

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Bn, 61.43.Dq, 61.46.Hk, 68.37.Vj, 81.07.Bc

## **Роль параметрів близького порядку неупорядкованої атомарної сітки у формуванні структурного фактора аморфних речовин**

Є. І. Боркач, В. П. Іваницький\*, М. М. Рябощук\*

*Закарпатський угорський педагогічний інститут,  
вул. Ййеша, 1,  
90200 Берегово, Україна*  
*\*Ужгородський національний університет,  
вул. Капітульна, 13,  
88000 Ужгород, Україна*

Теоретично показано недоліки застосування у методі функцій радіального розподілу атомів формальної різницевої функції. Обґрунтовано можливість використання для аналізу структури неупорядкованих атомарних сіток аморфних речовин фізично чітко визначеної функції радіального розподілу атомів. Математично одержано співвідношення, яке дозволяє із експериментальних дифракційних даних прямо визначати параметри близького порядку аморфних речовин без застосування інтегрального Фур'є-перетвору.

Disadvantages of application of the formal difference function in the method of functions of radial distribution of atoms are shown theoretically. The possibility to use a physically clearly defined function of radial distribution of atoms for analysis of the structure of disordered atomic grids of amorphous substances is substantiated. The mathematical relationship is obtained, which makes possible to determine directly the parameters of short order of amorphous substances from experimental diffraction data without the integral Fourier transform.

Теоретически показаны недостатки применения в методе функций радиального распределения атомов формальной разностной функции. Обоснована возможность использования для анализа структуры неупорядоченных атомных сеток аморфных веществ физически четко определенной функции радиального распределения атомов. Математически получено соотношение, которое позволяет из экспериментальных дифракционных данных напрямую определять параметры ближнего порядка аморфных веществ без применения интегрального преобразования Фурье.

**Ключові слова:** структура аморфних речовин, метода функцій радіального розподілу атомів, структурний фактор.

*(Отримано 5 вересня 2010 р.)*

## 1. ВСТУП

Одним із недоліків інтегральної методи функцій радіального розподілу атомів (ФРРА) дослідження структури неупорядкованих атомових сіток аморфних речовин є використання для аналізу не реального структурного об'єкта, а формальної різницевої функції  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ , яка не має чіткого фізичного змісту. Дана функція математично розраховується шляхом інтегрального Фур'є-перетвору структурного фактора, який одержують із експериментальної інтенсивності розсіяння Рентгенових променів, електронів чи нейтронів на досліджуваному зразку. При цьому використовується цілий ряд наближень та допущень, кожне з яких вносить у кінцевий результат певні похибки. Особливо суттєво ці похибки виявляються в електроннографічних дослідженнях неупорядкованих наноматеріалів та аморфних речовин. Тому актуальним у практичній електроннографії є пошук метод визначення параметрів близького та проміжного порядку аморфних речовин безпосередньо з електроннограм без розрахунку ФРРА. Можливість такого методичного підходу аналізуються в даній роботі.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

При встановленні параметрів близького порядку (БП) аморфних речовин всю атомову сітку умовно поділяють на окремі, усереднені за реальною структурою, координаційні сфери. При цьому вважають, що в кожній координаційній сфері атоми знаходяться від центрального атома на певній усередненій віддалі  $r_k$ , яку називають радіусом даної координаційної сфери. У середньому кожній координаційній сфері також приписують відповідне координаційне число  $Z_k$ , яке визначає середню кількість атомів, що знаходяться в даній координаційній сфері.

У дифракційному експерименті електроннограма формується як результат накладання окремих інтерференційних функцій від різних міжатомових віддалей  $r$ . Зрозуміло, що аналізу електроннограм бажано виконувати безпосередньо за реальними структурними параметрами БП атомової сітки. Тому, враховуючи модельні уявлення структури атомової сітки через координаційні сфери, в якості міжатомових віддалей доцільно використовувати відповідні координаційні радіуси  $r_k$ . Тоді, в ідеальному випадку, внесок  $k$ -ої координаційної сфери в когерентну інтенсивність розсіяння електронів

буде задаватися інтерференційною функцією пари атомів з міжатомовою віддалю  $r_k$ , помноженою на кількість атомових пар у цій сфері, тобто на  $Z_k$ . Отже, ідеальний структурний фактор такої координаційної сфери можна задати у вигляді:

$$A_k(s) = Z_k[1 + \sin(sr_k)/(sr_k)]. \quad (1)$$

У реальних атомарних сітках ситуація ускладнюється наявністю розкиду (відхилів) реальних міжатомових віддалей  $r$  від координаційних радіусів відповідних координаційних сфер на певну величину. Такі флюктуації є одним із характерних видів розупорядкування атомової сітки аморфних речовин. Цей факт можна врахувати, якщо задавати кожну  $k$ -у координаційну сферу у вигляді окремої певним чином обраної функції радіального розподілу атомової густини  $\rho_k(r)$ . Найчастіше з цією метою використовують функцію Гавсового розподілу, оскільки вона добре описує реальні ФРРА аморфних речовин [1]. У такому наближенні можна записати:

$$4\pi r^2 \rho_k(r) = \frac{Z_k}{\sqrt{2p\sigma_k^2}} \exp\left[-\frac{(r-r_k)^2}{2\sigma_k^2}\right], \quad (2)$$

де  $\sigma_k^2$  — дисперсія розподілу міжатомових віддалей в  $k$ -й координаційній сфері. Вона визначає величину флюктуацій міжатомових віддалей у кожній координаційній сфері, а, відповідно, і ступінь розупорядкування атомової сітки за даним структурним параметром. Для вивчення впливу величин  $r_k$ ,  $Z_k$  та  $\sigma_k^2$  на форму та властивості структурного фактора аморфних речовин нами були виконані модельні розрахунки інтерференційних функцій різних координаційних сфер аморфних плівок кремнію. Параметри функцій Гавсового розподілу перших основних координаційних сфер цих плівок були визначені нами із експериментальної ФРРА [2], шляхом її розбиття на окремі піки. Ці дані наведено в табл.

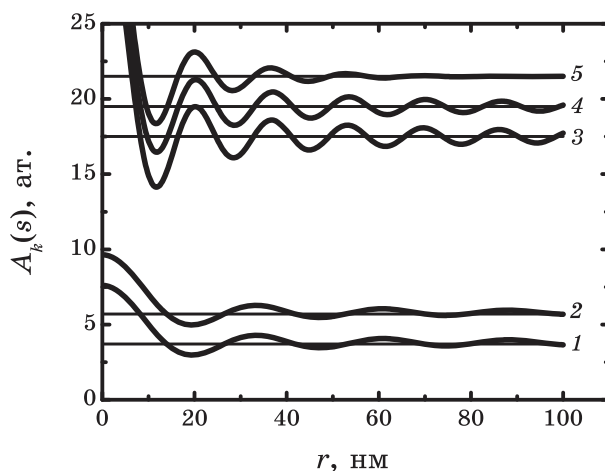
**ТАБЛИЦЯ.** Параметри функцій Гавсового розподілу перших координаційних сфер для аморфних плівок кремнію.

Номери координаційних сфер $k$	Радіуси координаційних сфер $r_k$ , нм	Координаційні числа $Z_k$	Дисперсії розподілу $\sigma_k^2$ , нм <sup>2</sup>
1	0,231	3,8	0,00005
2	0,383	15,5	0,001
3	0,481	10	0,00096
4	0,57	20	0,0013
5	0,64	8	0,0012

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗА

Вираз (1) описує ідеальні інтерференційні функції для координаційних сфер з чітко фіксованим радіусом. Тому в першу чергу нами досліджувався вплив введення випадкового розподілу міжатомових віддалей в координаційній сфері на параметри її структурного фактора. Як результат, на рис. 1 наведено структурні фактори першої та другої координаційних сфер плівок кремнію, розраховані для ідеального випадку за співвідношенням (1) та для реальної структури аморфних плівок із врахуванням розподілу (2).

Як видно із наведених результатів, розрахунок за Гавсовим піком для першої координаційної сфери дає структурний фактор, дуже близький до ідеального (рис. 1, криві 1 і 2). У той же час результати розрахунку для другої координаційної сфери докорінно відрізняються (рис. 1, криві 3 і 5). Така поведінка структурних факторів для різних координаційних сфер зумовлена суттєвими відмінностями значень їх дисперсій розподілу міжатомових віддалей. Даний висновок підтверджується розрахунками структурного фактора для другої координаційної сфери при значно меншій величині  $\sigma_k^2$ , результати яких наведені на рис. 1, крива 4. Аналіза одержаних результатів показує, що збільшення дисперсії розподілу міжатомових віддалей у координаційних сферах атомової сітки веде до суттєвого зменшення амплітуди осциляцій структурного фактора. При цьому положення нулів, максимумів та мінімумів осциляцій практично не змінюють-



**Рис. 1.** Структурний фактор першої (1) та другої (3) координаційних сфер аморфних плівок кремнію для ідеального випадку та для експериментальних даних у Гавсовому наближенні для першої координаційної сфери з  $\sigma_k^2 = 0,00005 \text{ nm}^{-2}$  (2) та для другої координаційної сфери з  $\sigma_k^2 = 0,00005 \text{ nm}^{-2}$  (4) і з  $\sigma_k^2 = 0,001 \text{ nm}^{-2}$  (5).

ся. Така поведінка структурних факторів показує хибність висновків багатьох дослідників [3, 4], які вважають, що ріст ступеня розупорядкування атомової сітки призводить до збільшення ширини піків дифрактограм. Реально ж цей структурний фактор впливає лише на висоту піків дифрактограм, не змінюючи їх ширину.

Зручно було б мати співвідношення, які аналітично задають структурні фактори для кожної координаційної сфери не лише для ідеального випадку, але і для реальних атомових сіток із наявністю флюктуацій міжатомових віддалей. Спроби знайти такі співвідношення робилися багатьма дослідниками [5, 6]. Зокрема, в роботі [5] запропоновано вираз для інтерференційної функції однієї координаційної сфери у вигляді

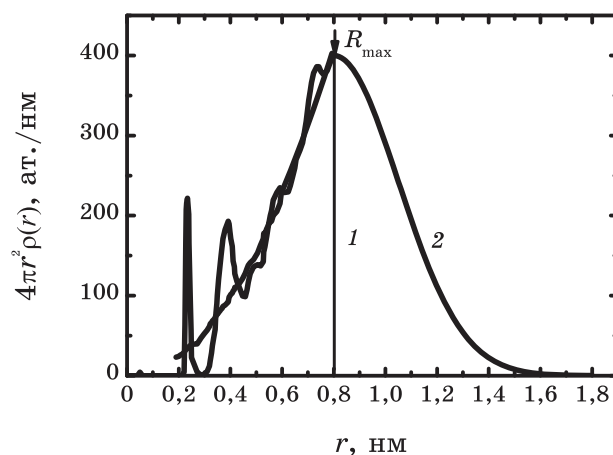
$$i_k(s) = Z_k \frac{\sin(r_k s)}{r_k s} \exp \left[ -\frac{\sigma_k^2 s^2}{2} \right]. \quad (3)$$

Ми перевірили відповідність запропонованого теоретичного завдання структурного фактора реальним даним для другої координаційної сфери атомової сітки аморфних плівок кремнію. Розрахунки показали, що співвідношення (3) задовільно описує реальні структурні фактори тільки в межах першого піка. У межах великих  $s$  воно дає значні відхилення від реальних даних, а відповідно не може бути використано для аналізу експериментальних результатів методом ФРРА. Нами були випробувані й деякі інші аналітичні вирази для структурних факторів координаційних сфер [6]. Але жоден із них не задовольняв реальним результатам. Тому при моделюванні структурних параметрів атомових сіток аморфних речовин варто використовувати тільки пряме визначення координаційних сфер у вигляді (2).

Одержані результати показують, що в експериментальних дослідженнях параметрів БП атомових сіток аморфних речовин можна опиратися на фізично чітко визначену усереднену функцію радіального розподілу атомової густини  $\rho(r)$ . Для цього варто встановити відмінності в закономірностях формування структурного фактора координаційних сфер для випадків опису атомової сітки функціями  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$  та  $4\pi r^2\rho(r)$ , де  $\rho_0$  — середня атомовою густина досліджуваного зразка. Відповідно з [7] структурний фактор аморфної атомової сітки

$$A(s) = 1 + i(s) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (4)$$

Зробимо прості перетвори. Для цього використаємо реальну властивість аморфних речовин: наявність упорядкованості атомової сітки тільки в межах певної області, обмеженої кореляційним ра-



**Рис. 2.** Два варіанти обриву ФРРА за межами кореляційного радіуса  $R_{\max}$ : різкий (1) та з доповненням Гаусовим плечем (2).

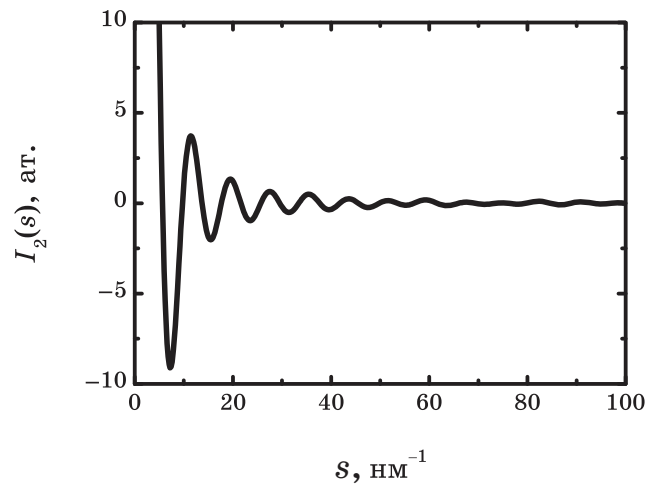
діюсом БП. Позначимо цей радіус  $R_{\max}$  (рис. 2). У межах цієї області, за визначенням,  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$  реально задана, а за нею — стає сумірною з похибками експерименту, що дає можливість записати рівність  $\rho(r) \approx \rho_0$ . Тому вважають, що  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0] = 0$  при  $r \geq R_{\max}$  (рис. 2). За таких умов

$$A(s) = 1 + i(s) = 1 + \int_0^{R_{\max}} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr - \int_0^{R_{\max}} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(sr)}{sr} dr = 1 + I_1(s) - I_2(s). \quad (5)$$

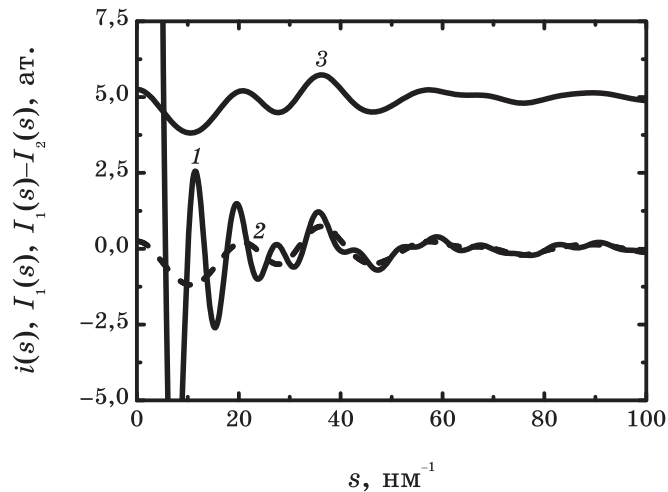
Другий інтеграл просто береться аналітично і він дорівнює

$$I_2(s) = 4\pi\rho_0 \left[ \frac{\sin(sR_{\max})}{s^3} - \frac{R_{\max} \cos(sR_{\max})}{s^2} \right]. \quad (6)$$

Графік цієї функції для нашого випадку з  $R_{\max} = 0,8$  нм наведено на рис. 3. Із нього видно, що  $I_2(s)$  дає у структурний внесок у вигляді сильних осциляцій з періодом  $2\pi / R_{\max}$ . Амплітуда таких осциляцій задається величиною  $\rho_0$  і різко спадає із ростом  $s$ . Тобто, у функції  $I_2(s)$  міститься лише інформація про радіус кореляційного упорядкування атомової сітки  $R_{\max}$  та про її середню атомову густину  $\rho_0$ . Основна ж структурна інформація про атомову сітку міститься в інтегралі  $I_1(s)$ , який визначається радіальним розподілом атомової густини  $4\pi r^2 \rho(r)$ .



**Рис. 3.** Графік функції  $I_2(s)$  для аморфної плівки кремнію з різким обривом ФРРА при  $R_{\max} = 0,8$  нм.



**Рис. 4.** Графік функції  $I_1(s)$  (1), експериментальної інтерференційної функції аморфних плівок кремнію (2) та різниці функцій  $I_1(s) - I_2(s)$  (3).

Проаналізуємо поведінку  $I_1(s)$  при різних умовах виділення  $4\pi r^2\rho(r)$ . На рисунку 4 (крива 1) наведено графік цієї функції, розрахованої при різкому обриві  $4\pi r^2\rho(r)$  у точці  $R_{\max}$  (рис. 2). Для порівняння на цьому ж графіку наведена і сумарна інтерференційна функція  $i(s)$  (крива 2), розрахована традиційною методою ФРРА.

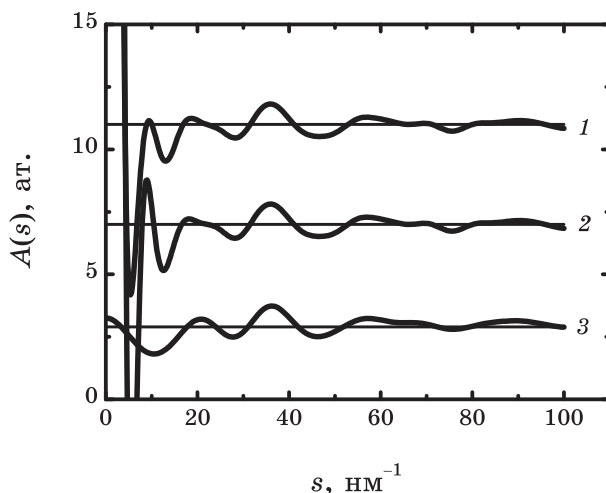
Як видно із рисунка, графік  $I_1(s)$  осцилює навколо графіка  $i(s)$  з періодом, рівним періоду функції  $I_2(s)$ . Така поведінка свідчить про

те, що функція  $I_1(s)$  містить у собі всю інформацію про структуру атомової сітки. Високочастотні ж осциляції графіка  $I_1(s)$  обумовлені ефектом різкого обриву функції  $4\pi r^2\rho(r)$  при інтегруванні. Ці осциляції усуваються шляхом віднімання від  $I_1(s)$  функції  $I_2(s)$ , що показано кривою 3 на рис. 4.

Для перевірки можливості зняття ефектів обриву ми «штучно» доповнили функцію  $4\pi r^2\rho(r)$  від точки  $R_{\max}$  справа плавною ділянкою Гавсової форми до точки  $s = 1,8 \text{ нм}^{-1}$  (плавне плече на рис. 2.). Розрахований для такої радіальної атомової густини структурний фактор зображено на рис. 5 (крива 1). Він дуже близький до експериментального структурного фактора в основній частині міжатомових віддалей від 20 до 100  $\text{нм}^{-1}$ . Значною мірою ці два фактори відрізняються між собою в області  $s < 15 \text{ нм}^{-1}$ . Це зрозуміло, оскільки утворення структурного фактора в цій області зумовлюється саме характером поведінки функції  $4\pi r^2\rho(r)$  при великих  $r$ .

Хід модельного структурного фактора практично не залежить від межі, до якої виконують згладжування функції атомової густини, після досягнення нею величини 1,5–2 нм (рис. 5). Це свідчить про те, що піки структурного фактора визначаються переважно саме радіальним розподілом атомової густини  $4\pi r^2\rho(r)$ . І саме ця, фізично реальна функція, може бути покладена в основу аналізу закономірностей формування структурного фактора аморфних речовин.

Кожний  $k$ -й структурний пік реальної ФРРА досить точно можна промоделювати Гавсовою функцією у вигляді (2). У резуль-



**Рис. 5.** Структурний фактор аморфної плівки кремнію, розрахований за радіальною атомовою густиною, доповненою плавним Гавсовим плечем до точки  $R_{\max} = 1,8 \text{ нм}$  (1) та до точки  $R_{\max} = 5 \text{ нм}$  (2). Для порівняння крива 3 задає експериментальний структурний фактор.



таті загальну ФФРА атомової сітки аморфних речовин можна задавати як суму:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \sum_{k=1}^L \rho_k(r), \quad (7)$$

де  $L$  — число координаційних сфер, які враховуються в реальній ФФРА.

При такому підході експериментальний структурний фактор визначається як

$$A(s) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \left[ \sum_{k=1}^L \rho_k(r) - \rho_0 \right] \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (8)$$

Застосування викладеного вище підходу дозволяє використовувати достатньо обґрунтоване наближення

$$A(s) = 1 + \int_0^{R_{\max}} 4\pi r^2 \left[ \sum_{k=1}^L \rho_k(r) - \rho_0 \right] \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (9)$$

яке після простих перетворень, аналогічних до виконаних у виразі (5), можна подати в наступному вигляді:

$$A(s) = 1 + \int_0^{R_{\max}} 4\pi r^2 \left( \sum_{k=1}^L \rho_k(r) \right) \frac{\sin sr}{sr} dr - I_2(s). \quad (10)$$

Використавши ж відповідну властивість інтегралів, одержуємо кінцеве співвідношення:

$$A(s) = 1 + \sum_{k=1}^L \left[ 4\pi r^2 \int_0^{R_{\max}} \rho_k(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \right] - I_2(s) = 1 + \sum_{k=1}^L i_k(s) - I_2(s), \quad (11)$$

де  $i_k(s)$  — інтерференційна функція  $k$ -ї координаційної сфери. Із виразу (11) випливає, що в рамках використаного моделю і прийнятих наближень загальний структурний фактор аморфних речовин описується сумою інтерференційних функцій перших  $L$  координаційних сфер та відповідною поправкою у вигляді функції  $I_2(s)$ . Ця функція просто розраховується при відомій середній густині досліджуваного зразка та при встановленні значення кореляційного радіуса  $R_{\max}$  за межами останньої із всіх використаних в розрахунках координаційних сфер атомової сітки. Таким чином, співвідношення (11) показує, що існує чітка відповідність між експериментальним структурним фактором аморфних речовин та усередненими параметрами координаційних сфер їх атомових сіток. Тому доцільним та актуальним стає пошук математичних метод, які дозволили б на основі одержаної закономірності (11) із експериментальних

дифракційних даних прямо визначати параметри БП без застосування інтегрального Фур'є-перетвору. Один із напрямів таких пошуків, що ґрунтується на «максимізації ентропії» експериментальних даних, указаний в роботі [8].

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. H. Cockayne, D. R. McKenzie, W. McBride, C. Goringe, and D. McCulloch, *Microscopy and Microanalysis*, No. 6: 329 (2000).
2. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Москва: Мир: 1982).
3. Wei Wendo, *J. Non-Crystalline Solids*, **81**, No. 1–2: 239 (1986).
4. E. Bychkov, M. Miloshova, D. L. Price, C. J. Benmore, and A. Lorriaux, *J. Non-Crystalline Solids*, **352**, No. 1: 63 (2006).
5. Я. И. Дутчак, *Рентгенография жидких металлов* (Львов: Вища школа: 1977).
6. О. І. Андрієвський, О. Д. Набитович, Я. І. Стеців, Я. В. Волощук, *УФЖ*, **13**, № 10: 1595 (1968).
7. А. Ф. Скрышевский, *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел* (Москва: Высшая школа: 1980).
8. K. Bandyopadhyay, A. K. Bhattacharya, Parthapratim Biswas, and D. A. Drabold, *Phys. Rev. E*, **71**, No. 5: 4 (2005).