$I_1 \min, \text{від.од.}$	$S_1 \max, \text{нм}^{-1}$	$I_1 \max, \text{від.од.}$	$S_2 \min, \text{нм}^{-1}$	$I_2 \min, \text{від.од.}$	$S_2 \max, \text{нм}^{-1}$	$I_2 \max, \text{від.од.}$	$S_3 \min, \text{нм}^{-1}$	$I_3 \min, \text{від.од.}$
0,2598			29,7	12,84	41,9	-9,13				
0,4242	24,9	-5,73	32,6	7,584	40,8	-6,51				
0,4974	23,1	-5,54	30,4	4,45	39,3	-1,70				
0,6000	22,8	-3,36	31,5	3,38	39,2	-2,14				
0,6538	25,2	-2,67	31,3	2,77	37,3	-1,78				
0,7348	23,9	-3,28	29,1	2,13	33,6	0,58	34,7	0,61	40	-1,48
0,7794	23,3	-3,15	28,0	1,49	31,3	0,48	34,2	1,18	39,2	-1,54
0,8485	22,9	-2,35	28,9	0,85	30,1	0,83	32,6	0,92	39,5	-1,007
0,8874	24,9	-0,94	30,1	1,41	33,9	0,016	36,3	0,43	40,3	-1,26
0,9486	24,8	-1,482	29,1	1,35	32,6	0,02	35,3	0,67	39,4	-1,002
0,9836	24,5	-1,607	28,6	1,22	32,3	0,07	34,7	0,65	39,0	-0,770
1,0392	24,3	-1,481	28,6	1,00	32,0	0,21	34,7	0,49	39,5	-0,740
1,0712	25,3	-1,086	30	0,85	33,3	-0,02	35,9	0,49	39,6	-0,94
1,1224	26,2	-0,82	29,5	1,25	32,6	-0,43	35,3	0,81	38,5	-0,84
1,1521	26,2	-1,12	29,2	1,36	32,0	-0,54	34,8	0,86	37,9	-0,71
1,2000	26,0	-1,11	29,1	1,30	32,0	-0,50	34,8	0,8	37,9	-0,65
1,2278	25,8	-1,01	29	1,14	32,0	-0,37	34,9	0,68	38,2	-0,59
1,2727	25,8	-0,57	29,6	0,901	32,5	-0,4	35,2	0,74	38,2	-0,75
1,2990	26,6	-0,423	29,5	0,984	32,6	-0,55	35,2	0,85	38,1	-0,86
1,3416	26,8	-0,57	29,7	1,053	32,4	-0,58	35,0	0,81	37,8	-0,68
Середні значення	25,4		29,3		32,5		35,2		38,2	
b_i	6,61		7,62		8,45		9,14		10,05	

При збільшенні числа координаційних сфер в областях когерентного розсіювання аморфної сітки на ІФ все сильніше проявляються більш високочастотні осциляції зовнішніх КС. Це приводить до перерозподілу інтенсивностей між максимумами і мінімумами в інтерференційних функціях з поступовим зростанням величини їх осциляцій. При цьому, для узгодження з експериментальними результатами в моделі з повним орієнтаційним безпорядком розмір областей когерентного розсіювання тетраедрично координованої аморфної сітки не має перевищувати 5 – 7 координаційних сфер.

Висновки

Для моделі аморфних речовин з повним орієнтаційним безпорядком підтверджено визначальний вплив перших координаційних сфер тетраедрично координованої аморфної сітки на формування їх інтерференційних функцій в області ближнього порядку. Встановлено, що основні особливості цих функцій повністю проявляються при врахуванні 6 – 8 координаційних сфер. Порівняння отриманих результатів з експериментальними даними показує, що в моделі аморфних речовин з повним орієнтаційним безпорядком розміри областей когерентного розсіювання

електронів не можуть перевищувати 5 – 7 координаційних сфер.

Положення мінімумів і максимумів осциляцій ІФ стабілізуються в області розмірів модельних кластерів 10 – 15

координаційних сфер. В той же час інтенсивності цих осциляцій із зростанням кластерів змінюються випадково і на стабільні значення не виходять.

1. G.Ehret, J.Z. Crovisier, J.P. Eberhart. A new method for studying structure: analytical electron microscopy and ultramicrotomic thin sections. // JNCS, 1996, v.126, №1-2, p.72-79.

2. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. Рентгено-, электро-, нейтро-, мэссбауэрография и мэссбауэровская спектроскопия. – М.: «Наука», – 1980. – 254С.

3. Иваницкий В.П., Сабов В.И. Анализ фундаментальных основ электронографического метода функций радиального

распределения атомов сложных аморфных веществ. Сборник докладов 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике». Харьков, 22-27 апреля 2002 г., с.216-220.

4. Скрышевський А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: «Высшая школа». – 1980. – 328С.

5. Горбунова Т.В., Баталин Г.И. Два подхода при интерпретации рентгеновских исследований жидкостей. – Кристаллография, 1983, т.26, №1, с.56-61.

6. Татарина Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. – М.: «Наука». – 1983. – 151 С.

SHAPING OF THE INTERFERENTIAL FUNCTION OF THE AMORPHOUS SUBSTANCES IN THE SHORT-RANGE ORDER REGION

V.P. Ivanytskyj, V.P. Sabov

Uzhgorod Nationale University , вул. Pidgirna ,46, Uzhgorod, 88000

e-mail: ivanc@univ.uzhgorod.ua

On a model cluster with tetrahedral structure the common regularities of shaping of interference function (IF) of amorphous substances are explored in the short-range order region. The singular influence of primary coordination spheres of amorphous net on the formation of IF is established. The main particularities of this functions when considered 7-10 CS are marked. The comparison of the obtained results with experimental data shows that the coherent scattering region cannot be bigger than 5-7 CS.