

Державний вищий навчальний заклад  
«Ужгородський національний університет»

На правах рукопису

Рябощук Михайло Михайлович

**УДК 539.213; 539.219**

**ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ ПРИ  
ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ АМОΡФНИХ РЕЧОВИН**

Спеціальність 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

**ДИСЕРТАЦІЯ**

на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:

Іваницький Валентин Петрович  
доктор фіз.-мат. наук, професор

Ужгород - 2011

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Розділ 1. ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ АМОРФНИХ РЕЧОВИН (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	9
1.1. Особливості аморфного стану речовин та загальні підходи до опису його структури.....	9
1.2. Загальна сутність дифракційних експериментів при дослідженнях структури речовини.....	18
1.3. Сучасні методи дослідження БП атомних сіток аморфних речовин...	24
1.3.1. Розширення меж реєстрації дифракційних картин до більш високих значень модуля векторів розсіювання.....	24
1.3.2. Спектроскопія втрат енергії електронів та фільтрація непружно розсіяних електронів.....	26
1.3.3. Нанодифракція.....	27
1.3.4. Просвічуюча електронна мікроскопія високого розділення.....	28
Висновок до розділу 1.....	29
Розділ 2. ЗАКОНОМІРНОСТІ КОГЕРЕНТНОГО РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЕЛЕМЕНТАХ НЕВПОРЯДКОВАНОЇ АТОМНОЇ СІТКИ.....	31
2.1. Моделювання розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини.....	33
2.2. Роль дифракційних рефлексів різного порядку у формуванні електронограм аморфних речовин.....	45
2.3. Інтенсивність розсіювання газом із двохатомних молекул.....	51
2.4. Континуальний підхід як теоретична основа методу ФРР.....	56
2.5. Відмінності дифракційних експериментів на кристалах та аморфних речовинах.....	61
Висновки до розділу 2.....	65
Розділ 3. ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТРАДИЦІЙНОГО МЕТОДУ ФУНКЦІЙ РАДІАЛЬНОГО РОЗПОДІЛУ АТОМІВ.....	67
3.1. Роль інтерференційних функцій у методі ФРРА.....	67

3.2. Межі примінимості методу функцій радіального розподілу неупорядкованих речовин.....	74
3.3. «Нульове» розсіювання в електроннографії аморфних речовин.....	81
Висновки до розділу 3.....	89
Розділ 4. ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА АМОΡФНИХ РЕЧОВИН В ЕЛЕКТРОНОГРАФІЇ.....	91
4.1 Роль параметрів ближнього порядку неупорядкованої атомної сітки у формуванні структурного фактора.....	91
4.2 Вивчення закономірностей утворення інтерференційних функцій аморфних речовин.....	101
4.3 Вплив ефектів обриву інтерференційних функцій на параметри радіального розподілу атомів.....	108
4.4 Закономірності утворення загального структурного фактора аморфних речовин.....	112
Висновки до розділу 4.....	123
ВИСНОВКИ.....	125
Додаток А. Структурна частина загальної інтерференційної картини розсіювання електронів на парі атомів.....	127
Додаток Б. Трьохвимірні просторові профілі розсіювання електронів для різних пар атомів.....	128
Додаток В. Експериментальні дисперсії розподілу міжатомних відстаней у першій та другій координаційних сферах аморфних речовин.....	133
Додаток Г. Експериментальні дисперсії розподілу міжатомних відстаней у першій та другій координаційних сферах розплавів.....	135
Додаток Д. Параметри промодельованих структурних факторів окремих координаційних сфер аморфних плівок кремнію.....	137
Додаток Е. Параметри структурних факторів модельних атомних сіток аморфних плівок кремнію, які складаються з різної кількості координаційних сфер.....	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	141

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день у галузі фізики твердого тіла зростає активність у дослідженні неупорядкованих систем. З'являються нові матеріали; все ширше коло фахівців цікавиться проблемами неупорядкованого стану; пропонуються нові моделі, ідеї, підходи; неупорядковані речовини все частіше входять до складу наносистем та наноматеріалів [1, 2]. Основою таких досліджень є експериментально й теоретично встановлений факт, що неупорядковані речовини мають певний ступінь упорядкування на структурних рівнях ближнього порядку (БП) та проміжного порядку (ПП), проявляючи повний безлад на рівні дальнього порядку [3, 4]. У багатьох випадках виявляється схильність неупорядкованих систем до формування різних неоднорідностей структури у вигляді тенденції переважаючого формування одних локальних атомних конфігурацій у порівнянні з іншими. Це виявляється у вигляді цілого ряду таких “тонких” структурних ефектів, як молекулярно фазова сепарація [5], природна та стимульована оптична анізотропії [6, 7], проміжкові структурні фази [8, 9], реверсивні “термічні вікна” [10] та багато іншого [11, 12]. І на перший план, як точка відліку, тут виступає структура аморфних об'єктів, оскільки більшість проблем, що виникають у даній області, зумовлені саме обмеженістю наших знань про структуру таких матеріалів.

Постановка структурних досліджень неупорядкованих речовин впливає також із конкретних вимог практики. В сучасних умовах ці дослідження повинні бути спрямовані на пошук внутрішнього фізичного змісту явищ і процесів, які визначають особливості структури та властивостей неупорядкованих систем. Вирішення окреслених проблем в ідеалі мало б забезпечити таку ж прозору картину загальної структури неупорядкованих речовин, як і у кристалах. А для нанооб'єктів особливо ефективними методами структурних досліджень виступають просвічуюча електронна мікроскопія та електронографія. Але методи електронної дифракції на аморфних речовинах методично розроблені набагато

слабше рентгенівських і поступаються їм за точністю отримуваних результатів [13, 14]. Це зумовлено тим, що метод електронної дифракції аморфних речовин розроблявся з використанням простого “механічного” перенесення багатьох підходів методу дифракції рентгенівських хвиль. При цьому не враховується цілий ряд суттєвих відмінностей процесів розсіювання електронів на атомах і конденсованих середовищах, порівняно з рентгенівським випромінюванням.

Така ситуація робить важливим питання детального аналізу достовірності та точності результатів, отримуваних методами функцій радіального розподілу (ФРР) з використанням електронної дифракції для аморфних речовин. У зв'язку з цим особливого значення набуває правильне розуміння суті процесів розсіювання та інтерференції електронних хвиль на аморфних речовинах, які зумовлюють утворення їх дифрактограми. Це значною мірою може впливати на коректність інтерпретації отримуваних експериментальних результатів та на точність визначення структурних параметрів. Наведені вище проблеми і задачі є досить актуальними в сучасних структурних дослідженнях неупорядкованих наносистем і являються предметом розгляду в даній роботі.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана в лабораторії електронної мікроскопії Ужгородського національного університету в рамках таких держбюджетних тем: «Дослідження процесів самоорганізації в наноструктурованих тонкоплівкових системах для нанооптики» (№0108U001891. 2007-2009 роки); «Розробка методів кількісної діагностики параметрів наноструктури аморфних плівок» (№0110U002527. 2010-2011 роки).

**Мета і завдання досліджень.** Метою роботи є розв'язання задачі щодо встановлення загальних закономірностей процесів розсіювання електронів при дифракційних електроннографічних дослідженнях структури неупорядкованих атомних сіток аморфних речовин.

Відповідно до поставленої мети та сучасного стану електроннографічних досліджень структури аморфних речовин, у роботі вирішувалися такі основні задачі:

- розроблення комп'ютерних програм та проведення комп'ютерного моделювання процесів формування електронограм від аморфних речовин;
- теоретичні дослідження закономірностей дифракції електронів на простих моделях неупорядкованих атомних сіток та наносистем;
- установлення кореляцій між параметрами електронограм та структурою ближнього порядку (БП) різних моделей неупорядкованих атомних сіток;
- вивчення впливу різних наближень, які використовуються у традиційному методі ФРРА, на достовірність та точність отримуваних кількісних параметрів структури аморфних речовин методами електронографії;
- узагальнення одержаних результатів і розробка рекомендацій для удосконалення методу електронографії при вивченні будови атомних сіток аморфних речовин та наноматеріалів.

*Об'єкт дослідження* – механізми розсіювання та закономірності дифракції електронів на найпростіших моделях неупорядкованих атомних сіток при електронографічних експериментах.

*Предмет дослідження:* – механізми формування електронограм від аморфних наноматеріалів та причини низької ефективності методу ФРРА в електронографії.

*Методи дослідження.* Побудова простих моделей неупорядкованих атомних сіток; теоретичний аналіз процесів розсіювання електронного пучка на запропонованих моделях; комп'ютерне моделювання процесів формування електронограм від аморфних об'єктів.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в такому:

1. Уперше встановлені закономірності формування і властивості електронограм та структурного фактора неупорядкованих атомних сіток та наноматеріалів. Показано, що в електронографії достовірні з точністю до 3 – 5 % ФРРА не можуть бути отримані традиційним методом інтегрального фур'є-перетворення для тонких аморфних плівок та наноматеріалів з розмірами, меншими 20 – 50 нм, і з дисперсіями розподілу міжатомних відстаней, меншими  $0,001 \text{ нм}^2$ .

2. Уперше показано, що основна інформація про структуру атомної сітки аморфних речовин міститься вже в перших максимумах структурного фактора, на основі чого обґрунтовано можливість отримання достовірних кількісних параметрів БП аморфних речовин із інтерференційних функцій, визначених експериментально у вузькому діапазоні хвильових векторів розсіювання електронів від 5 до  $100 \text{ nm}^{-1}$ .

3. Установлено, що в електроннографії наноматеріалів проявляється “нульове” розсіювання та отримано математичне співвідношення, яке описує інтенсивність нульового розсіювання електронів на тонких плівках. Виявлено, що величина нульового розсіювання суттєво зростає для наноб’єктів із розмірами, меншими 30 нм.

4. Запропоновано застосовувати сучасні методи максимуму ентропії для достовірного розрахунку ФРРА з експериментальних електроннограм, зареєстрованих у обмеженому діапазоні хвильових векторів  $s = 5 - 100 \text{ nm}^{-1}$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Фундаментальне значення отриманих у роботі результатів полягає у подальшому розширенні фізичних уявлень про механізми формування електроннограм від аморфних речовин та наноматеріалів. Встановлені в роботі закономірності процесів дифракції електронів на неупорядкованих атомних сітках можуть бути використані для оптимізації умов проведення електроннографічних досліджень та для підвищення точності і достовірності отримуваних параметрів структури аморфних речовин. Отримані в роботі результати використані для розрахунку ФРРА аморфних плівок германію без застосування перетворення Фур’є із експериментальних електроннограм, зареєстрованих в обмеженому діапазоні хвильових векторів.

**Особистий внесок здобувача.** Дослідження, результати яких представлені в дисертації, виконані в лабораторії електронної мікроскопії Ужгородського національного університету у співпраці з науковим керівником та співробітниками даної лабораторії. У цих дослідженнях здобувачем зроблено визначальний внесок у побудову структурних моделей атомних сіток аморфних речовин, розробку методів теоретичного аналізу процесів взаємодії електронних

пучків з такими сітками, створення комп'ютерних програм та комп'ютерне моделювання процесів утворення електроннограм від аморфних речовин та наносистем. Систематизація та узагальнення одержаних результатів проведена здобувачем особисто. У всіх публікаціях, в яких викладено основні результати дисертаційної роботи, здобувачу належить визначальний внесок в аналіз і узагальнення отриманих даних, їх трактування, формулювання висновків. Здобувач у більшості випадків особисто виступав на наукових форумах.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на X Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ 2005 р.); конференції молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики (Ужгород 2007 р.); Міжнародній конференції „Наноструктурні системи: технології – структура – властивості – застосування” ( Ужгород, 2008 р.); II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь - Россия - Украина» (Киев, 2010); XIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (Івано-Франківськ 2011 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено в 5 статтях у фахових наукових виданнях, та у 5 тезах міжнародних і вітчизняних наукових конференцій.



## РОЗДІЛ 1

### ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ АМОРФНИХ РЕЧОВИН (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Основним об'єктом досліджень роботи є процеси пружного розсіювання та дифракції електронів на непорядкованих атомних сітках при електроннографічних експериментах. Тому доцільно розпочати її загальною всебічною характеристикою внутрішньої сутності та специфіки цього стану. Разом з цим врахуємо, що термінологія, яка використовується на сьогодні в області вивчення аморфних речовин, не є однозначною і строгою. Різні дослідники вкладають різний зміст у певний термін. Тому вважаємо за необхідне дати у цьому розділі чіткі фізико-хімічні визначення тих термінів, які будуть широко використовуватися в роботі [15].

#### **1.1. Особливості аморфного стану речовин та загальні підходи до опису його структури**

На сьогодні за основу визначення аморфного стану беруть особливості структури аморфних речовин. На нашу думку, такий підхід має досить строге обґрунтування, оскільки основною характерною експериментальною ознакою аморфних твердих тіл є дифузні розмиті картини дифракції рентгенівського випромінювання, електронів чи нейтронів [16]. На них виявляють кілька розмитих максимумів, для яких характерними є велика ширина і різке зменшення інтенсивності  $I(s)$  із зростанням кута розсіювання або модуля вектора розсіювання  $s$  дифрагованого випромінювання (рис. 1.1). І саме такі картини відображають структурні особливості аморфних речовин.

Надалі під структурою певної речовини розумітимемо характер розташування у просторі її структурних частинок, зумовлений їх формою та інтенсивністю і характером сил взаємодії між ними. У різних речовинах в якості

структурних частинок найчастіше вибирають окремі атоми, іони, молекули, макромолекули або інші атомні утворення. У загальному, при описі конкретної речовини одночасно можуть використовуватись структурні частинки різного масштабного рівня. Геометричне розміщення у просторі ув'язаних між собою хімічними зв'язками структурних частинок називатимемо атомною сіткою. Вона є аналогом кристалічної ґратки для аморфних речовин. Саме невпорядковані атомні сітки є основним об'єктом експериментальних досліджень методом ФРР.

Основою структурного підходу до визначення аморфних речовин, який приймається переважною більшістю дослідників, є відсутність у них ДП чи просторової періодичності в розташуванні структурних частинок між собою [17 - 22]. При цьому більшість інших критеріїв виділення аморфного стану самі по собі є лише наслідком наявності або відсутності ДП [23, 24]. Але цей критерій має бути додатково конкретизований параметрами ближнього порядку, який є основою опису структури аморфних речовин, тобто конкретизує ту атомну будову, яку вони мають [23].

Отже, в основі розгляду структури аморфних речовин лежать поняття порядку та безладу. Під порядком тут, у першу чергу, мається на увазі топологічна упорядкованість у розташуванні структурних частинок речовини, тобто можливість встановлення прямої відповідності між положеннями всіх структурних частинок системи у просторі [20, 25]. Тому в ролі основного структурного параметра упорядкування ми розглядатимемо радіус-вектори  $\vec{r}_i$ , які задають положення відповідних атомів речовини у просторі відносно заданої системи координат (рис. 1.1). Параметр  $i$  позначає порядкові номери атомів досліджуваного зразка й змінюється від 1 до  $N$ , де  $N$  – загальна кількість атомів у зразку.

Вектори  $\vec{r}_i$  зручно задавати функцією розміщення центрів структурних частинок

$$A(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \text{ Функції } A(\vec{r}) \text{ завжди дискретні в силу своєї фізичної природи.}$$

Вони строго періодичні для кристалів та неперіодичні для аморфних речовин.

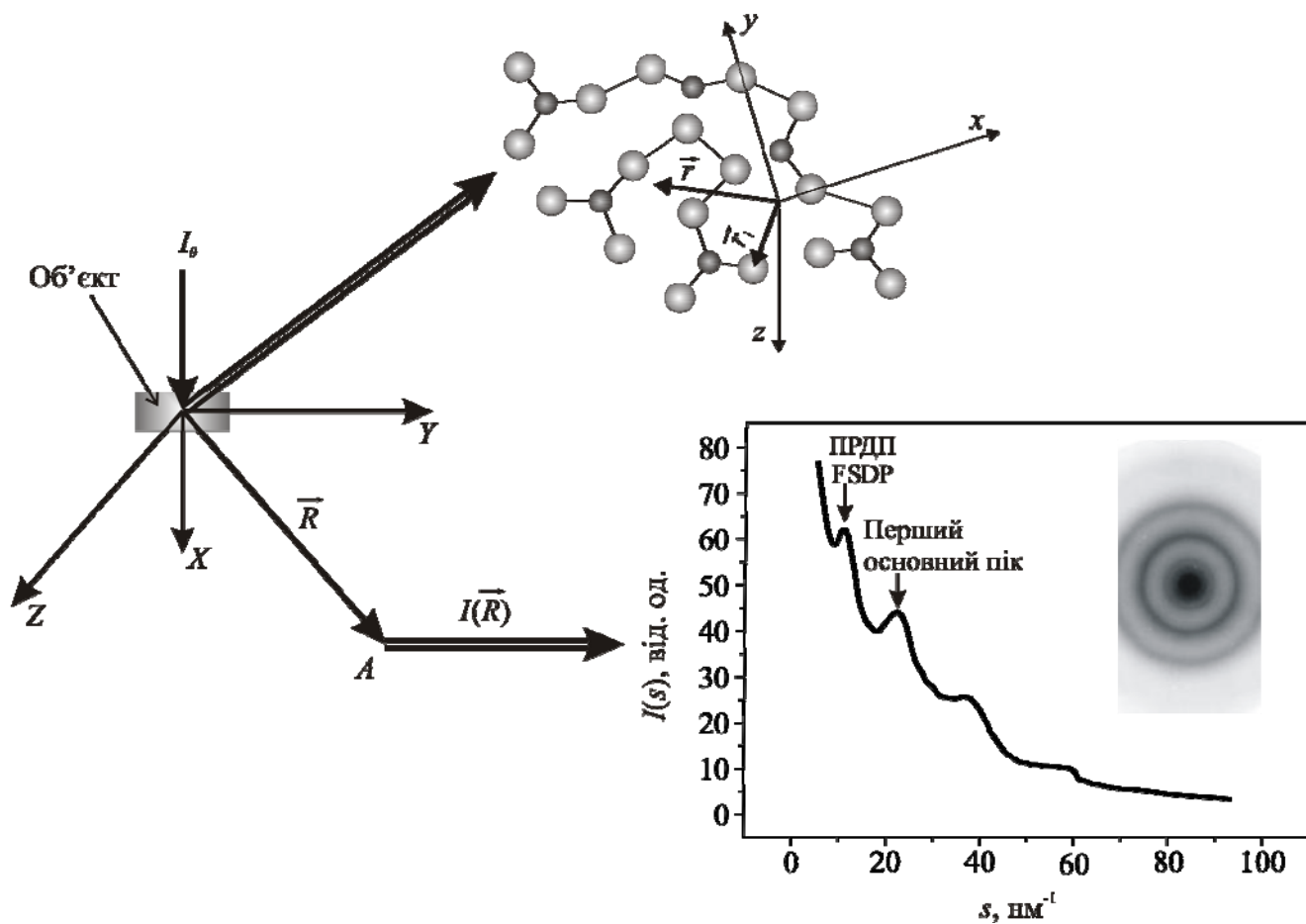


Рис. 1.1. Схема вимірювання інтенсивності розсіювання електронів  $I(\vec{R})$  в лабораторній системі координат та типова дифрактограма і електронограма (на вставці) аморфних речовин (у даному випадку аморфна плівка  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ )

Функція  $A(\vec{r})$  реально існує для будь-якої конденсованої системи, але для різних структурних станів вона задається по-різному. Для упорядкованих структур можна аналітично строго задати положення будь-якого атома відносно заданого. Їх функції розміщення називають функціями 1-го роду (рис. 1.2а). Саме такі функції описують повністю детермінований функціональний порядок у розміщенні атомів у кристалах. Для цього використовують, наприклад, вектори трансляцій елементарної комірки  $\vec{r}_i = k_i\vec{a} + l_i\vec{b} + m_i\vec{c}$ , де  $k_i, l_i, m_i$  – трійки цілих чисел, які задають положення вузлів кристалічної ґратки, а  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  – вектори елементарних трансляцій базисної комірки відповідної кристалічної ґратки. На рис. 1.2а такі трансляції визначаються одним вектором з модулем  $a$ . Для безкінечних же протяжних невпорядкованих розміщень структурних частинок, в яких існують лише певні кореляції в розміщенні між найближчими сусідами, а положення віддалених структурних частинок відносно даної задати неможливо, функції розміщення називають функціями другого роду (рис. 1.2б). Під час їх задання використовують усереднені параметри структури атомної сітки, наприклад, середня міжатомна відстань  $\bar{a}$  на рис. 1.2б.

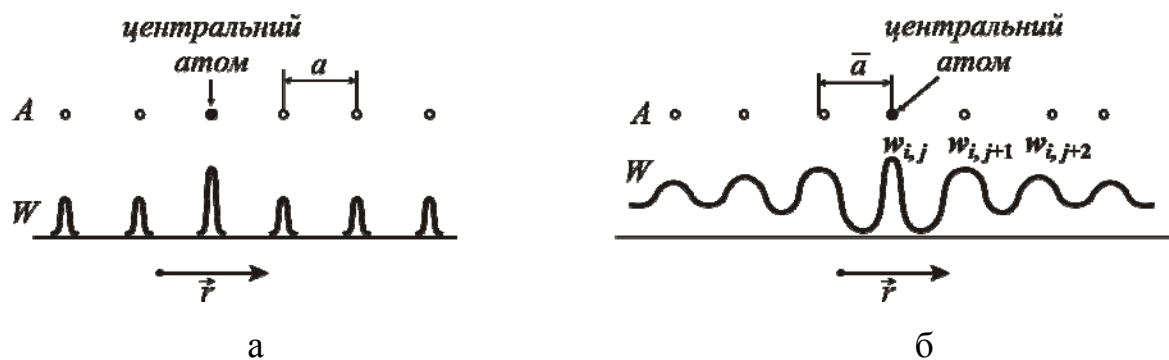


Рис. 1.2. Приклади задання функцій розміщення  $A(\vec{r})$  першого (а) та другого (б) роду для одномірної моделі речовини

Функція розміщення і структура кристалу задаються просторовими параметрами елементарної комірки та просторовою групою її симетрії. Такий опис дозволяє визначити геометричну структуру всього кристалу за допомогою невеликого числа структурних параметрів. Тобто, модельні уявлення про

кристалічну гратку дозволяють відносно просто вивчати найскладніші кристалічні структури.

Для аморфних речовин не існує такого простого задання функцій розміщення та опису структури, внаслідок відсутності в них просторової періодичності в розміщенні атомів. Щоб описати аморфний стан з такою ж точністю, як і кристал, необхідно задавати координати всіх атомів зразка. На жаль, експериментально для реальних об'єктів це зробити неможливо [26, 27]. На сьогодні такий опис у чистому вигляді отримують лише для теоретичних аморфних структур, розрахованих шляхом комп'ютерного моделювання [28, 29]. Для експериментального опису структури аморфних речовин активно ведеться пошук альтернативних методів, які вимагали б задання лише невеликої кількості структурних параметрів атомної сітки, що легко знаходяться експериментально. Найкращим із таких методів є той, який вимагає найменшої кількості початкової апріорної інформації про досліджувану систему [30, 31].

Більшість таких експериментальних методів базуються на використанні бінарних кореляційних функцій взаємного просторового розміщення атомів або інших структурних частинок  $W(\vec{r})$ . Характерним прикладом кореляційних функцій є функції Патерсона для кристалів. За визначенням, ці функції є результатом квадратичної згортки (самозгортки) функцій розміщення [32]:

$$W(\vec{r}) = \int A(\vec{r}')A(\vec{r}' - \vec{r})dV = N\delta(\vec{r} - 0) + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jk}). \quad (1.1)$$

У початку системи координат функції  $W(\vec{r})$  мають пік величиною  $N$ . Для невпорядкованих речовин, внаслідок існування лише ймовірнісних закономірностей у розміщенні атомів між собою, а також у результаті усереднення по макрозразку,  $W(\vec{r})$  задаються у вигляді сукупності піків приблизно гаусової форми  $w_{jk}$  (рис. 1.2б), кожен із яких задає ймовірності взаємного розміщення атомів  $j$  і  $k$  на відстані  $\vec{r}_{jk}$ , тобто:

$$W(\vec{r}) = \sum_{jk} w_{jk} (\vec{r} - \vec{r}_{jk}). \quad (1.2)$$

Бінарні кореляційні функції  $W(\vec{r})$  кристалів відображають ті елементи симетрії, які характерні для відповідних кристалічних ґраток. У більшості аморфних речовинах  $W(\vec{r})$  мають точкову симетрію  $C_0^n$ , тобто їхні атомні сітки є сферично симетричними. Крім того, в аморфному стані функції  $W(\vec{r})$  за формою та змістом безпосередньо відображають імовірнісний кореляційний тип упорядкування атомної сітки.

Функції  $A(\vec{r})$  та  $W(\vec{r})$  описують тільки взаємні положення структурних частинок між собою. Якщо ж необхідно знати і параметри їх взаємної орієнтації у просторі, що важливо для ковалентних речовин, то використовують відповідні функції багатьох аргументів  $A(\vec{r}, \lambda, \psi, \theta)$  та  $W(\vec{r}, \lambda, \psi, \theta)$ , де  $\lambda, \psi, \theta$  – відповідні Ейлерові кути, які задають просторову орієнтацію структурних частинок в атомній сітці.

Функція  $W(\vec{r})$  є лише однією із можливих кореляційних функцій неупорядкованих речовин. Відповідно до загальної статистичної теорії таких систем, їх характеристики і поведінка повністю задаються набором різних кореляційних функцій розподілу  $Y_q$ . Для системи з  $N$  атомів функція  $Y_q(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_q)$  задає ймовірність знаходження кожного із  $q$  атомів вибраної групи відповідно в елементах об'єму  $dV_1, dV_2, \dots, dV_q$  на відстанях  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_q$  від початку системи координат при довільному розміщенні всіх інших  $(N - q)$  атомів, які не входять у вибрану групу. За визначенням ця ймовірність рівна [33]

$$dJ(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_q) = Y_q(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_q) \frac{dV_1 \dots dV_q}{V^q}. \quad (1.3)$$

Якщо взаємне розміщення атомів системи повністю хаотичне (випадок повного безладу), то всі кореляційні функції є константами, які не залежать від

конкретного набору просторових координат, тобто  $Y_q(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_q) = c_q$ . У реальних конденсованих неупорядкованих системах існують просторові кореляції в розміщенні атомів. Це означає, що імовірність розміщення деякого атома системи в даній точці простору залежить від того, в яких точках простору знаходяться інші атоми. Характер таких кореляцій описується набором кореляційних функцій: уніарної  $Y_1(\vec{r}_1)$ , бінарної  $Y_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , тернарної  $Y_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$  і т.д.

Функція  $W(\vec{r})$  фактично відповідає бінарній кореляційній функції розподілу  $Y_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  і є похідною від неї. Саме вона відіграє важливу роль у дослідженні структури аморфних речовин. Після проведення усереднення по структурних параметрах всіх структурних частинок із врахуванням сферичної симетрії функцій  $W(\vec{r})$  аморфних речовин із бінарної кореляційної функції одержують нову функцію  $Y_2(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$ . Вона залежить тільки від величини відстані між двома атомами  $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$  і не залежить від взаємного розміщення цих атомів у просторі. Така перевизначена бінарна кореляційна функція  $Y_2(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$  практично співпадає з функцією  $W(r)$ , яка є скалярним аналогом векторної функції  $W(\vec{r})$ . У науковій літературі  $W(r)$  називають функцією радіального розподілу відповідних структурних частинок [34]. Знаючи цю функцію і потенціал міжатомної взаємодії для одноатомних рідин, можна теоретично розрахувати низку параметрів і характеристик [35]: рівняння стану, ізотермічну стисливість, модуль зсуву, внутрішню енергію та інші.

Функція  $W(r)$  є основним структурним параметром для аморфних тіл, який може бути визначений експериментально. Саме вона є об'єктом дифракційних досліджень аморфних речовин. Основним його завданням є отримання однозначно зв'язаної з кореляційною радіальною функцією  $W(r)$  функції радіального розподілу відповідних розсіюючих центрів (рис. 1.3). За геометричними параметрами цієї функції експериментально можна визначити усереднені параметри структури БП. Положення максимумів ФРП  $R_1$  і  $R_2$  відповідають переважним міжатомним відстаням в атомній сітці або радіусам координаційних сфер; площі під піками  $S_1$  і  $S_2$  зв'язані з відповідними координаційними числами; півширини піків  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$

визначають середньоквадратичні зміщення атомів в аморфній структурі від найбільш імовірних. У ряді випадків стає також можливим зробити обґрунтовані висновки про найбільш імовірну геометрію розміщення найближчих сусідів в атомній сітці і про характер міжатомних зв'язків між ними. Відтворити ж однозначний реальний просторовий розподіл атомів в аморфній речовині на основі лише повної ФРР на сьогодні неможливо. Слід також зазначити, що при загальному підході неупорядкована структура описується не окремими параметрами БП, а всією ФРР.

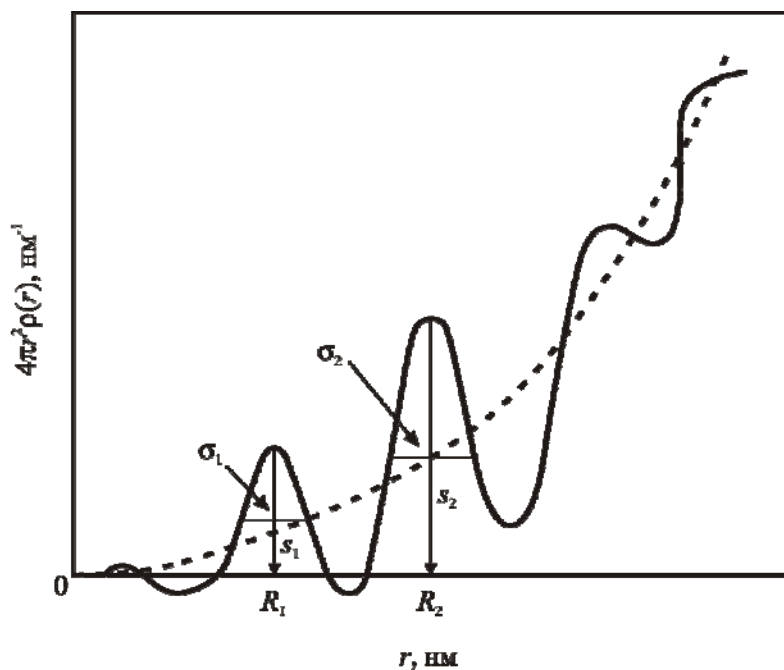


Рис. 1.3. Ілюстрація виду ФРР аморфної речовини та основних її параметрів:  $R_i$  – радіуси координаційних сфер,  $S_i$  – площі під піками, які задають координаційні числа,  $\sigma_i$  – півширини піків, що визначають дисперсії розподілу довжин хімічних зв'язків

У більшості випадків експериментально досліджується не повна структура конденсованих речовин, а лише структура певної її підсистеми: електронної, ядерної, атомної, спінової і т.д. Відповідно, в цих випадках увага акцентується на окремих конкретних піделементах структури. Розподіл цих піделементів у просторі найбільш доцільно задавати у вигляді спеціальних функцій миттєвої локальної густини  $\rho(\vec{r}, t)$ , де  $\vec{r}$  – радіус-вектор відповідної точки простору у вибраній системі координат (рис. 1.1). Тобто  $\rho(\vec{r}, t)$  – це локальна густина певного піделемента структури в точці простору з радіус-вектором  $\vec{r}$  в момент часу  $t$ . Для одного і того ж об'єкта це може бути електронна густина, атомна густина, ядерна густина,



розподіл електричного потенціалу, спінова густина та інше. В експерименті отримують не миттєві, а усереднені протягом часу вимірювань мікророзподіли густини  $\rho(\vec{r})$ , які безпосередньо пов'язані з ФРР.

У дифракційних дослідженнях в якості елементів мікророзподілу зручно брати такі об'єкти, які служать центрами розсіювання зондуючого випромінювання. Сама ж функція  $\rho(\vec{r}, t)$  може задаватися в різних виглядах, виходячи із особливостей будови конкретних об'єктів. Граничними є два представлення мікророзподілу  $\rho(\vec{r}, t)$ : у вигляді дискретних функцій, наприклад, для кристалів, та у вигляді неперервних функцій, якщо речовину розглядають як неперервний континуум.

Функції  $A(\vec{r})$ ,  $W(\vec{r})$  та  $\rho(\vec{r})$  є найбільш загальними, але одночасно і найбільш абстрактними структурними характеристиками аморфних речовин. На сьогодні інтенсивно ведуться пошуки методів, що дозволили б описати структуру всього макрозразка, виходячи з будови його малих фрагментів. Основна проблема в такому підході – оптимальний вибір елементарних мінімальних типових мікрообластей аморфної атомної сітки, які в собі проявляють властивості, що максимально узгоджуються з експериментально встановленими властивостями макрозразка. Вирішення такого завдання включає два етапи [36]. Перший полягає в оптимальному розбитті атомної сітки на систему фрагментів з визначенням їх структури та властивостей. При цьому бажано, щоб вибрані фрагменти можна було використати для вивчення атомних сіток аморфних речовин різного хімічного складу. На другому етапі встановлюється взаємозв'язок структури і властивостей всього зразка із структурою та властивостями його окремих фрагментів [37]. Але для такого методу дослідження аморфних речовин слід будувати достатньо великі моделі, які містять кілька тисяч атомів. Вивчення таких моделей є окремим складним завданням структурного аналізу аморфних речовин. Крім того, даний підхід також вимагає експериментальної основи у вигляді ФРР. Зазначене вище вказує на виняткову важливість у сучасних дослідженнях структури аморфних речовин отримання точних достовірних експериментальних ФРР.

## 1.2. Загальна сутність дифракційних експериментів при дослідженнях структури речовини

Основне завдання структурного аналізу речовин полягає у знаходженні введених вище функцій розподілу густини різних її підсистем  $\rho(\vec{r})$ . Це передбачає перехід на масштабний рівень, співрозмірний із розмірами окремих атомів. На такому масштабному рівні вводиться відповідна система координат (осі  $x, y, z$  на рис. 1.1), яка пов'язана з простором об'єкта і відносно якої й задаються координати й вектори  $\vec{r}_i$  для атомів та інших елементів структури. Проведення дифракційного експерименту передбачає введення і лабораторної системи координат, прив'язаної до експериментального обладнання (осі  $X, Y, Z$  на рис. 1.1). У цій лабораторній системі в певній геометрії на зразок направляється зондує короткохвильове випромінювання. У результаті взаємодії такого випромінювання із зразком відбувається його розсіювання на структурних елементах речовини. Розподіл інтенсивності розсіяного випромінювання у просторі несе в собі інформацію про структуру зразка і відповідно фіксується в лабораторній системі координат.

Для експериментального розв'язання задач структурного аналізу в якості зондує пучка беруть таке випромінювання, яке ефективно розсіюється атомами і має довжину хвилі  $\lambda$ , меншу від міжатомних відстаней. При виконанні цих умов, розсіяні різними атомами хвилі мають різні фази і приходять в довільну точку спостереження з деякою різницею фаз між ними. Якщо хвилі розсіюються атомами речовини когерентно, то в точці спостереження відбувається їх інтерференція. В результаті, розсіяні на об'єкті хвилі несуть у собі вихідну інформацію про структуру речовини. Утворений розподіл інтенсивності в інтерференційній картині відображає структуру розсіюючого об'єкта. Тому в дифракційних експериментах вимірюють відповідну характеристику  $I(\vec{R})$  – розподіл інтенсивності розсіяного заданим об'єктом зондує випромінювання в лабораторній системі координат у звичайному

просторі (система координат з осями  $X, Y, Z$  на рис. 1.1), де  $\vec{R}$  – радіус-вектор текучої точки  $A$ , в якій проходить вимірювання цієї інтенсивності (рис. 1.1). Розподіл залежить від орієнтації об'єкта відносно напрямку падаючої хвилі зондуючого випромінювання. Знаючи умови проведення експерименту, можна легко здійснити перехід від розподілу  $I(\vec{R})$  до інтенсивності  $I(\vec{s})$ , яка описує розсіювання випромінювання в оберненому просторі (тобто у просторі векторів розсіювання випромінювання  $\vec{s}$ ). Необхідність такого переходу обумовлена тим, що інтенсивність  $I(\vec{s})$  строго пов'язана із простором об'єкта, в якому визначаються його функції  $\rho(\vec{r})$ . Зареєстрований у процесі експерименту на певному матеріальному носії графік функції  $I(\vec{s})$  називають дифрактограмою (рентгенограмою, електронною грамою) об'єкта.

У більшості випадків інформацію про структуру аморфних речовин отримують не із аналізу самої дифрактограми. Для цього на основі отриманих експериментальних даних  $I(\vec{s})$  проводять розрахунок ФРР розсіюючих центрів або функцій розподілу  $\rho(\vec{r})$ . Такий підхід носить назву методу інтегрального аналізу кривих інтенсивності.

В електроннографічному методі в ролі  $\rho(\vec{r})$  виступає, в основному, розподіл атомної густини. Сама ж функція  $\rho(\vec{r})$  може задаватися в різних виглядах, виходячи із особливостей будови конкретних об'єктів: у вигляді дискретних функцій та у вигляді неперервних функцій. У своїх дослідженнях методів підвищення достовірності структурного аналізу аморфних речовин ми будемо широко використовувати обидва підходи, органічно поєднуючи переваги кожного з них.

У найбільш загальному вигляді в рамках континуальної моделі математично процес дифракційного експерименту описується процедурою фур'є-аналізу функції мікророзподілу  $\rho(\vec{r}, t)$  об'єкта [16], в результаті виконання якої отримується миттєвий спектр гармонік цієї функції

$$\Psi(\vec{s}, t) = \int_V \rho(\vec{r}, t) \exp(-2\pi j \vec{s} \vec{r}) dV, \quad (1.4)$$

де  $j$  – уявна одиниця;

$dV$  – елементарний об'єм у просторі об'єкта в точці з радіусом  $\vec{r}$ .

Фізично такий фур'є-аналіз описує явище розсіювання гармонічної хвилі на цьому об'єкті. Спектральна функція  $\Psi(\vec{s}, t)$  представляє собою суперпозицію всіх гармонічних складових функції  $\rho(\vec{r}, t)$ . Кожна гармоніка при цьому відповідає певному елементу структури об'єкта, який розміщений на певній відстані  $\vec{r}$  від центра системи координат у просторі об'єкта. Функція  $\Psi(\vec{s}, t)$  безпосередньо може бути визначена із експериментальної інтенсивності  $I(\vec{s})$ . Тому основне завдання методів структурного аналізу полягає у проведенні фур'є-синтезу отриманої з експерименту функції  $\Psi(\vec{s}, t)$  та знаходженні відповідних функцій мікророзподілу  $\rho(\vec{r}, t)$

$$\rho(\vec{r}, t) = \int_{V_s} \Psi(\vec{s}, t) \exp(2\pi j \vec{s} \vec{r}) dV_s, \quad (1.5)$$

де  $dV_s$  – елементарний об'єм в оберненому просторі об'єкта (або у просторі хвильових векторів розсіяних хвиль).

Зворотна до (1.4) процедура (1.5) є чисто математичною операцією інтегрування ряду Фур'є всіх гармонічних складових  $\Psi(\vec{s}, t)$ . Формули (1.4) і (1.5) для функцій  $\Psi(\vec{s}, t)$  та  $\rho(\vec{r}, t)$  задають загальний розв'язок основної задачі структурного аналізу будь-якої речовини.

Мікророзподіли атомної густини  $\rho(\vec{r}, t)$  є дійсними функціями, а спектр гармонік  $\Psi(\vec{s}, t)$ , в загальному випадку, представляє собою комплексну функцію. Тобто, просторова картина розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання має містити інформацію як про амплітуди, так і про фази розсіяних відповідними атомами хвиль. Тому для точного фур'є-синтезу  $\rho(\vec{r}, t)$  із  $\Psi(\vec{s}, t)$  необхідне

знання як модулів, так і фаз відповідних гармонічних складових функції  $\Psi(\vec{s}, t)$ . Але зі звичайного дифракційного експерименту визначаються тільки модулі спектральної функції  $\Psi(\vec{s}, t)$ , а фази залишаються втраченими. Тому в будь-якому дифракційному експерименті під час розв'язування задач структурного аналізу виникає проблема знаходження фаз гармонік спектральної функції [16].

Для кристалів при повному розділенні дифракційних рефлексів проблема знаходження фаз може бути вирішена експериментально, після чого можливим є здійснення переходу до повного набору як фаз, так і амплітуд спектральної функції  $\Psi(\vec{s}, t)$ . Для аморфних же речовин проблема знаходження фаз не може бути вирішена у принципі. У результаті в дифракційних даних аморфних речовин втрачається біля 80 % структурної інформації. Тому дифракційні дослідження аморфних речовин не дозволяють безпосередньо визначити координати атомів і відтворити їх точне однозначне просторове розміщення між собою.

При реконструкції просторової картини розміщення атомів у кристалічних ґратках з дифракційних даних використовують дискретний метод задання  $\rho(\vec{r})$ , що відображає характер структури кристалів. Аморфні речовини в межах БП і ПП теж мають дискретну атомну структуру. Але теоретичною основою методу ФРР є представлення  $\rho(\vec{r})$  у вигляді неперервних функцій. Саме ця невідповідність є головною фундаментальною причиною суттєвого зниження інформативності та достовірності електронграфічних досліджень. І на існування такої проблеми більшість дослідників структури аморфних речовин не звертає уваги.

У дифракційних експериментах в якості зондуючого випромінювання виступають рентгенівські промені, пучки електронів або пучки нейтронів необхідної енергії. Відповідно використовують три основні види методів структурного аналізу: рентгенографічні, електронграфічні та нейтронографічні. Загальні принципи їх застосування споріднені між собою. Але кожен із них має і свої специфічні риси, які визначаються особливостями взаємодії випромінювання різної природи з атомами речовини (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

## Порівняння різних методів дифракційних структурних досліджень

Параметри	Електронографічні методи	Рентгенівські методи	Нейтронографічні методи
Довжина хвилі, нм	0.005 - 0.01	0.05 - 0.25	0.05 - 0.1
Розсіювання випромінювання	На електричному потенціалі атомів	На електронних оболонках атомів	На ядрах атомів
Розсіююча здатність атомів	$\sim 10^{-1}$ нм	$\sim 10^{-4}$ нм	$\sim 10^{-5}$ нм
Поляризація	Не важлива	Необхідно враховувати	Як правило, не важлива
Вимірювання інтенсивності	У відносних одиницях	У відносних одиницях	В абсолютних одиницях
Поширеність	В основному для тонких плівок	Найбільш поширені	Найменш поширені
Енергія пучка	Висока	Висока	Значно менша
Некогерентне розсіювання	Значне, важко враховувати	Незначне, легко враховувати	Потрібно враховувати
Багатократне розсіювання	Може бути значне, важко враховувати	Незначне, легко враховувати	Значне, особливо при малих кутах
Кутова залежність розсіювання	Досить значна	Менша, ніж в електронографії	Не залежить від кута
Розміри зразка	Дуже малі, нм	Малі, мкм	Великі зразки, мм
Доступність методу	Лабораторні	Лабораторні	Обмежена
Розділення тяжких і легких атомів	Краще, ніж рентгенівські	Погане	Хороше
Поглинання в зразку	Високе, можливі зміни структури	Високе	Слабке

Найбільш поширеними, теоретично розробленими і методично обґрунтованими на даний час є рентгенографічні методи. Електронографічні методи використовувалися менш широко, ніж рентгенографічні, що було обумовлено необхідністю спеціальної підготовки зразків для таких досліджень, а саме – виготовленням об'єктів з товщиною до 100 - 200 нм. Починаючи із 50-х років минулого століття розпочалася серйозна робота з аналізу використання методу ФРР і в електронографії. У значній мірі це було зумовлено суттєвим зменшенням розмірів матеріальних об'єктів, які знаходили все ширше практичне застосування. На сьогодні ж інтенсивні дослідження різних наноматеріалів та наносистем відводять методам електронографії провідну роль у вивченні атомної структури аморфних об'єктів наномасштабних розмірів [39, 40].

Теоретично використання методу ФРР базується на трьох основних принципах [41]:

1. Частота зондуючого випромінювання набагато більша за будь-яку із власних частот поглинання цього випромінювання досліджуваною речовиною.
2. Будь-яка розсіяна хвиля поширюється в речовині без вторинного розсіювання (наближення однократного розсіювання).
3. У речовині відсутнє поглинання падаючого й розсіяного випромінювання (наближення чисто когерентного розсіювання).

Перше припущення досить близьке до реальності і є основою для теоретичного розрахунку і практичного використання атомних амплітуд розсіювання рентгенівських променів, електронів чи нейтронів, пучки яких є зондуючими в дифракційних методах. Друге ж і третє припущення – це чисто теоретичні спрощення, які ніколи не виконуються в експерименті, але впливом яких за певних умов можна знехтувати або врахувати їх. Тому при практичному використанні методу ФРР в електронографії аморфних речовин завжди слід мати на увазі зазначені вище три базові умови його застосування. Не виконання хоча б однієї із них у реальному експерименті автоматично ставить під сумнів отриманих результатів [42]. Відмітимо також, що оскільки в електронній

дифракції розсіюючими центрами виступають атоми, то предметом досліджень електроннографії є функції радіального розподілу атомів (ФРРА). Саме їх поведінка буде основним предметом наших досліджень у даній роботі.

### **1.3. Сучасні методи дослідження БП атомних сіток аморфних речовин**

На сьогодні вдосконалення методів експериментальних досліджень атомної структури аморфних речовин ведеться в кількох напрямках у різних світових наукових центрах. Коротко охарактеризуємо найбільш важливі із напрямків таких досліджень.

**1.3.1. Розширення меж реєстрації дифракційних картин до більш високих значень модуля векторів розсіювання.** Відповідно з виразом (1.5), достовірні параметри про структуру атомної сітки методом ФРР можуть бути отримані тільки при наявності інтенсивності розсіювання у всьому оберненому просторі  $V_s$ , чому відповідає зміна  $s$  від нуля до безкінечності. Але отримання електроннографічних картин теоретично можливе тільки в області зміни модуля вектора розсіювання від нуля до максимального значення, рівного  $s_{\max} = 4\pi/\lambda$ . Дана величина визначає здатність приладу роздільно виявляти ті піки ФРРА, яким відповідають реальні координаційні сфери атомної сітки. Для типових значень довжини хвилі де-Бройля електронних пучків, які використовуються в електроннографії, верхня межа  $s_{\max} \approx 1500 \text{ nm}^{-1}$ . Але реально такі високі значення верхньої межі недосяжні експериментально.

Стандартні електроннографічні методи дозволяють реєструвати електроннограми лише до  $s_{\max} \approx 150 \text{ nm}^{-1}$ . Вище цієї межі інтенсивність когерентного розсіювання електронів стає сумірною з рівнем некогерентного фону і не може бути вилучена з нього. Для якісного дослідження параметрів БП атомних сіток аморфних речовин цього недостатньо. Тому ведеться пошук ефективних методів збільшення верхньої межі  $s_{\max}$  шляхом збільшення співвідношення сигнал/шум реєструючої системи.



Історично першим таким методом було застосування спеціального сектора, котрий поміщається на шляху проходження дифрагованого пучка і обертається під час реєстрації з певною швидкістю [43]. У даному методі співвідношення сигнал/шум підвищувалося за рахунок суттєвого збільшення часу реєстрації електроннограми у віддалених «зашумлених» ділянках (рис. 1.4), внаслідок вибору спеціальної форми щілини розкриття сектора.

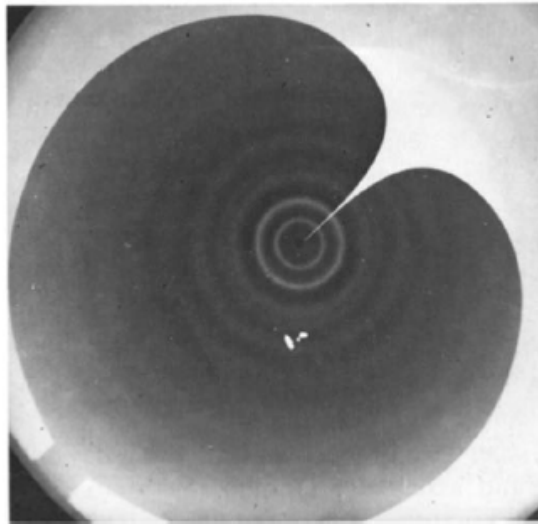


Рис. 1.4. Спеціальний сектор для збільшення верхньої межі  $s_{\max}$  [43]

Метод сектора має ряд суттєвих недоліків. По-перше, він застосовний лише для реєстрації на фотографічні пластинки, що все менше використовується в сучасних електронозондових приладах. По-друге, час реєстрації електроннограми з використанням сектора складає кілька хвилин. Для метастабільних аморфних об'єктів така тривала дія електронного пучка може приводити до неконтрольованих змін структури їх атомної сітки. По-третє, обробка результатів реєстрації досить трудомістка, а її автоматизація вимагає спеціальних інтерфейсних систем зв'язку з комп'ютером. Внаслідок цього на сьогодні метод сектора не використовується у практичній електроннографії, оскільки в літературних джерелах за останні десять років ми не знайшли жодного посилання на його застосування.

Сучасною модифікацією методу сектора, який використовує той же

принцип підвищення співвідношення сигнал/шум, є системи покадрової реєстрації електронограм зі зміною часу експозиції кожного наступного кадру [44]. Особливо ефективним цей метод стає при використанні в якості систем запису електронограм спеціальних реєструючих пластин (imaging-plate) та цифрових скануючих пристроїв (CCD) [45]. Останні дозволяють підвищити точність вимірювань інтенсивності дифрагованих електронних пучків при високих  $s$  до рівня, необхідного для кількісного структурного аналізу аморфних речовин.

Але використання описаних вище методик не вирішує до кінця проблему обмеженості меж інтегрування в перетворенні Фур'є. Навіть достатньо великі значення  $s_{\max}$  не позбавляють ФРР ефектів обриву [46], які суттєво впливають на достовірність експериментального визначення параметрів структури неупорядкованих речовин.

**1.3.2. Спектроскопія втрат енергії електронів та фільтрація непружно розсіяних електронів.** Електронограма включає в собі сумарну інтенсивність кількох видів розсіювання: однократне пружне когерентне, яке несе інформацію про структуру об'єкта і є корисним сигналом у дифракційних експериментах; однократне пружне некогерентне, яке визначається хімічним складом досліджуваного зразка і яке теж може бути використане у структурному аналізі; багатократне пружне розсіювання, яке виступає «паразитним» фоном і утруднює кількісний аналіз; непружно розсіювання за різними механізмами, яке виступає основним джерелом некогерентного фону при реєстрації електронограм. Багатократне розсіювання можна суттєво зменшити, правильно підбираючи товщину досліджуваних зразків [47]. Врахувати ж вклад непружно розсіяних електронів у загальній дифракційній картині дозволяють методи реєстрації з використанням спектрометрів втрат енергії електронів та фільтрів непружно розсіяних електронів [45]. Їх правильне застосування може значно підвищити точність експериментальних електронографічних даних [48]. Однак повністю усунути некогерентну частину розсіювання електронів за допомогою зазначених

пристроїв неможливо [49]. Тому проблема некогерентного фону в електроннографії аморфних речовин залишається на сьогодні до кінця не вирішеною і повинна обов'язково братися до уваги під час структурного аналізу. Особливо це важливо для речовин, які містять у своєму складі легкі хімічні елементи.

**1.3.3. Нанодифракція.** У звичайному електроннографічному експерименті досліджуваний об'єм матеріалу має форму циліндра. Його висота відповідає товщині зразка і зазвичай не перевищує 100 – 200 нм. У той же час діаметр такого циліндра відповідає діаметру зондуючого електронного пучка і складає десятки мікрометрів. На сьогодні така низька локальність електроннографічних досліджень значно стримує вивчення атомної будови сучасних наносистем і наноматеріалів. Це стимулює розробку нових методів електроннографії з більш високою локальністю дії електронного пучка. Одним із них є метод нанодифракції [50]. При його реалізації використовують вже не паралельні, а сильно сфокусовані електронні пучки. Такий метод дозволяє досягти локальності аналізу в кілька нанометрів, що сумісно із найменшими розмірами реальних нанодеталей будови аморфних речовин [51].

Метод нанодифракції має суттєві недоліки. Експериментальні дифрактограми в ньому реєструються в геометрії збіжного електронного пучка, тоді як вся теорія аналізу електроннограм розроблена для випадку паралельних пучків. Тому використання нанодифракції вимагає застосування коректних методів перетворення сигналу. Найбільш прості із них базуються на одночасній реєстрації як електроннограм, так і розподілу інтенсивності центрального зондуючого електронного пучка [52]. Така процедура стає реальною при застосуванні реєструючих пластин у якості фіксуючого електроннограму середовища (рис. 1.5). Маючи такі дві картини розподілу електронної інтенсивності, можна простими математичними перетвореннями здійснити перехід від дифрактограми у збіжному пучку до дифрактограми для звичайної паралельної геометрії реєстрації.

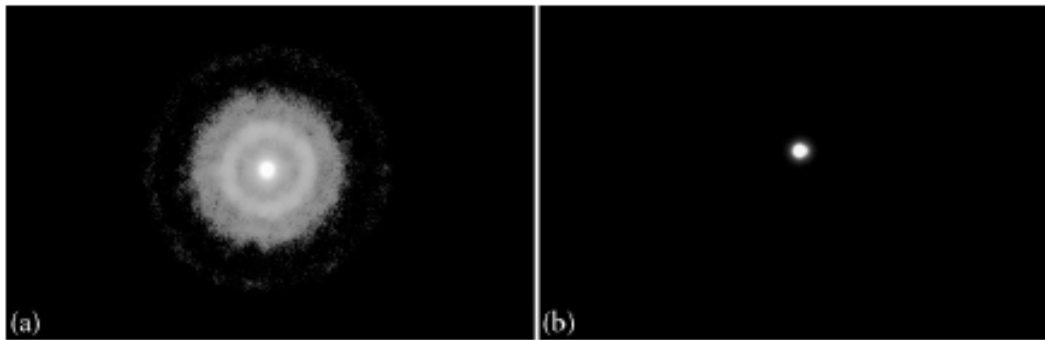


Рис. 1.5. Електронограма аморфної плівки вуглецю, зареєстрована у геометрії збіжного електронного пучка (а) та сам зондуєчий пучок (b) [52]

Іншим серйозним недоліком методу нанодифракції є дуже вузька область реєстрації дифрактограм, яка обмежується типовими величинами  $s_{\max} \approx 50 - 60 \text{ nm}^{-1}$ . Це дуже утруднює одержання достовірної інформації про структуру атомної сітки аморфних речовин традиційним методом ФРРА.

Використання нанодифракції зв'язано зі ще однією проблемою сучасної електронографії. Вона полягає у необхідності врахування так званого “нульового” розсіювання [53], яким, як правило, нехтують в методі ФРР.

**1.3.4. Просвічуюча електронна мікроскопія високого розділення.** У наш час метод електронографії все частіше поєднується з використанням електронної мікроскопії високого розділення [54]. Вона реалізується як один із режимів роботи просвічуючого електронного мікроскопа та дозволяє одержувати зображення окремих кристалографічних площин і атомних рядів. На сьогодні цим методом отримано найвище розділення зображень структури речовин –  $\sim 0,08 \text{ nm}$ . Якщо у процесі досліджень одержати набір зображень зразка при різному його нахилі до зондуєчого електронного пучка, то можна провести реконструкцію трьохмірної структури кристалічної ґратки. така обробка результатів електронномікроскопічних досліджень відносяться до електронної кристалографії.

Формування зображення в режимі високого розділення забезпечується вибором апертурною діафрагмою із дифрагованої картини двох або кількох

дифракційних рефлексів. У результаті контраст зображення виникає за рахунок інтерференції між собою електронних хвиль, які відповідають вибраним рефлексам. Звичайно, існуючими методами реєстрації зображень ми не можемо зафіксувати фази інтерферуючих хвиль. Але розподіл їх інтенсивності у площині зображення містить важливу інформацію про структуру кристалічної ґратки об'єкта, котра і відображається у вигляді фазового контрасту на зображенні. При цьому товщина досліджуваного зразка має бути настільки тонкою, щоб можна було нехтувати змінами амплітуди дифрагуючих електронних пучків.

Основна трудність у використанні електронної мікроскопії високого розділення зумовлена тим, що формування зображення забезпечується чисто фазовим контрастом. Інтерпретація таких зображень значно складніша, в порівнянні з амплітудним контрастом. Крім того, на характер зображення сильно впливає цілий ряд приладових факторів: аберації об'єктивної лінзи, перефокусування або недофокусування об'єктива, астигматизм лінз мікроскопа, тощо [55]. Тому достовірна інтерпретація електронномікроскопічних зображень високого розділення, вимагає використання комп'ютерних методів їх моделювання та реконструкції.

Електронна мікроскопія високого розділення успішно використовується для дослідження тонкої атомної структури кристалічних матеріалів. У випадку аморфних речовин інтерпретація отримуваних з її використанням результатів значно складніша і часто неоднозначна. Тому застосування цього методу для досліджень неупорядкованих конденсованих систем на сьогодні має епізодичний і безсистемний характер.

## **Висновок до розділу 1**

Електронографія все ширше використовується в сучасних дослідженнях аморфних речовин. Для неупорядкованих наноматеріалів і наносистем вона є практично єдиним прямим методом вивчення структури атомних сіток. Тому розробкою методів підвищення достовірності отримуваних структурних даних

для аморфних об'єктів займається ряд відомих наукових центрів. У цих дослідженнях показано, що використання оптимальної стратегії в методі ФРРА дозволяє досягти похибки при визначенні радіусів координаційних сфер, яка не перевищує 0,002 нм. Але це чисто кількісний параметр, який не відповідає високій достовірності отриманих експериментальних результатів. Останні зосередженні у всій ФРРА або в експериментально зареєстрованому структурному факторі. І саме ці характеристики мають бути предметом особливої уваги дослідників при вивченні структури атомної сітки аморфних речовин.

## РОЗДІЛ 2

### ЗАКОНОМІРНОСТІ КОГЕРЕНТНОГО РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ НА ЕЛЕМЕНТАХ НЕВПОРЯДКОВАНОЇ АТОМНОЇ СІТКИ

Відповідно до пешого розділу, обробка експериментальних результатів електроннографії проводиться традиційним методом з використанням інтегрального перетворення Фур'є. При цьому не враховується цілий ряд суттєвих особливостей електронної дифракції на аморфних речовинах:

- у фундаментальному фізичному аспекті - дискретність атомної будови речовин у межах ближнього і проміжного порядку;
- у методичному аспекті - малі розміри зразків і елементів їх мікроструктури; реєстрація дифрактограм в обмеженому діапазоні хвильових векторів;
- в експериментальному аспекті – недостатня точність реєстрації електроннограм та необхідність вирішення проблеми непружного фону;
- у математичному аспекті - специфічність математичної процедури фур'є-перетворення.

Розв'язання відмічених задач вимагає проведення цілеспрямованих досліджень процесів розсіяння електронних хвиль на невпорядкованих конденсованих середовищах, що і визначило мету та основні завдання даної роботи.

Розсіюючими центрами для електронів виступають атоми речовини. Тому інтенсивність розсіювання електронного пучка вибраним об'ємом речовини буде сумарним результатом розсіювання цього пучка всіма атомами даного об'єму з врахуванням інтерференційних ефектів між хвилями, розсіяними кожним окремим атомом. На першому етапі необхідно розглянути інтенсивність розсіювання електронного пучка окремим атомом речовини. Вона задається особливими функціями розсіюючих здатностей кожного з атомів таблиці Менделєєва. Для конкретного атома ця здатність визначається амплітудою  $F(s)$  сферичних електронних хвиль, утворених у результаті розсіювання падаючої

плоскої електронної хвилі одиничної інтенсивності на даному атомі у вибраному напрямку. При цьому напрям розсіювання задається модулем вектора розсіювання  $s$ . Знаходження цих амплітуд є основним завданням квантово-механічної теорії розсіювання електронів атомом [56]. У практичній електроннографії функції  $F(s)$  називають атомними електронними амплітудами [57]. Часто ці функції називають і атомним фактором розсіювання електронів, що, з нашої точки зору, не зовсім коректно, оскільки атомні фактори відносяться не до амплітуд розсіяного випромінювання, а до його інтенсивності і пропорційні квадрату амплітуд. Тому надалі в роботі під атомними електронними амплітудами будемо мати на увазі функції  $F(s)$ , а під атомними електронними факторами (або просто атомними факторами) – функції  $F^2(s)$ .

Для практичної роботи атомні амплітуди або атомні фактори можна брати із таблиць, які наведені, наприклад у [58]. Але зручнішим є використання атомних амплітуд розсіювання рентгенівських променів  $f(s)$ , достатньо точно представлених для більшості атомів у роботі [59], з наступним простим розрахунком атомних електронних амплітуд за формулою

$$F(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2 s^2} [Z - f(s)],$$

де  $m$  – маса спокою електрона,

$e$  – його заряд,  $h$  – стала Планка,

$Z$  – зарядове число ядра конкретного атома.

При використанні вказаного співвідношення атомні амплітуди визначаються в абсолютних одиницях віддалі.



## 2.1. Моделювання розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини

Конденсована речовина являє собою систему атомів, зв'язаних між собою відповідними хімічними зв'язками. На атомному масштабі така система утворює своєрідну трьохвимірну сітку (рис. 1.1). Вершинами комірок даної сітки є окремі атоми, а сторони комірок утворюються уявними відрізками, що сполучають сусідні атоми. Будь-яку пару атомів сітки зручно вибрати в якості найпростішого базового структурного елемента для дослідження процесів утворення дифракційної картини від аморфних об'єктів, оскільки інтерференція хвиль на такій парі відображає в найбільш прозорому вигляді більшість особливостей процесів дифракції електронів на неупорядкованих речовинах [60]. Крім того, пара атомів є зручним об'єктом для дослідження особливостей та закономірностей утворення миттєвої інтенсивності розсіювання електронів.

Дифракційна картина матеріалу є результатом усереднення інтерферуючих хвиль від атомних пар з різною просторовою орієнтацією. При цьому кожна орієнтація атомної пари дає свою специфічну картину інтерференції. Тому вихідним важливим питанням є характер впливу орієнтації пари атомів речовини відносно електронного пучка на загальний характер розподілу інтенсивності інтерференції електронних хвиль від неї, а також кількісний внесок пар атомів із різною орієнтацією в загальну дифракційну картину від аморфної речовини.

Розглянемо ідеалізовану модель у вигляді двох однакових атомів  $A_1$  та  $A_2$ , взаємне положення яких у просторі задається вектором міжатомної відстані  $\vec{r}$  (рис. 2.1). Лабораторну систему координат сумістимо з системою координат об'єкта (див. рис. 1.1). Орієнтацію осей обох систем координат та положення їх початку виберемо таким чином, щоб один із атомів (наприклад  $A_1$ ) знаходився в початку координат, а вектор  $\vec{r}$  щоб лежав у площині  $xOz$ . Зондуючий електронний пучок у вигляді плоскої хвилі падає на атоми вздовж осі  $z$ . Напрямок його падіння задамо хвильовим вектором  $\vec{k}_0$ . Орієнтацію міжатомного вектора  $\vec{r}$  відносно падаючого електронного пучка задамо кутом  $\alpha$ . При аналізі

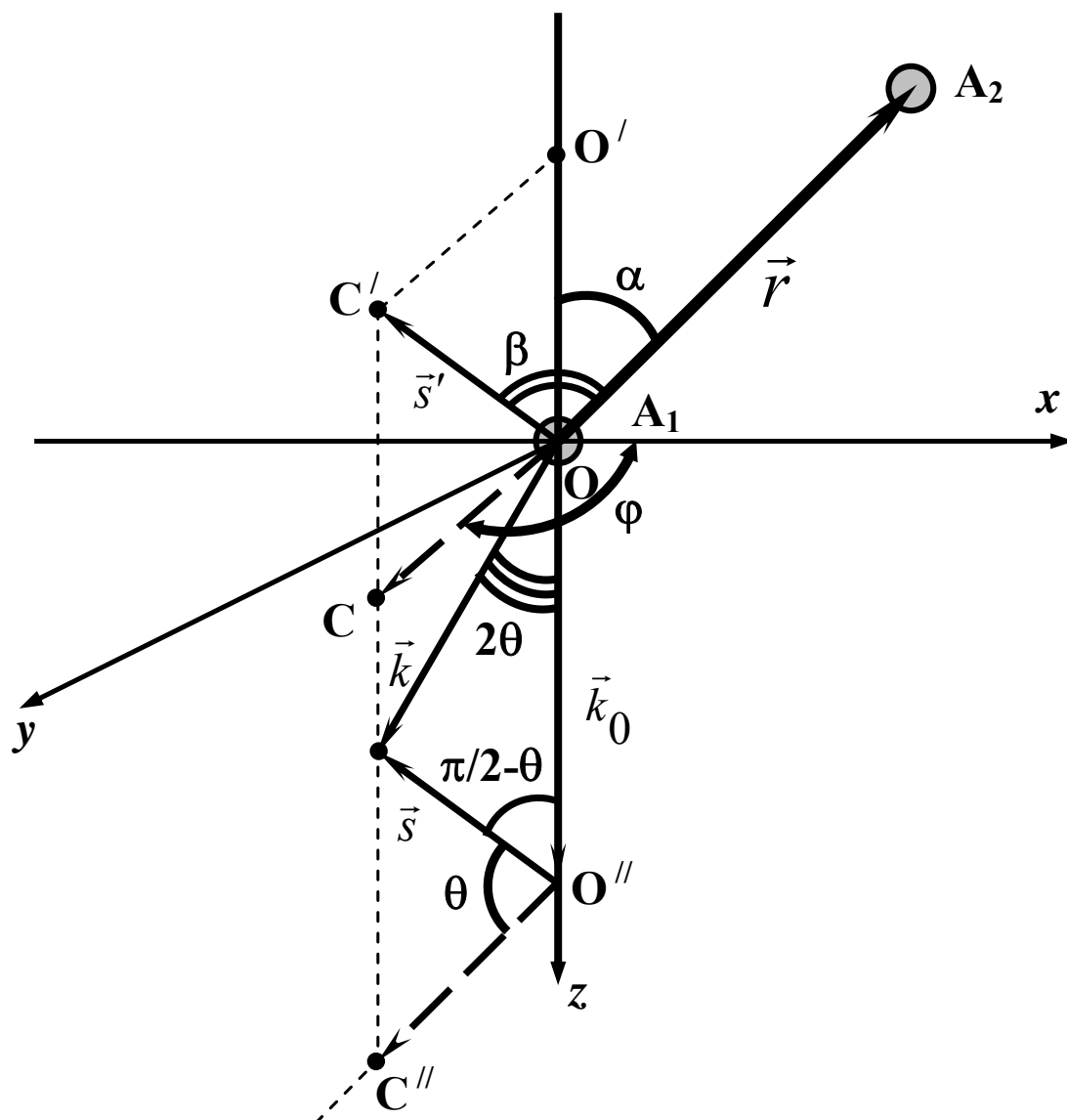


Рис. 2.1. Найпростіший базовий структурний елемент для вивчення процесів дифракції на аморфних речовинах

достатньо розглянути зміни кута  $\alpha$  лише в межах від 0 до 90 градусів, оскільки орієнтації молекули з кутом  $\alpha$  в межах від 90 до 180 градусів будуть давати аналогічні результати.

Інтенсивність когерентного розсіювання електронів такою парою атомів аналізуватимемо в довільно вибраному напрямку, який задамо хвильовим вектором розсіяної хвилі  $\vec{k}$ . Умова когерентності процесу розсіювання забезпечує рівність  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ . Напрямок поширення розсіяної хвилі відносно зондуючого пучка задамо кутом розсіювання  $2\theta$ . Для встановлення взаємного розміщення векторів  $\vec{r}$  і  $\vec{k}$  побудуємо проекцію ОС хвильового вектора розсіяної хвилі на площину  $xOy$ . Тоді кут  $\varphi$  між проекцією ОС та віссю  $x$  разом із кутом  $\alpha$  задаватимуть у просторі напрямок розсіювання електронів відносно міжатомного вектора  $\vec{r}$ .

Дослідимо вплив орієнтації такої пари атомів відносно електронного пучка на загальний характер розподілу миттєвої інтенсивності розсіювання від неї в лабораторній системі координат. Оскільки ми маємо тільки два атоми, то доцільно використати дискретний підхід для аналізу інтенсивності розсіювання електронного пучка такою системою. Відповідно з [35] у випадку двох атомів сумарна миттєва інтенсивність розсіювання прийме вигляд:

$$I_2(s) = CF_1(s)F_2(s) \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^2 \exp[j\vec{s}(\vec{r}_i - \vec{r}_k)], \quad (2.1)$$

де  $F_i(s)$  – атомна амплітуда розсіювання електронів  $i$ -им атомом;

$C$  – константа, яка враховує умови проведення дифракційного експерименту і надалі її умовно можемо взяти рівною 1;

$\vec{r}_i$  - радіус вектор розміщення  $i$ -го атома відносно початку системи координат.

Відповідно із прийнятими нами умовами, вектор  $\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0$  має таку ж проекцію на площину  $xOy$ , що і вектор  $\vec{k}$  (рис. 2.1). Одночасно, вектор розсіювання  $\vec{s}$  утворює із цією площиною кут  $\theta$ , що впливає із геометричних

побудов на рис. 2.1 (кут між вектором  $\vec{s}$  та відрізком  $O''C''$ ). Крім цього

$$|\vec{s}| = s = 2|\vec{k}| \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta.$$

Врахування всіх наведених вище умов та прості перетворення подвійної суми (2.1) дають наступний вираз для інтенсивності розсіювання електронів парою атомів у залежності від їх орієнтації у просторі відносно зондуючого пучка:  $I_2(s) = F_1^2(s) \exp[j\vec{s}(\vec{r}_1 - \vec{r}_1)] + F_1(s)F_2(s) \exp[j\vec{s}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] +$

$$\begin{aligned} &+ F_1(s)F_2(s) \exp[j\vec{s}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)] + F_2^2(s) \exp[j\vec{s}(\vec{r}_2 - \vec{r}_2)] = \\ &= F_1^2(s) + F_2^2(s) + F_1(s)F_2(s) [\exp(j\vec{s}\vec{r}) + \exp(-j\vec{s}\vec{r})] = \\ &= F_1^2(s) + F_2^2(s) + 2F_1(s)F_2(s) \cos(\vec{s}\vec{r}). \end{aligned}$$

Розкриваючи скалярний добуток  $\vec{s}\vec{r}$ , одержимо кінцевий вираз для інтенсивності

$$I_2(s) = F_1^2(s) + F_2^2(s) + 2F_1(s)F_2(s) \cos(sr \cos \beta), \quad (2.2)$$

де  $\beta$  – кут між векторами  $\vec{s}$  та  $\vec{r}$ .

Для зображення кута  $\beta$  на рис. 2.1 зручно здійснити паралельне перенесення вектора  $\vec{s}$  у положення  $\vec{s}'$  так, щоб його початок сумістився з початком вектора  $\vec{r}$ .

Для загального аналізу картини розсіювання електронів при зміні орієнтації пари атомів у просторі варто встановити зв'язок між кутами  $\alpha$ ,  $\beta$  та  $\theta$ . З цією метою більш детально проаналізуємо геометричні особливості процесу розсіювання. Як видно з побудов рис. 2.1, одному і тому ж куту розсіювання  $2\theta$  відповідає конус розсіяної хвилі, який утворюється шляхом обертання вектора  $\vec{k}$  відносно осі  $z$  на кут  $\varphi$  від нуля до 360 градусів. Таке обертання вектора  $\vec{k}$  можна замінити тотожним йому обертанням вектора розсіювання  $\vec{s}$  (або  $\vec{s}'$ ) на ті ж самі кути  $\varphi$ . У результаті вектор  $\vec{s}$ , виступаючи в ролі твірної, описуватиме свій конус (рис. 2.2). На цей же рисунок перенесено необхідні побудови із рис. 2.1. Із

геометричних співвідношень впливає ряд простих закономірностей:  $OB = OC' = s$ ;  $O'C' = O'B = s \cdot \cos\theta$ ;  $OO' = s \cdot \sin\theta$ ;  $O'E = OO' \cdot \operatorname{tg}\alpha = s \cdot \sin\theta \cdot \operatorname{tg}\alpha$ ;  $OE = OO' / \cos\alpha = s \cdot \sin\theta / \cos\alpha$ . Тоді із розгляду трикутників  $O'C'E$  та  $OC'E$  слідує:  $s^2 \cos^2\theta + s^2 \sin^2\theta \operatorname{tg}^2\alpha - 2s^2 \cos\theta \sin\theta \operatorname{tg}\alpha \cos\varphi = s^2 + s^2 \sin^2\theta / \cos^2\alpha - 2s^2 \sin\theta \cos\beta / \cos\alpha$ . Зробивши прості перетворення в цьому співвідношенні, одержимо, що  $\cos\beta = \sin\theta \cos\alpha + \cos\theta \sin\alpha \cos\varphi$ . Підставивши знайдене значення  $\cos\beta$  в (2.2), одержимо в явному вигляді залежність інтенсивності розсіювання електронного пучка від орієнтації пари атомів у просторі (тобто від кута  $\alpha$ ) та від напрямку розсіювання (тобто від кутів  $\theta$  та  $\varphi$ ):

$$I_2(s) = F_1^2(s) + F_2^2(s) + 2F_1(s)F_2(s) \cos\left[ \frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta (\sin\theta \cos\alpha + \sin\alpha \cos\theta \cos\varphi) \right]. \quad (2.3)$$

Одержане співвідношення показує, що для кожної фіксованої відносно падаючого пучка орієнтації однієї пари атомів виникає свій кутовий розподіл інтенсивності розсіювання. Характер цього розподілу задається “структурною” частиною інтенсивності розсіювання (2.3), яка описується законом косинуса від складного аргумента. Для детального вивчення особливостей такого розсіювання нами проведені розрахунки просторового розподілу інтенсивності розсіювання електронів на парі атомів при її різній орієнтації відносно зондуючого пучка. Для конкретності в розрахунках було взято  $r = 0,2$  нм, а  $\lambda = 0,01$  нм, що є типовим для електроннографічних досліджень. Відповідно із симетрією картини розсіювання кут  $\alpha$  змінювався від 0 до  $\pi/2$ , а кут  $\varphi$  – від 0 до  $\pi$ . Розрахунки були проведені до граничних значень величини  $s = 200$  нм<sup>-1</sup>, що відповідає реальним умовам електроннографічного експерименту.

Відповідно з (2.3) інтенсивність розсіювання електронного пучка парою атомів розподіляється у просторі за законом

$$\cos(sr \cos\beta) = \cos\left( \frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta \cos\beta \right) = \cos\left[ \frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta (\sin\theta \cos\alpha + \sin\alpha \cos\theta \cos\varphi) \right].$$

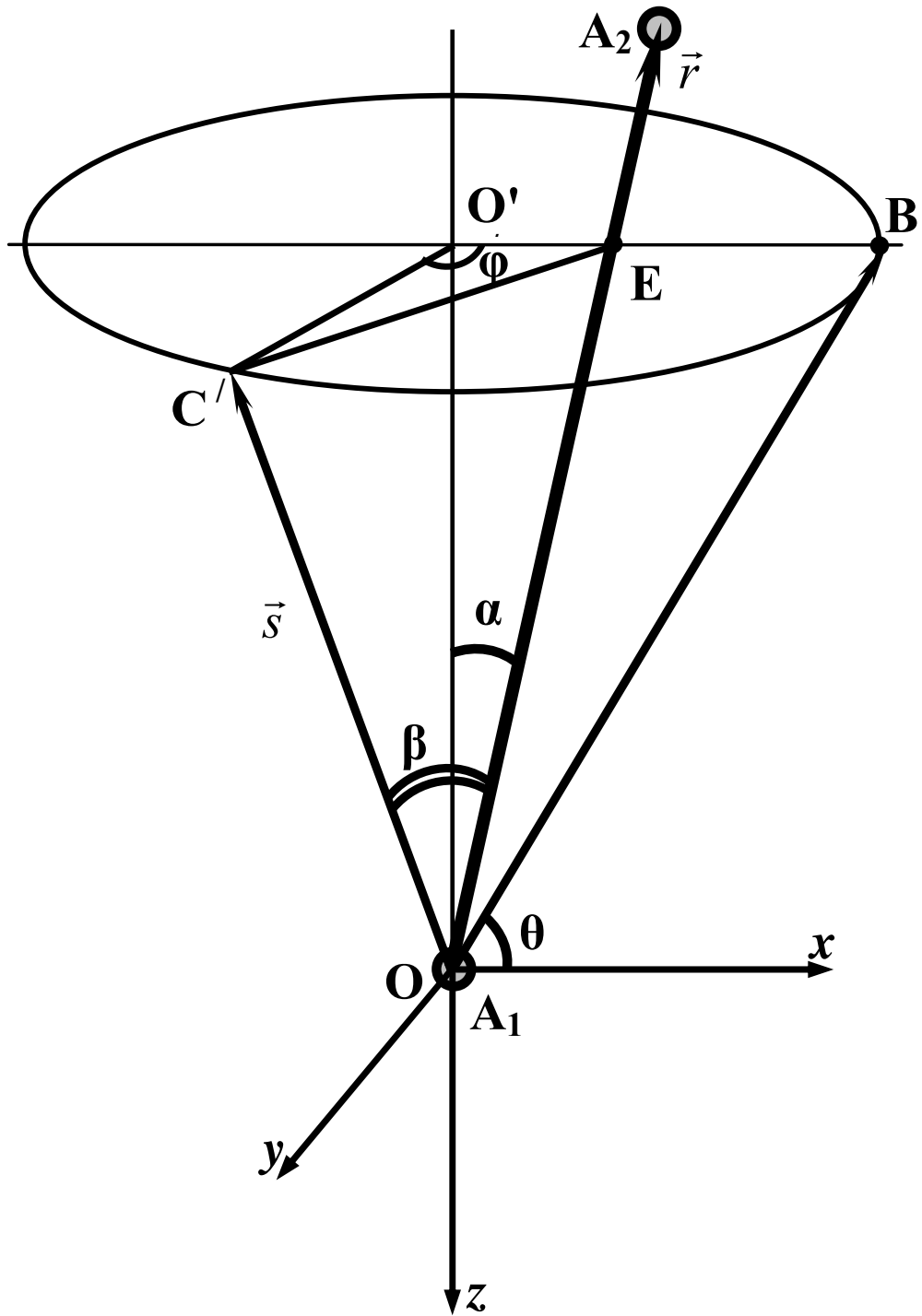


Рис. 2.2. Трансформована модель процесів дифракції на парі атомів

Тобто, при фіксованому положенні міжатомного вектора відносно зондуючого пучка (фіксований кут  $\alpha$ ) інтенсивність розсіювання електронів у певному напрямку задається двома незалежними кутами: кутом розсіювання  $2\theta$  та кутом  $\beta$  між вектором розсіювання  $\vec{s}$  і вектором орієнтації пари атомів  $\vec{r}$ .

Узагальнені результати моделювання функції  $\cos(\text{srcos}\beta)$  наведені в додатку А. Тут зображено трьохвимірні просторові профілі характеру розсіювання електронів парою атомів при кутах її орієнтації  $\alpha = 0, 30, 60$  та  $90$  градусів. Враховуючи симетричність функції розподілу інтенсивності відносно осей  $0x$  та  $0y$ , на рисунках відображена тільки їх четверта частина із додатними значеннями координат по цих осях. Як видно, картина розсіювання електронів кардинально змінюється із зміною кута  $\alpha$ . При орієнтації міжатомного вектора вздовж зондуючого пучка ( $\alpha = 0^\circ$ ) на електронограмі практично відсутня структурна частина розсіювання електронів у вигляді піків інтерференційного підсилення хвиль (додаток А, рис. А.1а). Перший такий пік для даної електронограми лежить в околі  $150 \text{ nm}^{-1}$ , що знаходиться за межами звичайної експериментальної електронограми. У масштабі реальних електронограм вклад у структурну частину розсіювання починають давати своїм рефлексом першого порядку дифракції пари атомів тільки з орієнтацією  $\alpha > 10^\circ$ . Із подальшим збільшенням кута  $\alpha$  інтерференційний вклад розсіювання різко зростає (додаток А, рис. А.1б). При наближенні ж орієнтації молекул до  $\alpha \approx 90^\circ$  одержимо картину розсіювання, у формуванні якої беруть участь вже повні рефлекси трьох різних порядків дифракції (додаток А, рис. А.1в та А.1г).

Цікавими виявилися і геометричні форми окремих рефлексів інтерференції у просторі (додаток А). Особливо звертає на себе увагу сильне збільшення анізотропії електронограм відносно кута  $\varphi$  при рості кута  $\alpha$  від  $0^\circ$  до  $90^\circ$ . Як видно із наведеного рисунку, для орієнтації молекул із  $\alpha = 0^\circ$  інтерференційна картина являє собою широкий дзвоноподібний циліндрично-симетричний практично безструктурний розподіл. Із збільшенням  $\alpha$  інтерференційна картина перетворюється у витягнуті вздовж осі у гофри, які наближаються до

хвилевидної поверхні із напрямком “руху” хвиль вздовж осі  $x$  при  $\alpha \rightarrow 90^\circ$ . Одночасно з цим відбувається і суттєве звуження центрального піку розсіювання.

Наведені в додатку А. інтерференційні картини відображають загальний характер розсіювання електронів на парі атомів, будь-яких хімічних елементів із фіксованою відстанню  $r$ . Для одержання ж реальної інтенсивності розсіювання необхідно врахувати атомні амплітуди  $F(s)$  конкретних хімічних елементів, що утворюють досліджувану пару та їх реальні міжатомні відстані в речовині. Такі розрахунки були нами проведені для трьох випадків. Перший випадок відповідає двом “тяжким” атомам германію, другий – двом “легким” атомам сірки, третій – одному “тяжкому” і одному “легкому” атомам у парі Ge - S. Результати моделювання наведені на рис. Б.1 – Б.3 додатку Б. На рисунках чітко проявляється вплив ефекту різкого спадання величини атомних електронних факторів із ростом вектора розсіювання  $s$ . У результаті дифракційні піки зосереджуються в області розсіювання, розміщеній вздовж площини  $z0x$ . При віддаленні від цієї площини інтенсивність піків дуже швидко зменшується.

Узагальнені результати проведених модельних розрахунків наведені в таблиці 2.1. Їх детальний аналіз показує, що вплив орієнтації атомних пар на дифрактограми із ростом кута  $\alpha$  від  $0$  до  $90^\circ$  проявляється в наступних закономірностях.

1. Інтерференційні піки все ближче наближаються до центра дифрактограми (положення першого максимуму зміщується від  $\sim 140 \text{ нм}^{-1}$  до  $\sim 30 \text{ нм}^{-1}$ ). При цьому для кута  $\alpha = 90^\circ$  положення першого піку близьке до значення, яке слідує із відомого співвідношення для дифракції на аморфних

речовинах  $s_1 = \frac{2\pi}{r}$  [35].

2. Різко росте висота інтерференційних піків (інтенсивність першого максимуму збільшується від  $\sim 40$  від.од. до  $\sim 600$  від.од.).

3. Поступово зменшується ширина центрального малокутового піку розсіювання від  $\sim 120 \text{ нм}^{-1}$  до  $\sim 40 \text{ нм}^{-1}$ .



**Параметри модельних дифрактограм різних пар атомів при їх різній орієнтації  $\alpha$  відносно зондуєчого пучка**

Параметри дифрактограми	Положення першого піку $s_1$ , $\text{nm}^{-1}$	Інтенсивність першого піку $I_1$ , від.од.	Ширина в основі центрального піку $\Delta s_0$ , $\text{nm}^{-1}$	Ширина в основі першого дифракційного піку $\Delta s_1$ , $\text{nm}^{-1}$
Вид атомної пари та кут $\alpha$				
Ge - Ge, $\alpha = 0^\circ$	140	4	120	60
Ge - Ge, $\alpha = 30^\circ$	45	8	60	35
Ge - Ge, $\alpha = 60^\circ$	30	42	45	25
Ge - Ge, $\alpha = 90^\circ$	30	61	35	25
Ge - S, $\alpha = 0^\circ$	150	2	100	80
Ge - S, $\alpha = 30^\circ$	50	4	70	40
Ge - S, $\alpha = 60^\circ$	33	20	50	30
Ge - S, $\alpha = 90^\circ$	28	30	40	25
S - S, $\alpha = 0^\circ$	160	2	100	90
S - S, $\alpha = 30^\circ$	55	3	75	40
S - S, $\alpha = 60^\circ$	35	15	50	30
S - S, $\alpha = 90^\circ$	32	22	45	25

4. Спадають ширини дифракційних піків різних порядків (для першого піку ширина основи зменшується від  $\sim 60 \text{ nm}^{-1}$  до  $\sim 25 \text{ nm}^{-1}$ ).

5. У загальному, ріст кута орієнтації атомної пари відносно напрямку поширення зондуєчого пучка веде до все більш чіткої та контрастної дифракційної картини. У такій поведінці прослідковується повна аналогія з характером розподілу інтенсивності дифрагованого на щілині оптичного випромінювання [61].

Вплив на параметри дифрактограм виду атомів, які входять у розсіюючу пару, демонструють рис. 2.3 – 2.6.

Найсильніше змінюються інтенсивність та ширина першого дифракційного піку (рис. 2.3, 2.4). Але характер таких змін дуже різний. Інтенсивність першого піку росте із збільшенням порядкового номера атомів пари, тоді як його ширина зменшується при цьому. Крім того, основні зміни інтенсивності забезпечуються при кутах  $\alpha > 40^\circ$  (рис. 2.3), а такі ж зміни ширини першого піку характерні для кутів  $\alpha < 40^\circ$  (рис. 2.4).

Положення першого дифракційного піку та ширина центрального розсіяного пучка електроннограм залежать від виду атомів у парі значно менше (рис. 2.5, 2.6). При переході від пари з “легких” атомів S – S до пари з “тяжких” атомів Ge – Ge величини даних змін не перевищують 5 – 7 %. Така поведінка цілком зрозуміла, оскільки параметри  $s_1$  та  $\Delta s_0$  визначаються переважно величиною міжатомної відстані, яка була близькою для всіх пар.

При утворенні із різних атомних пар з певною просторовою орієнтацією єдиної ідеальної розсіюючої системи можна вважати, що в першому наближенні її дифрактограма являє собою суперпозицію наведених у додатку Б на рис. Б.1 – Б.3 картин. Результат проведеного нами такого усереднення представляє рис. Б.4 додатку Б. Аналіз наведених зображень вказує, що об’єднання в одну систему різних атомних пар з однаковою міжатомною відстанню мало змінює загальну картину розподілу інтенсивності розсіювання електронів.

У реальній аморфній речовині пари атомів мають різні орієнтації у просторі. Для виявлення особливостей змін електроннограми при утворенні такої

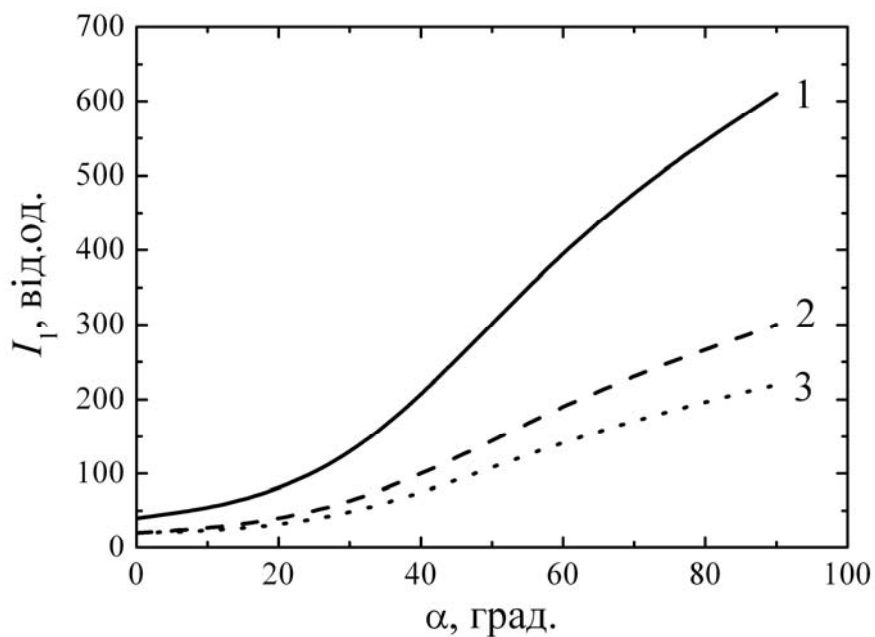


Рис. 2.3. Залежність інтенсивності першого піку дифрактограм від кута орієнтації  $\alpha$  для різних атомних пар: Ge - Ge (1), Ge - S (2), S - S (3)

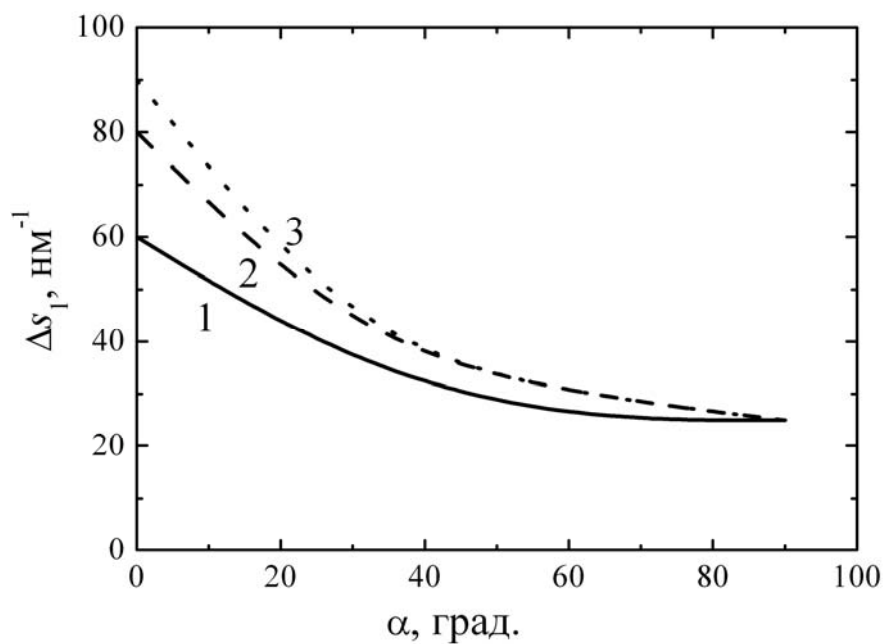


Рис. 2.4. Залежність ширини першого піку дифрактограм від кута орієнтації  $\alpha$  для різних атомних пар: Ge - Ge (1), Ge - S (2), S - S (3)

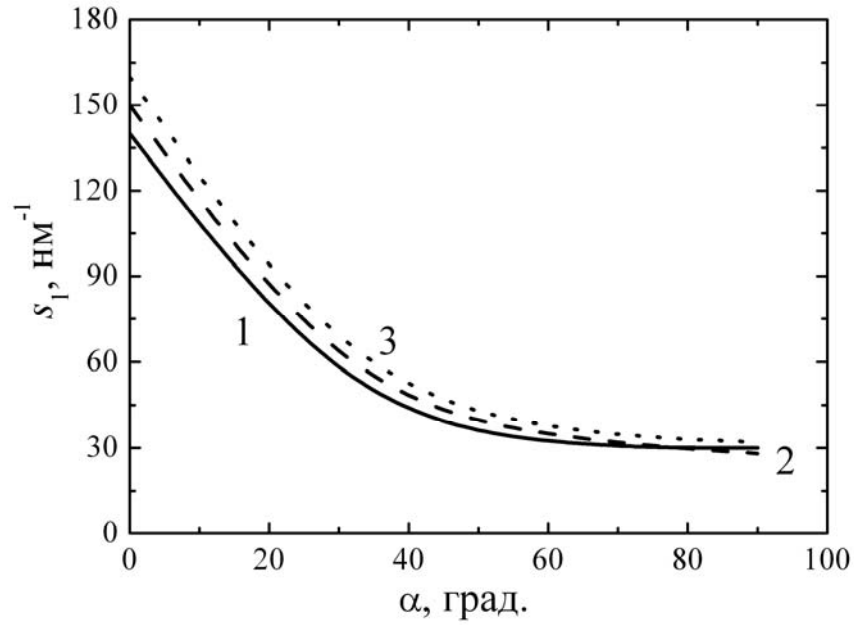


Рис. 2.5. Залежність положення першого піку дифрактограм від кута орієнтації  $\alpha$  для різних атомних пар: Ge - Ge (1), Ge - S (2), S - S (3)

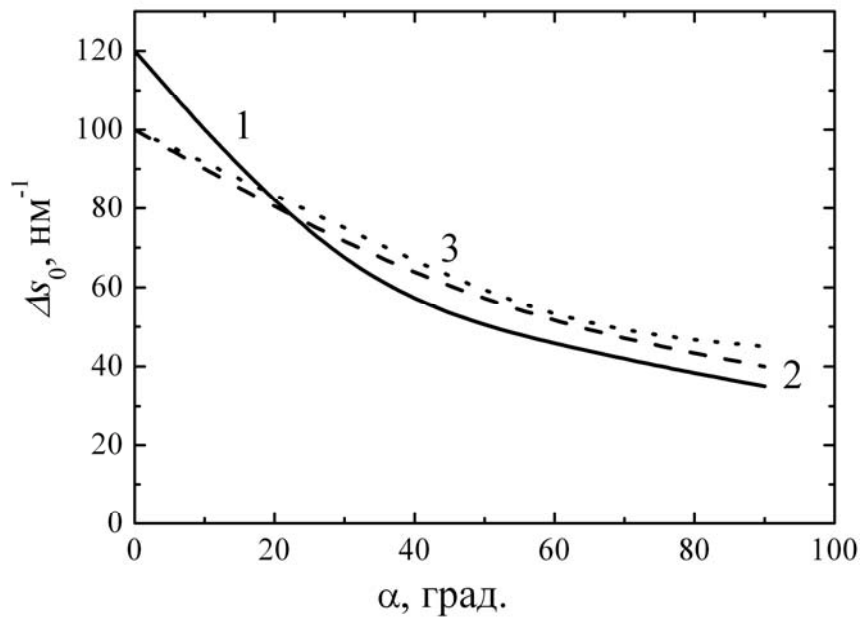


Рис. 2.6. Залежність ширини центрального піку дифрактограм від кута орієнтації  $\alpha$  для різних атомних пар: Ge - Ge (1), Ge - S (2), S - S (3)

системи нами також розрахована усереднена модельна картина розсіювання електронів на різних парах атомів із різною їх орієнтацією у просторі. Результати даного моделювання наведені на рис. Б.5 додатку Б. Його аналіз свідчить про суттєве “розмиття” дифракційної картини. Тобто, введення в систему орієнтаційного розупорядкування зменшує контраст між максимумами та мінімумами електронोगрами.

Якщо атомні пари мають різні міжатомні відстані, що відповідає реальним речовинам, то висота піків електронोगрам ще більше зменшується із ростом їх ширини. Така поведінка відповідає додатковому введенню до хімічного та топологічного безладу ще й хімічного розупорядкування в систему атомних пар. Як результат додатково посилюється і “розмиття” дифракційної картини.

## **2.2. Роль дифракційних рефлексів різного порядку у формуванні електронोगрам аморфних речовин**

Важливим для аналізу структури аморфних речовин за електронोगрафічними даними є виявлення величини внеску атомних пар з різною просторовою орієнтацією в загальну інтенсивність дифракції. Наявні на електронोगрамах максимуми інтенсивності зумовлені дифракційними рефlekсами різних порядків. Це означає, що положення максимумів одержаних електронोगрам співпадає з положенням дифракційних рефлексів, котрі легко розрахувати. Результати попереднього підрозділу показують, що максимальна інтенсивність розсіювання атомної пари з будь-якою орієнтацією  $\alpha$  спостерігається в напрямках із кутом  $\varphi = 0$ . Тому саме для цього напрямку розрахуємо кути розсіювання  $2\theta$  та вектори розсіювання  $s$ , які відповідають положенню максимумів перших трьох порядків дифракції від однієї молекули з різною її орієнтацією  $\alpha$  (рис. 2.7).

При розсіюванні випромінювання на парі атомів  $A_1$  і  $A_2$  в площині  $xOy$  на кут  $2\theta$ , різниця ходу розсіяних хвиль буде рівна:

$$A_1C + A_1D = r \cos \alpha + r \cos(\pi - (\alpha + 2\theta)) = r(\cos \alpha - \cos(\alpha + 2\theta)) \quad (2.4)$$

Тоді умова виникнення дифракційних рефлексів для такої однієї пари атомів запишеться у вигляді:

$$r(\cos \alpha - \cos(\alpha + 2\theta)) = n\lambda. \quad (2.5)$$

Одержане співвідношення показує, що для кожної фіксованої відносно падаючого пучка орієнтації однієї пари атомів виникає свій кутовий розподіл дифракційних рефлексів першого, другого, третього та вищих порядків, характер якого задається умовою (2.5). В таблиці 2.2 наведено результати розрахунків значень кутів розсіювання  $2\theta$  та хвильових векторів  $s$ , котрі відповідають положенню дифракційних рефлексів перших трьох порядків від досліджуваної пари атомів при різних кутах  $\alpha$ . Кути  $\alpha$  для спрощення при розрахунках бралися дискретно через 5 градусів. В розрахунках було прийнято  $r = 0,2$  нм та  $\lambda = 0.01$  нм.

Для наочного співставлення ролі дифракційних рефлексів окремих пар атомів у формуванні електроннограми, положення цих рефлексів “накладемо” на графік сумарної інтенсивності дифракції системою атомних пар у площині  $xOy$  (рис. 2.8). На рисунку довгими штрихами відмічено положення рефлексів першого порядку дифракції, середніми штрихами – другого порядку дифракції, а найкоротшими штрихами – третього порядку дифракції. Аналіз одержаної на рис. 2.8 картини показує, що основний внесок у формування електроннограм від аморфних речовин дають пари атомів, міжатомні відстані яких орієнтовані відносно падаючого пучка під кутом від  $40^\circ$  до  $90^\circ$  (рис. 2.8, таблиця 2.2).

Всі дифракційні рефлекси першого порядку від таких пар лежать у межах першого максимуму електроннограм. Більше того, тільки виключно ці рефлекси беруть участь у формуванні першого піку. Другий пік електроннограм формується переважно за рахунок внеску дифракційних рефлексів другого порядку від атомних пар з орієнтацією від  $50^\circ$  до  $90^\circ$ . Сюди тільки добавляється незначний

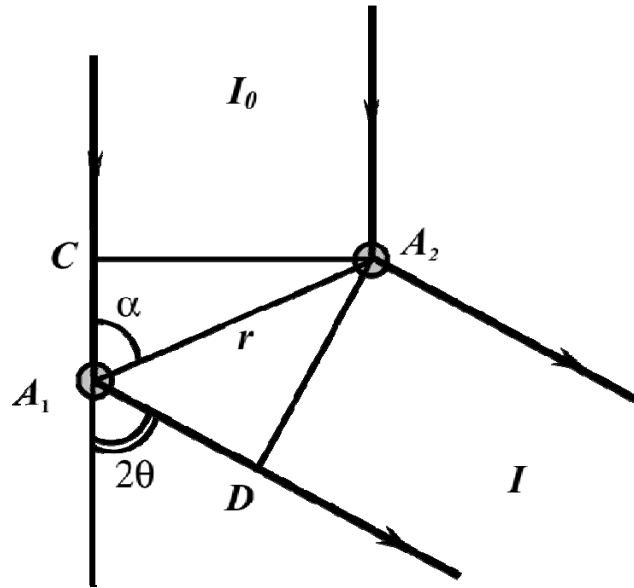


Рис. 2.7. Модель для розрахунку положення дифракційних рефлексів на електронограмах при розсіюванні на парі атомів

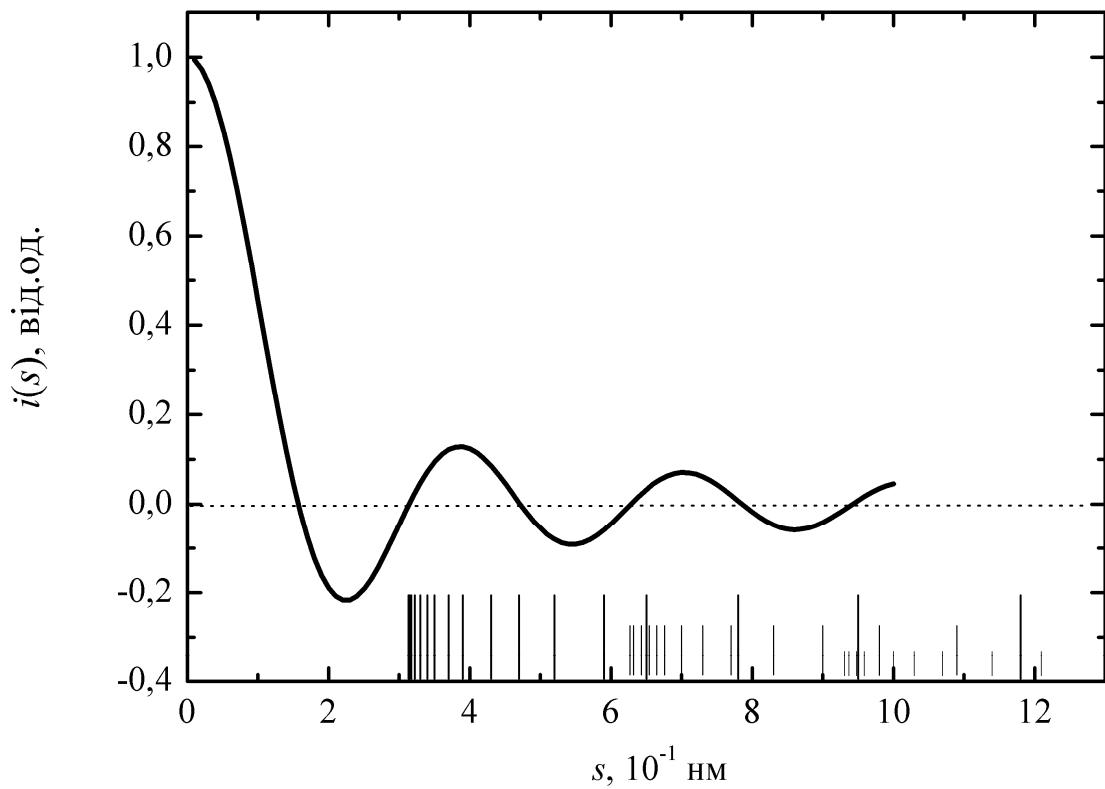


Рис. 2.8. Інтерференційна функція та дифракційні рефлекси різних порядків від атомних пар з різною орієнтацією

**Параметри рефлексів перших трьох порядків дифракції на атомній парі**

$\alpha$ , град	Порядок дифракції					
	1		2		3	
	$2\theta$ , град	$s$ , нм <sup>-1</sup>	$2\theta$ , град	$s$ , нм <sup>-1</sup>	$2\theta$ , град	$s$ , нм <sup>-1</sup>
0	18,3	200	-	-	-	-
5	13,8	150	21	227	-	-
10	10,8	118	18	195	-	-
15	8,7	95	15	163	20	217
20	7,2	78	13	141	17,8	193
25	6	65	11,3	123	15,9	173
30	5,4	59	10	109	14,2	154
35	4,8	52	9	98	13	141
40	4,3	47	8,3	90	12	131
45	3,9	43	7,6	83	11,1	121
50	3,6	39	7,1	77	10,5	114
55	3,4	37	6,7	73	9,9	107
60	3,2	35	6,4	70	9,5	103
65	3,1	34	6,2	67,6	9,2	100
70	3	33	6,1	66,5	9	98
75	2,95	32,2	6	65,4	8,8	95,9
80	2,91	31,7	5,9	64,3	8,7	94,8
85	2,89	31,5	5,8	63,2	8,6	93,7
90	2,87	31,3	5,75	62,7	8,55	93,1



внесок рефлексів першого порядку від пар із кутами  $\alpha = 20^\circ - 25^\circ$ . Форма третього піку, у свою чергу, задається переважно рефlekсами третього порядку від атомних пар з орієнтацією під кутами від  $55^\circ$  до  $90^\circ$  з додаванням кількох рефлексів другого порядку від пар із кутами  $\alpha = 30^\circ - 35^\circ$  та тільки одного рефлексу першого порядку від пар із кутами  $\alpha = 15^\circ$ . Наступні піки електроннограм формуються рефlekсами різних порядків від атомних пар з різними кутами орієнтації.

Таким чином, при орієнтації пар атомів у границях кута  $\alpha < 40^\circ$  їх дифракційні рефлекси не дають внесок у перший – основний пік інтерференційної функції. При поступовому зменшенні кута  $\alpha$  нижче цієї величини різко зменшується вклад їх рефлексів і в наступні піки інтерференційної функції. Внесок атомних пар з орієнтацією під кутами  $\alpha < 10^\circ$  в експериментальну дифракційну картину практично не фіксується, оскільки положення їх рефлексів виходить за межі третього піка експериментальних електроннограм. При цьому враховано, що у звичайному електроннографічному експерименті достовірні дані можна одержати тільки в межах векторів розсіювання від 10 до  $150 \text{ nm}^{-1}$ .

Загальний аналіз результатів розрахунків кількості дифракційних рефлексів, положення яких попадає в межі формування максимумів електроннограм аморфних речовин для нашої моделі дає такі важливі висновки:

1. Перший, найбільш інтенсивний пік електроннограм включає в себе більше 60 % дифракційних рефлексів першого порядку.

2. Другий пік електроннограм містить вже тільки 10 % рефлексів першого порядку і більше 50 % рефлексів другого порядку.

3. Третій пік електроннограм об'єднує в собі 5 % рефлексів першого порядку, 10 % рефлексів другого порядку і більше 40 % рефлексів третього порядку.

4. У цілому, електроннограма аморфних речовин майже на 80 % формується атомними парами атомної сітки, орієнтованими відносно зондуючого пучка під кутами  $\alpha = 40^\circ \dots 90^\circ$ .

5. Тільки 20 % інформації в електроннограмах зумовлено атомними парами, орієнтованими відносно зондуючого пучка під кутами  $\alpha = 10^\circ \dots 40^\circ$ .

6. Атомні пари з орієнтаціями, що відповідають кутам  $\alpha = 0^\circ \dots 10^\circ$  у формуванні експериментальної електроннограми практично не беруть участі, оскільки їх дифракційні рефлекси попадають в область векторів розсіювання, яка не фіксується у звичайному електроннографічному експерименті.

Ситуація стає набагато складнішою, якщо перейти до реальних аморфних речовин, у структурі яких реалізується великий набір атомних пар із різними міжатомними відстанями  $r$ . Варіація величини  $r$  у нашій моделі аморфної структури не змінює загальної суті одержаних результатів, а тільки незначною мірою зсуває граничні значення зазначених діапазонів кута  $\alpha$ . Але при цьому суттєво змінюється відносний внесок пар атомів з різними міжатомними відстанями в експериментальну дифракційну картину. Зокрема, якщо за точку відліку прийняти інтерференційну функцію для міжатомної відстані 0,2 нм, то її зменшення до 0,1 нм скорочує внесок дифракційних рефлексів в інтерференційну функцію в області векторів розсіювання до  $100 \text{ нм}^{-1}$  майже вдвічі. Основна ж частка коротких відстаней бере участь у формуванні інтерференційної функції в області векторів розсіювання, більших  $100 \text{ нм}^{-1}$ .

Зазначена тенденція скорочення внеску атомних пар із малими міжатомними відстанями суттєво посилюється і тим, що хімічні зв'язки з такими довжинами формуються більш легкими атомами, які мають значно менші атомні фактори розсіювання електронів. Тому слабкі максимуми інтенсивності дифрактограм від таких пар будуть «губитись» на фоні сильних осциляцій, зумовлених парами з більшими  $r$ .

Таким чином, інтерференційна функція складних аморфних речовин, одержана у звичайних умовах електроннографічного експерименту, відображає внески різних міжатомних відстаней не пропорційно їх кількості у реальній структурі. Це означає, що експериментальні електроннографічні дані відображають структуру аморфних речовин переважно характерну для напрямків у площинах, приблизно перпендикулярних зондуючому пучку. Структура ж у

напрямах падіння зонduючого пучка фактично не відображається на них. Відповідно, методи ФРРА дають достовірні дані тільки для строго ізотропних у структурному відношенні аморфних речовин. Більше того, для одержання достовірних параметрів структури таких речовин методами електроннографії необхідне виконання кількох важливих умов:

1. Розширення меж реєстрації електроннограми до значень не менше  $200 \text{ nm}^{-1}$ , що відповідає досить рівномірному внеску різних атомних пар з точністю до 10 %.

2. Підвищення чутливості методів реєстрації для надійної фіксації на загальній електроннограмі більш слабких внесків від атомних пар з малими міжатомними відстанями при великих  $s$  та від атомних пар з легкими атомами.

3. Проведення вимірювань інтенсивності розсіювання електронів з різною орієнтацією досліджуваного зразка відносно зонduючого пучка, з метою розширення інформативності експериментальних електроннограм. Для аморфних речовин, які мають анізотропні нанорозмірні структурні фрагменти, достовірні результати про будову їх атомної сітки можна отримати лише при застосуванні даного методичного підходу.

### **2.3. Інтенсивність розсіювання газом із двохатомних молекул**

Використаємо одержані результати з розсіювання електронів на парі атомів для аналізу дифракційних ефектів у найпростішій невпорядкованій системі – ідеальному газі із двохатомних молекул. Для цього розглянемо абстрактну модель невпорядкованої структури, яка складається із великого числа однакових двохатомних молекул із атомів одного сорту. Кожна така молекула являє собою наведену нами раніше для розгляду пару атомів з фіксованою міжатомною відстанню  $r$ . Всі ж молекули можуть мати різну орієнтацію у просторі. При цьому кожна орієнтація атомної пари дає свою специфічну картину інтерференції. Тоді сумарна дифрактограма від такої модельної структури буде суперпозицією інтенсивностей дифракційних рефлексів всього набору молекул

(атомних пар) із різною орієнтацією. Звичайно, що для різного виду розподілу молекул (пар атомів) за їх орієнтаціями у просторі будуть спостерігатися і різні картини дифракції. Важливим питанням є характер впливу та кількісний вклад молекул із різною орієнтацією в загальну дифракційну картину від такого газу. Для теоретичного аналізу таких загальних картин ми використаємо ідеалізовані моделі газу, двохатомні молекули якого можуть орієнтуватися у просторі з різними діапазонами кутів орієнтації  $\alpha$ .

Для розрахунку дифракційної картини від такого газу необхідно усереднити інтенсивність (2.3) для однієї молекули по всіх її орієнтаціях у просторі, дозволених тим або іншим діапазоном кутів  $\alpha$ . При усередненні один із атомів кожної молекули фіксуватимемо в початку лабораторної системи координат. Таке спрощення практично не впливає на результати, оскільки відстані між окремими молекулами газу (нанометри) набагато менші, ніж відстані до площини, на котрій фіксується дифракційна картина (порядку метра). При такому спрощенні другий атом кожної з молекул у процесі усереднення займатиме своє положення на поверхні сфери з радіусом  $r$ .

Важливим є наступний момент усереднення. Відповідно до загального характеру залежності величини атомних амплітуд  $F(s)$  від вектора розсіювання  $s$ , інтенсивності інтерференційних піків різко спадають із їх віддаленням від осі  $x$  (додаток Б). Тому формування загальної інтерференційної картини моделі газу переважно відбувається за рахунок тих ділянок ліній рефлексів, які лежать біля цієї осі. Такий процес утворення окремих гало електроннограми являє собою накладання досить складних картин інтенсивності інтерференціуючих електронних хвиль від різноорієнтованих молекул, приклад яких наведено в додатку Б.

Математично проведення усереднення полягає в інтегруванні інтенсивності (2.3) по всіх кутах, які задають характер орієнтації молекул газу відносно зондуючого пучка. Межі зміни цих кутів визначаються модельними умовами, які накладаються на газ. З точки зору електронної дифракції, найбільш актуальною є умова, коли кут  $\varphi$  може змінюватися в усьому діапазоні від 0 до  $2\pi$ ,

а кут орієнтації  $\alpha$  лежатиме у строго визначеному діапазоні від  $\alpha_1$  до  $\alpha_2$  (див. рис. 2.1). Для такої моделі розподіл інтенсивності в дифракційній картині симетричний відносно центрального пучка і задається виразом

$$\begin{aligned} \overline{I(s)} &= 2F^2(s) \left\{ 1 + \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \cos(sr \sin^2 \theta \cos \alpha + sr \sin \theta \sin \alpha \cos \theta \cos \varphi) d\alpha \right\} = \\ &= 2F^2(s) \{1 + i(s)\}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Взяти подвійний інтеграл в одержаному виразі в аналітичному вигляді виявляється досить складним завданням. Тому для розрахунків  $\overline{I(s)}$  можна використати метод чисельного інтегрування.

У заданих межах кутів  $\alpha$  та  $\varphi$  усереднена картина розсіювання буде повністю симетрична відносно змін кута  $\varphi$  і залежатиме тільки від кута розсіювання  $2\theta$  або від модуля вектора розсіювання  $s$ . Більше того, надалі достатньо розглядати тільки інформаційну структурну частину електронограм  $i(s)$ , яка задається інтегралом у співвідношенні (2.6). Відповідно з цим, результати усереднення графічно зручно представляти у вигляді одномірного розподілу усередненої структурної частини інтенсивності розсіювання  $i(s)$  в залежності від вектора розсіювання  $s$  (рис. 2.9).

Порівняння наведених на рис. 2.9 результатів вказує на те, що основна інформація про структуру двохатомного газу формується атомними парами, орієнтованими у вузькому діапазоні кутів  $\alpha$  від  $0^\circ$  до  $+50^\circ$  відносно перпендикуляра до зондуючого електронного пучка. Такі атомні пари повністю задають загальний вид та всі особливості дифракційної картини від реального двохатомного газу. Розширення діапазону кута орієнтації  $\alpha$  до  $70^\circ$  обумовлює утворення дифракційної картини, яка вже й кількісно є близькою до інтенсивності розсіювання двохатомним газом. У той же час між ними існують і суттєві відхилення, величина яких досягає на окремих ділянках 10 %. Такі відхилення відображають вклад атомних пар, орієнтованих вздовж електронного

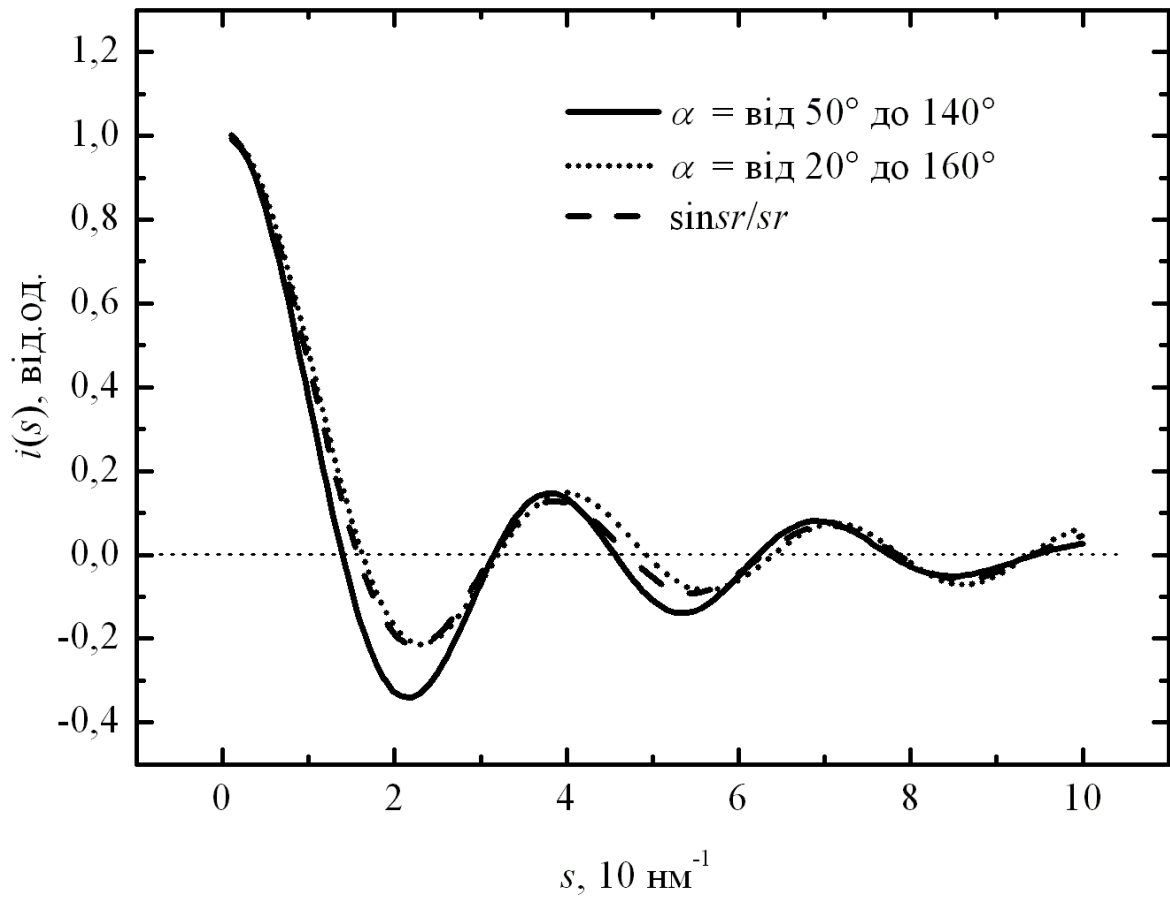


Рис. 2.9. Електронограми для модельних неупорядкованих структур, утворюваних атомними парами з рівноімовірною орієнтацією їх у просторі в різних діапазонах кутів  $\alpha$

пучка. Цей вклад суттєво впливає на інтенсивність “нульового” розсіювання нижче першого мінімуму інтенсивності розсіювання, а також помітно зсуває в область більших  $s$  положення її першого максимуму.

Граничним випадком нашої моделі є реальна неупорядкована структура ідеального газу, яка утворена набором однакових двохатомних молекул. Якщо тиск газу невеликий, то за час експерименту всі орієнтації молекул у просторі будуть зустрічатися однаково часто. Тому для одержання інтенсивності розсіювання таким газом необхідно визначити середню інтенсивність розсіювання однією молекулою і помножити її на число молекул в досліджуваному об’єму газу. Електронограми такої моделі будуть являти собою результат усереднення наведених на рис. 2.9 розподілів інтенсивності по всіх можливих кутах орієнтації молекул  $\alpha$  від  $0^\circ$  до  $180^\circ$  і по всіх їх поворотах на  $360^\circ$  відносно осі  $z$  (зміна кута  $\varphi$ ). Математично процес усереднення полягає у інтегруванні інтенсивності для двохатомної молекули  $I_2(s) = 2F^2(s)[1 + \cos(sr \cos\beta)]$  по всьому об’єму газу, де молекули рівноімовірно орієнтовані у відмічених вище діапазонах кутів  $\alpha$  та  $\varphi$ :  $I_2(s) = \int_V 2F^2(s)[1 + \cos(sr \cos\beta)]dV$ . Вперше таке усереднення інтенсивності в рамках дискретного підходу для молекул було проведене Дебаєм [62] і його результатом є усереднена інтенсивність розсіювання для двохатомного ідеального газу, приведена до однієї молекули.

$$I_2(s) = 2F^2(s) \left[ 1 + \frac{\sin(sr)}{sr} \right]. \quad (2.7)$$

Відповідно з (2.7) інтенсивність розсіювання двохатомним газом при малих  $s$  наближається до  $4F^2(s)$ , а при великих  $s$  прямує до  $2F^2(s)$ . В області проміжних значень  $s$  розсіювання проявляє ряд максимумів та мінімумів. При цьому характер розподілу інтенсивності розсіювання двохатомним газом повністю задається функцією  $\sin(sr)/sr$ , яку називають інтерференційною

функцію Дебая і котру ми надалі позначатимемо  $i(s)$ . Для нашого газу із  $r = 0,2$  нм результуюча інтерференційна функція теж наведена на рис. 2.9.

#### 2.4. Континуальний підхід як теоретична основа методу ФРР

У попередньому аналізі ми використовували дискретне представлення атомної сітки з чіткою фіксацією просторового положення її атомів. Розгляд речовини у вигляді неперервного континууму дозволяє здійснити більш строгий підхід до аналізу її структури з використанням різного виду зондуючого випромінювання. Більш того, експериментальне використання методу ФРР ґрунтується саме на такому теоретичному підході [63]. Відповідно з цим підходом в умовах попереднього розділу задамо структуру досліджуваного зразка в більш загальному вигляді за допомогою функції  $\rho(\vec{r}, t)$  – миттєвої густини розсіюючих центрів в елементі об'єму  $dV$  в околі точки простору з радіусом-вектором  $\vec{r}$ . Для різних зондуючих випромінювань природа розсіюючих центрів може бути різною, про що вже йшла мова раніше.

Нехай на такий зразок знову падає плоска електронна хвиля. Тоді, аналогічно до попереднього розділу і відповідно до загальної теорії розсіювання, хвиля, розсіяна в певному вибраному напрямку елементарним об'ємом речовини  $dV_1$ , який знаходиться в точці з радіусом-вектором  $\vec{r}_1$ , запишеться у вигляді:  $\psi_1(\vec{s}, t) = A_0 F_1(s) \cdot \rho(\vec{r}_1, t) \cdot \exp(j\omega t + j\Delta\phi_1) dV_1$ , де  $\Delta\phi_1$  – фазовий кут, який відповідає різниці ходу цієї хвилі відносно до хвилі, розсіяної речовиною в цьому ж напрямку в початку координат [68]. Аналогічно хвиля, розсіяна в тому ж таки напрямку іншим елементарним об'ємом речовини  $dV_2$ , що знаходиться в точці з радіусом-вектором  $\vec{r}_2$ , буде мати вигляд:  $\psi_2(\vec{s}, t) = A_0 F_2(s) \cdot \rho(\vec{r}_2, t) \cdot \exp(j\omega t + j\Delta\phi_2) dV_2$ . Амплітуди розсіювання  $F_1(s)$  та  $F_2(s)$ , в загальному випадку, не рівні між собою, оскільки в областях  $dV_1$  і  $dV_2$  можуть знаходитися різні за своєю розсіюючою здатністю та за особливостями теплових коливань розсіюючі центри. Відповідно до цього, функції  $\rho(\vec{r}, t)$



повинні містити в собі інформацію і про те, якого виду чи сорту розсіюючий центр міститься в кожній точці простору об'єкту. Необхідність врахування такої інформації якраз і обумовлює виникнення значних ускладнень у методі ФРР для складних за хімічним складом речовин. Одночасно, ці амплітуди відображають і вплив температури на інтенсивність розсіювання.

У результаті інтерференції сумарна миттєва інтенсивність розсіювання цих двох хвиль

$$I_2(\vec{s}, t) = \psi_1(\vec{s}, t) \cdot \psi_2^*(\vec{s}, t) = I_0 F_1(s) F_2^*(s) \times \\ \times \rho(\vec{r}_1, t) \cdot \rho^*(\vec{r}_2, t) \exp(j\Delta\varphi_1 - j\Delta\varphi_2) dV_1 dV_2. \quad (2.8)$$

Оскільки  $\Delta\varphi_1 = \vec{s}\vec{r}_1$ , а  $\Delta\varphi_2 = \vec{s}\vec{r}_2$ , то

$$I(\vec{s}, t) = I_0 F_1(s) F_2(s) \rho(\vec{r}_1, t) \rho(\vec{r}_2, t) \exp j\vec{s}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \quad (2.9)$$

Для всього ж зразка результуюча миттєва електронна хвиля в певному напрямку  $\vec{s}$  являє собою суперпозицію розсіяних у цьому напрямку хвиль від усіх розсіюючих центрів з врахуванням різниці ходу між різними хвилями. Математично це означає інтегрування в певний момент часу  $t$  виразу для амплітуди розсіяної хвилі по всіх центрах, тобто по всьому об'єму об'єкта  $V$ :

$$A_V = A_0 F(s) \exp(j\omega t) \int_V \rho(\vec{r}, t) \exp(j\vec{s}\vec{r}) dV. \quad (2.10)$$

Тоді миттєва інтенсивність розсіяної всім зразком в напрямку  $\vec{s}$  хвилі

$$I(\vec{s}, t) = A_V A_V^* = I_0 F_1(s) F_2(s) \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1, t) \rho(\vec{r}_2, t) \exp[j\vec{s}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] dV_1 dV_2. \quad (2.11)$$

Для подальшого аналізу даного співвідношення зручно провести заміну

змінних  $\vec{r}_2 = \vec{r}'$  і  $\vec{r}_1 = \vec{r}' + \vec{r}$ . Аналогічно до попереднього розділу врахуємо також те, що інтенсивність розсіювання вимірюється не в точці розсіювання, а на певній віддалі від неї. У результаті одержуємо кінцевий вираз для миттєвої інтенсивності розсіювання випромінювання певним зразком будь-якої речовини в континуальному наближенні

$$I(\vec{s}, t) = CF_1(s)F_2(s) \int_{V'} \int_{V'} \rho(\vec{r}', t) \rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) \exp[j\vec{s}\vec{r}] dV dV' = CF_1(s)F_2(s) \times \\ \times \int_V \exp[j\vec{s}\vec{r}] dV \int_{V'} \rho(\vec{r}', t) \cdot \rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) dV', \quad (2.12)$$

де константа  $C$  враховує умови проведення експерименту.

Одержані вище вирази описують миттєву інтенсивність розсіювання для макросистем з будь-якою структурою. Для нерухомої пари атомів вони безпосередньо задають і експериментально спостережувану інтенсивність, яку ми вже аналізували раніше. Для багатоатомних же систем у процесі дифракційного експерименту фіксується не миттєва, а відмінна від неї, усереднена за часом проведення експерименту (або за час експозиції дифрактограми)  $\tau$  інтенсивність, яку позначимо через  $\overline{I(\vec{s}, t)} = I(\vec{s})$ . Внаслідок цього і нам потрібно “теоретично” виконати процес усереднення для одержання реальної інтенсивності електронограми. Для аморфних об’єктів математично строго таке усереднення можна провести для континуального представлення структури речовини. Виконавши відповідні дії над виразом (2.12) [53], одержуємо:

$$I(\vec{s}) = CF_1(\vec{s})F_2(\vec{s}) \int_V \exp(j\vec{s}\vec{r}) dV \int_{V'} \overline{\rho(\vec{r}', t) \rho(\vec{r}' + \vec{r}, t)} dV' = CF_1(\vec{s})F_2(\vec{s}) \times \\ \times \int_V \exp(j\vec{s}\vec{r}) \rho(\vec{r}) dV. \quad (2.13)$$

Результатом процесу усереднення є вираження експериментальної

інтенсивності розсіювання  $I(\vec{s})$  через особливу функцію  $\rho(\vec{r})$ , яка залежить тільки від радіуса  $\vec{r}$ , тобто взаємного положення між собою розсіюючих центрів речовини. Для різних за структурою об'єктів функція  $\rho(\vec{r})$  має свої суттєві особливості. При цьому процес усереднення здійснюється по різному для зразків із різним типом функцій  $\rho(\vec{r})$ .

Розглянемо речовину із структурою, в котрій кожна міжатомна відстань зустрічається із однаковою імовірністю для всіх її орієнтацій у просторі. До таких об'єктів належать аморфні тверді тіла, полікристали, кристалічні порошки, рідини, гази, які взяті в макроскопічних кількостях. При цьому єдиною важливою умовою до таких об'єктів є їх макроскопічна ізотропність. Такі тіла дають одну і ту ж дифракційну картину незалежно від орієнтації цього тіла відносно зондуючого пучка. Для таких систем при віддалях  $|\vec{r}|$ , набагато менших розмірів опроміненої частини зразка,  $\rho(\vec{r})$  залежить тільки від модуля вектора  $\vec{r}$  і не залежить від його напрямку. Тому для макроскопічно ізотропних систем результат сумування не буде залежати від напрямку вектора  $\vec{r}$ , якщо його модуль зберігатиметься незмінним. У таких умовах функцію  $\rho(\vec{r})$  можна вважати сферично симетричною. І її відхилення від сферичної симетрії будуть суттєві тільки при  $|\vec{r}|$ , близьких до розмірів опроміненої області, а також, якщо форма розсіюючої області зразка відмінна від сферичної.

У рамках першого допущення вважатимемо, що розсіювання відбувається на сферичній області зразка з достатньо великим радіусом, який прямує до безкінечності. Тоді, відповідно з [53] усереднена інтенсивність для аморфних речовин описуватиметься виразом

$$I(s) = CF_1(s)F_2(s) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \rho(r)r^2 dr \int_0^{\pi} \exp(isr \cos\beta) \sin\beta d\beta = 4\pi CF_1(s)F_2(s) \times \int_0^{\infty} \rho(r)r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (2.14)$$

Функція  $\rho(r)$  є сферично симетричною усередненою радіальною густиною розсіюючих центрів у зразку навколо центрального усередненого центра. За межами опромінюваної частини зразка можна вважати  $\rho(r) = 0$  і, відповідно, можна використовувати безмежні межі інтегрування по  $r$  навіть для зразків скінченних розмірів.

Відповідно до математичного змісту наведеної вище формули, функція  $\rho(r)$  задає усереднений радіальний розподіл густини розсіюючих центрів в об'ємі зразка при всіх різних конфігураціях їх розміщення у просторі. На відміну від функції мікророзподілу  $\rho(\vec{r}', t)$ , яка характеризує структуру середовища в конкретній точці і в певний момент часу,  $\rho(r)$  являє собою усереднену за час проведення експерименту і по всьому простору зразка структурну характеристику речовини, як неперервного континууму. Таке усереднення замінює реальне усереднення інтенсивності розсіювання в часі під час реєстрації електроннограми. Результатом такого експериментального усереднення ми і будемо вважати усереднену густину  $\rho(r)$ . Реально  $\rho(r)$  є результатом  $N$ -кратного усереднення різних просторових функцій  $\rho(\vec{r}', t)$ , розрахованих для кожного атома системи. Відмітимо також, що  $\rho(r)$  містить у собі не тільки кількісну інформацію про усереднену атомну густину в певній області зразка, але, як відзначалося вище, має вказувати також і на природу розсіюючих центрів у цій області. Саме за цією інформацією визначається, які атомні амплітуди варто використовувати перед інтегралом (2.14).

Таким чином, строгою теоретичною основою методу ФРР є заміна реальної дискретної атомної сітки аморфних речовин на її дуже віддалену і занадто формалізовану модель у вигляді функції  $\rho(r)$ . У результаті такий методичний базис визначає головний недолік методу ФРР: застосовуючи цей метод ми отримуємо не реальні параметри атомної структури об'єкту досліджень, а деяку абстрактну функцію радіального розподілу атомів. Вилучання ж із цієї ФРРА достовірної однозначної інформації про будову неупорядкованої атомної сітки навіть у межах двох - трьох координаційних сфер

являє собою надзвичайно складну наукову задачу. Тому можна сказати, що підхід ФРР не є прямим методом дослідження структури аморфних речовин. Його головним завданням є лише знаходження усереднених функцій  $\rho(r)$  з експериментальних дифракційних даних.

## 2.5. Відмінності дифракційних експериментів на кристалах та аморфних речовинах

Дифракційні дослідження кристалічних та аморфних речовин принципово відрізняються між собою виглядом базового структурного елемента, який лежить в основі цих досліджень. Цей базовий структурний елемент визначає просторовий вигляд та форму найпростішої одиночної “цеглинка”, з якої складається вся дифракційна картина (дифрактограма). Визначальними при цьому є особливості будови кристалів та аморфних речовин.

У будь-якій кристалічній ґратці можна виділити набори паралельних між собою кристалографічних площин (рис. 2.10). Кожен такий набір і є базовим структурним елементом дифракційних досліджень кристалів. Він формує найпростішу “цеглинку” дифрактограми кристалів – одиночний дифракційний рефлекс. Інтенсивність та просторове положення цього рефлексу на електронограмі визначається сортами атомів, які входять у даний набір кристалографічних площин, та найкоротшою міжплощинною віддаллю  $d_c$ . При цьому величини  $d_c$  прямо зв’язані з трансляціями  $a$ ,  $b$  і  $c$  та кутами  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  елементарної комірки даного кристалу. Вся множина різних можливих наборів кристалографічних площин з відповідною їх орієнтацією у просторі і формує дифракційну картину кристала.

Найпростішим прикладом взаємозв’язку параметрів базового структурного елемента і дифракційного рефлексу є формула Вульфа-Брега

$$2d_c \sin \theta = n\lambda, \quad (2.15)$$

де  $\theta$  – кут між заданим набором відбиваючих кристалографічних площин кристалічної ґратки і напрямком падаючого пучка зондуючого випромінювання  $I_0$  (рис. 2.10);

$n$  – порядок дифракції (експериментально, як правило, реалізується випадок  $n = 1$ ).

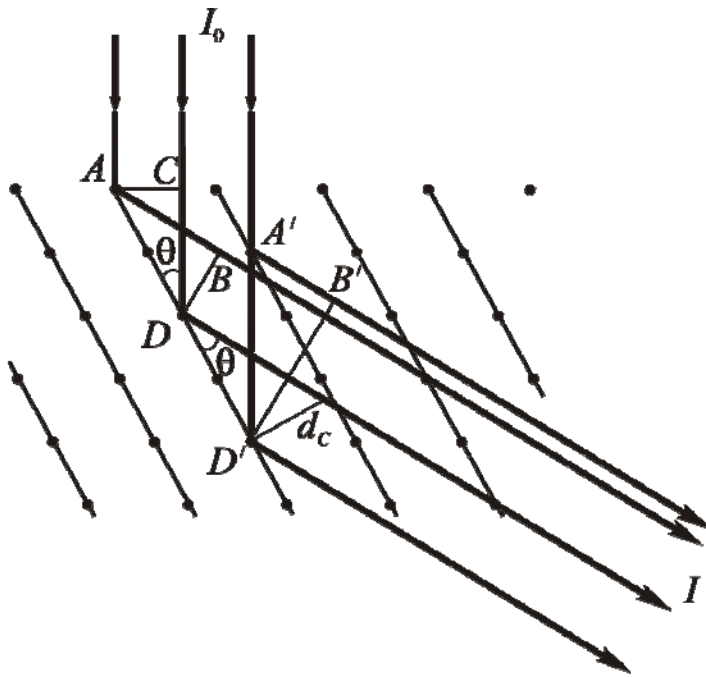


Рис. 2.10. Використання кристалографічних площин в аналізі параметрів кристалічної ґратки

У цілому, формула Вульфа-Брега описує характер кутового розподілу когерентно розсіяного кристалом зондуючого випромінювання і її використання не потребує знання фаз розсіяних хвиль. Формулу (2.15) можна записати і через хвильовий вектор розсіяних хвиль:

$$\frac{4\pi \sin \theta_n}{\lambda} d_c = s_n d_c = 2\pi n. \quad (2.16)$$

Як видно з рис. 2.10, всі хвилі, які розсіяні атомами однієї кристалографічної площини, мають одну і ту ж фазу, а отже інтерференційно підсилюються, оскільки різниця ходу між будь-якими двома із них  $\Delta l = AB - CD = 0$ . Між хвилями, які розсіяні атомами двох сусідніх кристалографічних

площин, існує певна різниця фаз, яка визначається різницею ходу між цими хвилями  $\Delta l = A'D' - A'B'$ . Прості розрахунки дають

$$\Delta l = \frac{d_c}{\sin \theta} - \frac{d_c}{\sin \theta} \cos 2\theta = \frac{d_c}{\sin \theta} (1 - \cos 2\theta) = 2d_c \sin \theta. \quad (2.17)$$

Одержана різниця ходу і визначає за умовою  $\Delta l = n\lambda$  формулу (2.17), яка вказує на те, що тільки при певних співвідношеннях  $\theta$ ,  $\lambda$ ,  $d_c$  буде відбуватися інтерференційне підсилення хвиль, розсіяних атомами певного набору кристалографічних площин. Тобто, при заданому положенні кристала у просторі відносно зондуючого пучка, тільки в напрямках з кутами  $\theta$ , які задовольняють умову Вульфа-Брега (2.17), будуть спостерігатися дифракційні максимуми інтенсивності (рефлекси) розсіяних хвиль. У всіх інших напрямках інтерференційного підсилення розсіяних хвиль не відбувається й інтенсивність розсіяного випромінювання в цих областях значно менша.

Для рідких і аморфних речовин, внаслідок відсутності трансляційної періодичності, а відповідно і дальнього порядку в розміщенні атомів, поняття «кристалографічних площин» і «міжплощинних відстаней» втрачають зміст. Відповідно, методи вивчення структури, які базуються на використанні формули Вульфа-Брега, не можуть бути застосовані до таких речовин. Але в аморфних речовинах і рідинах зберігається ближній порядок у розміщенні атомів. Тому принципово можливим є використання дифракційних методів і в даному випадку. Як і у випадку кристалів, вони базуються на вимірюванні кутового розподілу розсіяного речовиною зондуючого випромінювання. Але базовим структурним елементом, який задає характер цього кутового розподілу, виступає вже будь-яка пара атомів в аморфній структурі. Сукупність всіх таких атомних пар зразка із фіксованою міжатомною відстанню  $r$  при рівноімовірній їх орієнтації в будь-якому напрямку простору визначає найпростішу складову «цеглинку» дифрактограми аморфних речовин – інтерференційну функцію  $i(s)$ . Подібно до кристалів, інтенсивність прояву максимумів інтерференційної

функції на дифрактограмі визначається сортами атомів даної пари, а положення цих максимумів  $s_n$  задаються віддаллю  $r$  між атомами цієї пари, так що

$$\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} n r = s_n r = 7,73; 14,06; 20,46; \dots \quad (2.18)$$

Формула Дебая (2.18) є аналогом рівняння Вульфа-Брега кристалів (2.17) для аморфних речовин. Але її фізичний зміст зовсім інший, у порівнянні з фізичним змістом умови Вульфа-Брега. Формула Дебая відображає сумарний результат накладання інтенсивностей розсіювання атомними парами, орієнтованими в різних напрямках. Відповідно, сумарна дифракційна картина аморфної речовини складається із суперпозиції інтерференційних функцій всіх пар атомів, які входять в аморфну структуру.

Таким чином, кожна пара атомів аморфної речовини, розміщених на віддалі  $r$  один від одного, є для падаючого електронного пучка ніби елементарною “дифракційною щілиною”. Після проходження такої “щілини” в результаті інтерференції розсіяних хвиль інтенсивність електронного пучка змінюється в  $s$ -просторі за законом інтерференційної функції  $\frac{\sin sr}{sr}$ . При цьому варто мати на увазі, що тут під поняттям елементарної “дифракційної щілини” мається на увазі не реальна конкретна одинична пара атомів з фіксованим положенням у просторі. Це поняття описує уявну систему, яка складається із великого числа однакових пар атомів, хаотично орієнтованих одна відносно одної у просторі. Така уявна система і дає в перерахунку на одну пару атомів структурну інтенсивність розсіювання рівну  $F_i F_k \frac{\sin sr}{sr}$ , положення максимумів якої задаються співвідношенням (2.18).

Важливою закономірністю формування інтерференційних функцій Дебая є періодичне повторення її осциляцій у просторі векторів  $s$ . При цьому кожна осциляція відповідає сумуванню рефлексів дифракції певного порядку від



атомних пар. Оскільки вже рефлекси одного порядку містять в собі всю інформацію про структурні параметри атомних пар, то, відповідно, одна осциляція (або один пік) інтерференційної функції містить в собі практично всю інформацію про структуру системи двохатомних пар неупорядкованої атомної сітки. Тут прослідковується повна аналогія з кристалами, де для визначення структурних параметрів фіксованого набору кристалографічних площин використовують лише один рефлекс дифракції першого порядку.

Загальний структурний фактор аморфної речовини утворюється накладанням інтерференційних функцій всіх її атомних пар. Перші осциляції даних функцій для атомних пар реальних аморфних матеріалів попадають в область хвильових векторів від 5 до 100  $\text{nm}^{-1}$ , що відповідає діапазону надійної реєстрації експериментальних електронogram. Це означає, що із результатів звичайного електронграфічного експерименту можна вилучити достовірну інформацію про атомну структуру аморфних речовин. Метод інтегрального перетворення Фур'є не дозволяє якісно виконати таке завдання, оскільки вносить в отримувані ФРРА суттєві похибки та фальшиві деталі. Тому актуальним є питання пошуку та розробки таких методів, що є предметом дослідження послідуєчих розділів роботи.

## **Висновки до розділу 2**

Дослідженню закономірностей когерентного розсіювання електронів на елементах неупорядкованої атомної сітки присвячено наші роботи [64-67]. Викладені в них та в даному розділі результати дозволяють констатувати таке:

1. Елементарною складовою дифрактограм аморфних речовин виступає інтерференційна функція Дебая для пар атомів неупорядкованої атомної сітки з фіксованою міжатомною відстанню та рівномірною їх орієнтацією у просторі. Експериментальна електронograma є результатом суперпозиції інтерференційних функцій всіх атомних пар атомної сітки з різними міжатомними відстанями.

2. Атомні пари з різною орієнтацією відносно зондуєчого пучка дають

нерівномірний вклад в інтерференційну функцію. Основну структурну інформацію дають атомні пари, які орієнтовані до зондуючого пучка під кутом  $40^\circ \dots 90^\circ$ . Вклад же атомних пар із меншими кутами орієнтації обумовлює розмиття інтерференційних функцій та зменшення їх роздільної здатності.

3. Зменшення величини міжатомної відстані атомних пар зміщує положення максимумів інтерференційних функцій в область більших  $s$ , що вимагає розширення меж реєстрації експериментальних дифрактограм для аморфних речовин з легкими атомами до хвильових векторів  $\sim 200 \text{ nm}^{-1}$ .

4. Основний перший пік електронogram від атомних пар формується виключно найінтенсивнішими рефlekсами першого порядку дифракції електронів.

5. Введення в систему атомних пар орієнтаційного, хімічного чи топологічного розупорядкування закономірно веде до посилення “розмиття” дифракційної картини, що проявляється у зменшені інтенсивності піків дифрактограм.

6. Основна інформація про структуру атомної сітки аморфних речовин міститься вже в першому максимумі інтерференційних функцій, котрий формується рефlekсами першого порядку дифракції електронів на атомних парах. Це вимагає розробки методів вилучення достовірної інформації про атомну структуру аморфних речовин із інтерференційних функцій, визначених експериментально у вузькому діапазоні хвильових векторів розсіювання електронів від 5 до  $100 \text{ nm}^{-1}$ .

## РОЗДІЛ 3

### ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТРАДИЦІЙНОГО МЕТОДУ ФУНКЦІЙ РАДІАЛЬНОГО РОЗПОДІЛУ АТОМІВ

#### 3.1. Роль інтерференційних функцій у методі ФРРА

Проведений вище аналіз показує, що основною характеристикою, котра задає інтенсивність когерентного розсіювання електронів двоухатомним газом, є інтерференційна функція Дебая  $i(s) = \frac{\sin(sr)}{sr}$ . У випадку відсутності інтерференції інтенсивність розсіювання являла б собою плавну гладку спадаючу функцію для двох незалежно розсіюючих атомів  $2F^2(s)$ . Процеси ж інтерференції по різному перерозподіляють інтенсивність  $2F^2(s)$  у різних областях векторів розсіювання  $s$ . На одних ділянках  $s$  відбувається інтерференційне підсилення розсіяних електронних хвиль з утворенням інтерференційних максимумів на інтенсивності розсіювання. На інших же ділянках проходить інтерференційне погашення хвиль і поява на інтенсивності розсіювання відповідних мінімумів. Саме наявність таких інтерференційних максимумів та мінімумів є “відображенням” структури досліджуваної речовини на електронограмах. Тому розсіювання, яке задається інтерференційною функцією, можна назвати структурною частиною загальної інтенсивності розсіювання двоухатомним газом (і речовиною взагалі). Друга ж частина розсіювання  $2F^2(s)$  є безструктурною і характерна для розсіювання на двох атомах, розміщених незалежно один від одного.

Отже, інформація про структуру двоухатомного газу закладена в його інтерференційній функції. Її графік для  $r = 2$  нм було вже наведено раніше (рис. 2.9). Розглянемо детальніше основні властивості даної функції. Як видно із графіку, інтерференційна функція здійснює близькі до періодичних затухаючі

осциляції. Амплітуда цих осциляцій завжди менша одиниці і поступово спадає із ростом  $s$ . При  $s \rightarrow 0$   $i(s)$  наближається до одиниці, а при  $s \rightarrow \infty$   $i(s)$  прямує до нуля.

Для знаходження точок розміщення максимумів інтерференційної функції прирівняємо до нуля її похідну. В результаті отримаємо просте рівняння  $\operatorname{tg}sr = sr$ . Його розв'язок відповідає ряду точок  $s_k$ , у котрих  $s_k r = 7,73; 14,06; 20,46 \dots$  [68]. Дані співвідношення дозволяють з інтенсивності розсіювання електронів двохатомним газом безпосередньо визначити міжатомну відстань у його молекулах. Але при цьому слід мати на увазі, що множення на швидко спадаючу функцію  $2F^2(s)$  помітно зсуває положення максимумів інтерференційної функції. Тому визначати положення максимумів  $s_k$  слід не безпосередньо з експериментальної інтенсивності розсіювання, а з перерахованої інтенсивності, яку називають структурним фактором

$$\frac{I_2(s)}{NF^2(s)} = A(s). \quad (3.1)$$

В аморфних речовинах при дифракційних експериментах у формуванні дифракційної картини бере участь величезна кількість пар атомів з різною орієнтацією відносно електронного пучка. Кожна пара атомів визначає певний базовий елемент аморфної структури. Якби аморфна речовина була б безкінечна і повністю безструктурною, то осциляції елементарних інтерференційних функцій різних пар атомів, накладаючись, взаємокомпенсувалися між собою, даючи “гладку” інтенсивність розсіювання  $\sum_{i=1}^N F_i^2$ . Наявність ближнього порядку веде до того, що у структурі аморфної речовини є пари атомів з такими віддалами  $r$ , що їх елементарні інтерференційні функції мають такі сильні осциляції, які не зкомпенсуються всіма іншими інтерференційними функціями. У результаті загальна інтерференційна функція аморфної речовини теж осцилює навколо нуля із поступово спадаючою амплітудою (рис. 3.1).

Саме такі осциляції і проявляються у вигляді дифракційних піків на графіку інтенсивності розсіювання електронного пучка (рис. 1.1). І лише ця інтерференційна (структурна) частина розсіювання зв'язана із структурою аморфних речовин. Дану частину інтенсивності часто ще задають у вигляді структурного фактора  $A(s)$ , котрий, згідно із співвідношенням (2.1), рівний відношенню інтенсивності когерентного розсіювання електронів досліджуванним об'єктом до інтенсивності когерентного розсіювання системою із такого ж числа незалежних атомів. При великих  $s$  та при повній відсутності кореляцій у розміщенні атомів між собою  $A(s) = 1$ . З появою певного упорядкування в розміщенні атомів системи проходить інтерференційний перерозподіл інтенсивності розсіювання за рахунок її підсилення в одних напрямках і послаблення в інших. У результаті, структурний фактор будь-якої аморфної речовини теж осцилює навколо одиниці, але, на відміну від інтерференційної функції, залишається додатнім в усьому діапазоні векторів розсіювання  $s$ . Амплітуда осциляцій поступово спадає і при великих  $s$  можна вважати теж  $A(s) = 1$ . Фактично параметри  $i(s)$  та  $A(s)$  є тотожними, оскільки зв'язані між собою простим співвідношенням  $A(s) = i(s) + 1$ . Однак, в одних випадках більш зручним для аналізу є використання функції  $A(s)$ , а в інших випадках -  $i(s)$ .

Важливо враховувати характер поведінки  $A(s)$  та  $i(s)$  на кінцевих ділянках області їх визначення. Це дозволяє просто перевірити достовірність отриманих експериментальних даних. Зокрема, граничне значення структурного фактора при прямуванні  $s$  до нуля визначається ізотермічною стисливістю речовини  $\beta_T$ . Відповідно з (2.14) можна легко показати [35], що

$$A(0) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] dr. \quad (3.2)$$

Права частина отриманого співвідношення задає величину флуктуацій числа атомів, які знаходяться в заданому об'ємі досліджуваної речовини. Враховуючи зв'язок цих флуктуацій з параметром  $\beta_T$ , отримаємо, що

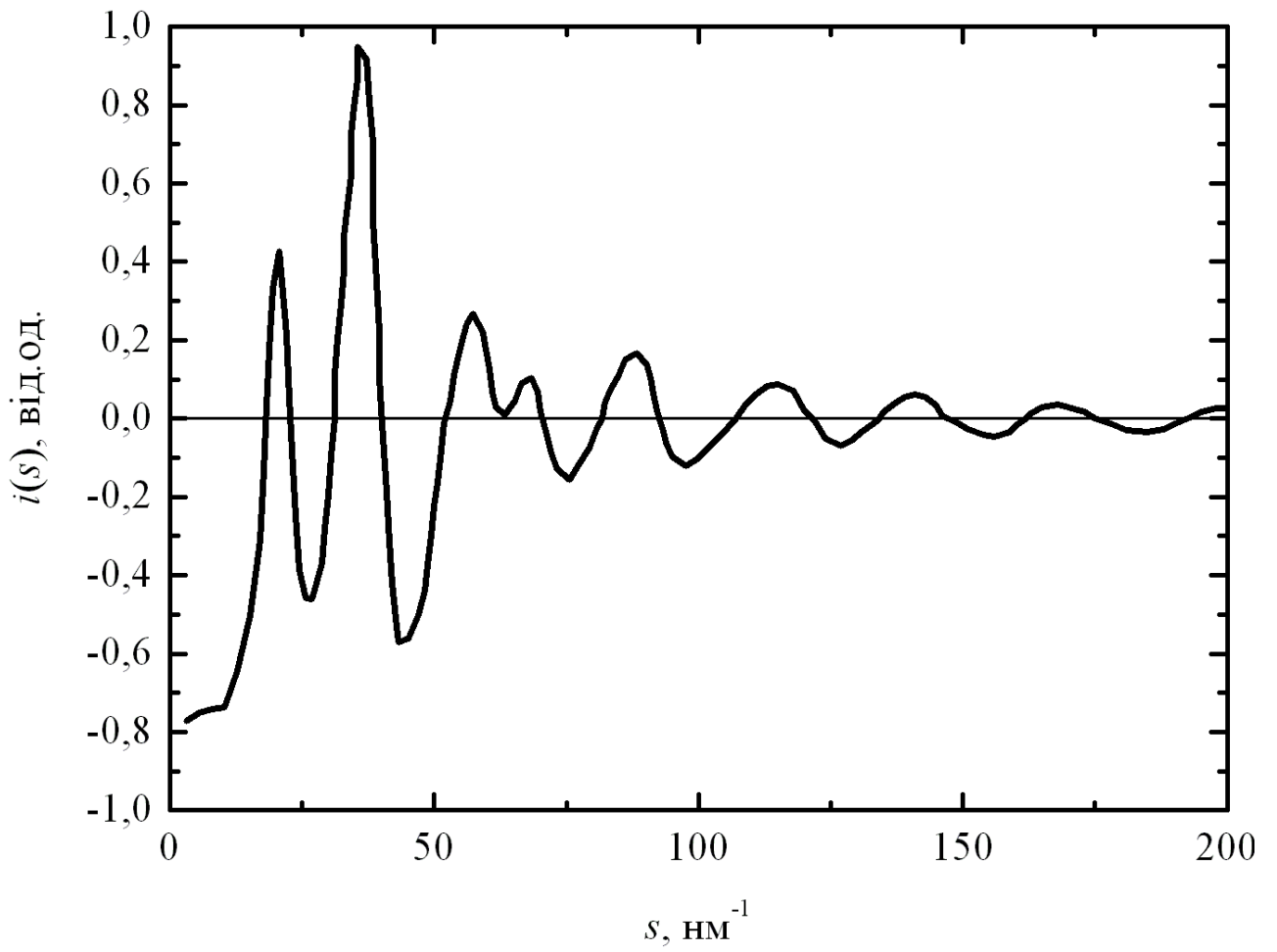


Рис. 3.1. Інтерференційна функція аморфних плівок германію [69]

$A(0) = kT\rho_0\beta_T$ . Отже величини  $A(0)$  будуть значними для стисливих речовин (наприклад, газів), а для слабо стисливих речовин (рідин і твердих аморфних тіл) значення  $A(0)$  будуть близькими до нуля [70]. Використовуючи отримані закономірності можна записати умову, якій має задовольняти функція атомної густини  $\rho(r)$ :

$$kT\rho_0\beta_T = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] dr. \quad (3.3)$$

Для кількісного опису пружних властивостей речовин з використанням отриманого співвідношення необхідне знання точних значень функції  $4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] dr$  при малих  $r$ . А це вимагає точного вимірювання структурного фактора при великих  $s$ . Розрахунки ізотермічної стисливості по (3.3) дають завищені значення, якщо ФРР має фальшиві піки при  $r$ , менших радіуса першої координаційної сфери. Однією з причин появи таких піків можуть бути неточні виміри експериментальної інтенсивності при великих  $s$  та прояв ефектів її обриву при  $s = s_{max}$  [71]. Для усунення даних фальшивих піків при розрахунках функції  $4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] dr$  у підінтегральний вираз перетворення Фур'є вводять згладжуючу функцію  $\exp(-bs^2)$  [72]. Але використання такої процедури суттєво впливає на ФРР та на її параметри. Тому допустимість такого підходу в експериментальному методі ФРР на сьогодні є теж не достатньо вивченим питанням. У роботі [73] використовують іншу умову для отримання інтерференційної функції в область малих  $s$ : екстраполюють  $i(s)$  до певного постійного значення при  $s \rightarrow 0$ . Крім того на всьому інтервалі від 0 до точки першого мінімуму інтерференційної функції її значення прирівнювали до значення функції в цьому мінімумі. Точна ж поведінка інтерференційної функції при малих  $s$  теж залишається відкритим питанням.

Слід пам'ятати, що початкові ділянки інтерференційної функції дають основний вклад у кінцеву ділянку ФРР, а кінцеві ділянки інтерференційної

функції дають основний вклад у початкову ділянку ФРР. Цю закономірність можна використовувати при аналізі похибок використання методу ФРР і при аналізі особливостей структури аморфних речовин методом ФРР.

За своїм фізичним змістом сумарна інтерференційна функція речовини являє собою суперпозицію синусоподібних хвиль. Кожна гармоніка цієї функції відповідає одній фіксованій міжатомній відстані у структурі об'єкта і дає свою хвилю з відповідною для даної відстані частотою – елементарну цеглинку електронोगрама аморфної речовини. В першому наближенні вже із інтерференційної функції можна отримати інформацію про певні параметри структури ближнього і проміжного порядку. Зокрема висота її піків вказує на ступінь впорядкованості структури досліджуваної речовини. Чим більша висота піків, тим впорядкованішу структуру маємо в речовині.

На перший погляд, вказану для елементарної інтерференційної функції закономірність (2.18) можна використати для знаходження міжатомних відстаней  $r$  аморфної речовини безпосередньо за положенням піків інтерференційної функції. Для цього достатньо вказані числа ділити на положення відповідних максимумів експериментальної інтенсивності. Але слід врахувати, що експериментальна інтерференційна функція є сумою великого числа елементарних інтерференційних функцій для кожної міжатомної відстані. Внаслідок цього різні міжатомні відстані можуть давати вклад в один і той же пік експериментальної інтенсивності. При цьому вважається [35], що визначальний вклад у формування сумарної інтерференційної функції аморфних речовин і рідин вносить найкоротша міжатомна відстань, яка повторюється в різних порядках інтерференції. І лише в окремих випадках рідин з щільною упаковкою атомів визначена з експериментальної інтерференційної функції найкоротша міжплощинна відстань відповідає реальній.

Аналіз сумарної дифрактограми аморфних речовин, у більшості випадків, досить складний і не дозволяє отримувати безпосередню інформацію про їх структуру [74]. Дослідження особливостей взаємного впливу окремих елементарних інтерференційних функцій на сумарну картину проведено в роботі



[75]. Для аналізу вони розраховували функції  $\frac{\sin sr_i}{sr_i}$  для різних міжатомних віддалей  $r_i$  у гранецентрованій кубічній кристалічній ґратці алюмінію. Виявилося, що використання вказаного вище методу виправдане лише при умові, якщо другі і послідуєчі осциляції функцій  $\frac{\sin sr_i}{sr_i}$  для значень  $r_i$ , більших найкоротшої відстані між атомами, не накладаються на осциляції, зумовлені відстанями між найближчими сусідами. Амплітуди осциляцій від других і послідуєчих міжатомних відстаней у 2 – 3 рази менші, ніж амплітуди осциляцій від найменшої міжатомної відстані. Але кількість великих міжатомних відстаней у атомній сітці може бути значно більша, ніж кількість найменших міжатомних відстаней. Це обумовлено тим, що більшим міжатомним відстаням відповідають все більші координаційні числа. В результаті використання методу визначення найкоротших міжатомних відстаней з положення піків експериментальної інтенсивності розсіювання допустимо тільки в тому випадку, коли область існування ближнього порядку обмежена двома першими координаційними сферами [69], що практично не реально.

Автори роботи [75] відмічають ще одну особливість. Теоретично розраховані інтенсивності розсіювання для різних речовин мають гострі осциляції і в області  $s$  від 0 до 20  $\text{нм}^{-1}$ , чого не спостерігається на експериментальних інтенсивностях. Зокрема, якщо навіть обмежити область існування ближнього порядку двома координаційними сферами, то і тоді для алюмінію на теоретичних інтенсивностях спостерігається пік при  $s = 9 \text{ нм}^{-1}$ . Експериментально ж такі піки не виявляються. Із цього факту в [69] робиться висновок, що формула (2.18) і похідні від неї справедливі лише для  $s > 20 \text{ нм}^{-1}$ . Однак детально обґрунтованих підстав для такого висновку немає. Тому це питання вимагає більш глибокого вивчення, що також буде предметом розгляду слідуєчого розділу.

Отже, проведений у даному підрозділі аналіз показує, що, не зважаючи на тривале інтенсивне використання при дослідженні неупорядкованих систем

інтерференційних функцій, характер і закономірності поведінки останніх вивченні не достатньо. Це зумовило постановку нами цілеспрямованих теоретичних розрахунків, які б давали відповіді на існуючі проблеми. Результати даних досліджень наведені в розділах 3 і 4.

### **3.2. Межі примінимості методу функцій радіального розподілу неупорядкованих речовин**

У дифракційних дослідженнях в якості елементів мікророзподілу густини  $\rho(r)$  беруть такі об'єкти, які служать центрами розсіювання зондуючого випромінювання. Сама ж функція  $\rho(r)$  може задаватися в різних видах, виходячи із особливостей будови конкретних речовин. Як уже відмічалось раніше, граничними є два представлення мікро розподілу  $\rho(r)$ : у вигляді дискретних функцій, наприклад, для кристалів та у вигляді неперервних функцій, якщо речовину розглядають як неперервний континуум.

У рентгеновських дослідженнях найпростішими розсіюючими центрами є електрони. В цьому випадку на найнижчому масштабному рівні  $\rho(r)$  задає електронну густину. Враховуючи просторовий неперервний характер електронних оболонок у конденсованій речовині, можна вважати в таких дослідженнях досить точною континуальну модель речовини. Як було показано раніше, саме для такої моделі характерне математично строге обґрунтування методу функцій радіального розподілу (ФРР) аморфних речовин з використанням інтегрального перетворення Фур'є. Тобто, в рентгенографії метод ФРР має під собою строгу математичну основу, якщо об'єктом досліджень є розподіл електронної густини  $\rho(r)$ .

В електроннографії в ролі найпростіших розсіюючих центрів виступають окремі атоми речовини і, відповідно, в якості основного мікророзподілу  $\rho(r)$  використовується розподіл атомної густини. Такий характер взаємодії електронів з речовиною приводить до появи деяких спірних моментів з точки зору використання методу ФРР. Це зумовлено тим, що для впорядкованих хоча б на

рівні БП та ПП речовин мікророзподіл атомної густини  $\rho(r)$  має чітко виражений дискретний характер. Більш того, дискретна модель  $\rho(r)$  більш точно описує структуру БП та фізичну сутність процесів електронної дифракції в речовинах. Але для такого виду функцій  $\rho(r)$  використання інтегрального перетворення Фур'є може бути досить “грубим” і давати суттєві похибки.

Відповідно, мають бути встановлені чіткі межі, при яких континуальна модель може служити строгою основою математичного апарату методу ФРР у методах електронної дифракції аморфних речовин. Вивченню цього питання і присвячено цей підрозділ роботи.

Простим критерієм примінимості застосування континуального наближення може бути похибка, яку воно вносять в отримувані результати. Для вивчення межі примінимості континуальної моделі для  $\rho(r)$  нами були проведені модельні розрахунки ФРРА. В якості вихідної структури було взято кластер кристалу із простою кубічною ґраткою типу алмазу розміром  $r_{\max} = 2$  нм. У дискретну ґратку цього кластеру поступово вводилося топологічне розупорядкування і отримувані розупорядковані структури описувалися вихідною реальною ФРРА  $W(r)$  у вигляді суми дискретних гаусових розподілів всіх координаційних сфер

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = \sum_k \frac{Z_k}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \exp\left[-\frac{(r - r_k)^2}{2\sigma_k^2}\right], \quad (3.4)$$

де  $r_k$  – радіуси координаційних сфер;

$Z_k$  – відповідні координаційні числа;

$\sigma_k^2$  – середньоквадратичні відхилення (дисперсія) між атомних відстаней відповідних координаційних сфер.

При цьому було використано наближення, що  $\sigma_k$  прямо пропорційне  $r_k$  [76].

З отриманих моделей розраховувалися інтерференційні функції Дебая:

$$i(s) = \int_0^{r_{\max}} W(r) \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (3.5)$$

Інтегрування проводилось по всьому об'єму моделі, що відповідає верхній межі інтегрування  $r_{\max} = 2$  нм. Згідно з результатами роботи [77] саме при таких розмірах кластерів стає примінимий метод інтерференційних функцій Дебая.

Використовуючи знайдені  $i(s)$ , отримували розраховані ФРРА моделі із застосуванням перетворення Фур'є

$$W'(r) = \frac{2r}{\pi} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} si(s) \sin sr ds, \quad (3.6)$$

де нижня межа інтегрування  $s_{\min} = 0$ , а верхня межа інтегрування  $s_{\max}$  була взята рівною  $20 \text{ нм}^{-1}$ . Дане перетворення є типовою процедурою отримання ФРРА із експериментальних даних. В якості похибки використання такого перетворення

ми взяли величину  $E = \sum \frac{|W(r) - W'(r)|}{W_1}$ , де  $W_1$  – висота першого піку реальної

ФРРА, а сумування ведеться по всіх дискретних точках задання функцій  $W(r)$  та  $W'(r)$  при розрахунках. На рис. 3.2 наведені вихідні реальні  $W(r)$  та розраховані  $W'(r)$  функції радіального розподілу модельного кластера для різних ступенів розмиття його структури.

Результати досліджень показали, що при малій ступені розупорядкування структури континуальної моделі, метод фур'є-перетворення дає дуже великі похибки при визначенні висоти максимумів ФРРА, що перевищують 50 – 60% (рис. 3.3). Одночасно на ФРРА спостерігаються високочастотні осциляції між реальними піками, які можуть вплинути на інтерпретацію таких структурних даних. З поступовим ростом ступеня розупорядкування структури похибка різко зменшується і стає співрозмірною з похибкою експериментальних досліджень при  $\sigma_1^2 > 0,001 \text{ нм}^2$ . Зникають при цьому і фальшиві деталі ФРРА.

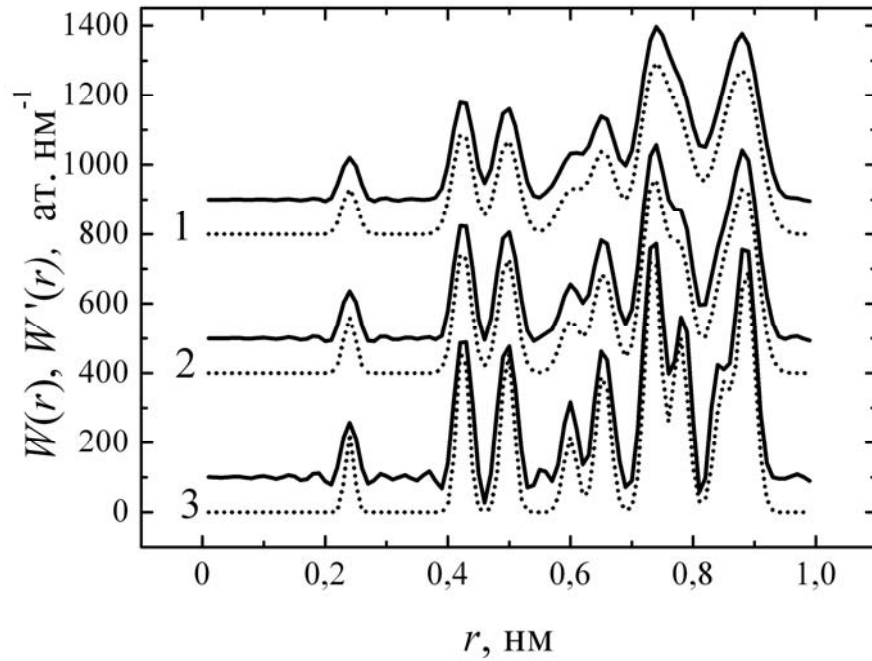


Рис. 3.2. Реальні (точкові криві) та розраховані (суцільні криві) ФРРА для різного розупорядкування структури кластера Ge з дисперсією міжатомних віддалей в першій координаційній сфері: 1 - 0,0015 нм<sup>2</sup>; 2 - 0,001 нм<sup>2</sup>; 3 - 0,0005 нм<sup>2</sup>

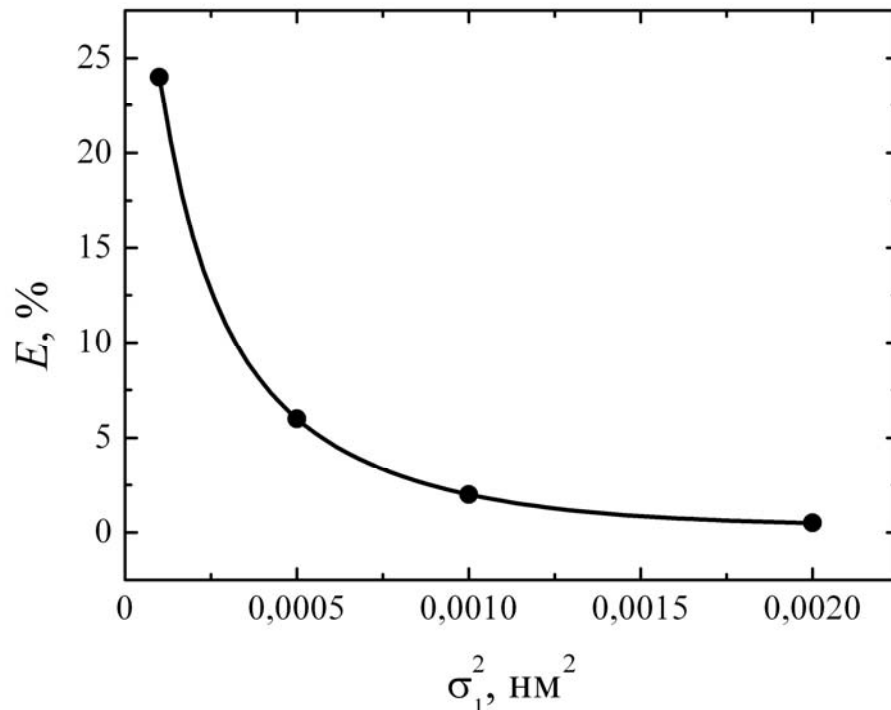


Рис. 3.3. Залежність похибки використання перетворення Фур'є при розрахунках ФРРА від ступеня розупорядкування структури.

Таким чином, метод інтегрального перетворення Фур'є примінимий для достовірного аналізу структури лише достатньо розупорядкованих аморфних речовин, у котрих дисперсія розподілу міжатомних відстаней перевищує величину  $0,001 \text{ нм}^2$ . І лише для таких структур стає фізично і математично обґрунтованим введення неперервних функцій мікророзподілу  $\rho(r)$  і відповідно континуального опису їх будови. При меншій ступені розупорядкування більш адекватним є дискретний опис структури з використанням для аналізу її особливостей відповідних методів, наприклад методу розмиття кристалічної ґратки [78].

Отримані нами закономірності характерні не лише для електронографії аморфних речовин. Вони будуть проявлятися і в рентгенівських дослідженнях методом ФРРА, якщо в якості  $\rho(r)$  в них розглядатиметься радіальний розподіл усередненої атомної густини. Це обумовлено чисто математичними ефектами, які проявляються на ФРРА, розрахованих шляхом фур'є-перетворення інтерференційних функцій атомних сіток з малим ступенем розупорядкування.

Проаналізуємо співвідношення отриманих нами результатів з параметрами структури реальних неупорядкованих атомних сіток. Для цього ми визначили з експериментальних ФРРА дисперсії розподілу міжатомних відстаней у першій  $\sigma_1$  та другій  $\sigma_2$  координаційних сферах для різних аморфних речовин та рідин. У цій обробці використовувалися як дані наших розрахунків, так і результати багатьох інших дослідників, наведені в монографіях [34, 35, 46, 58, 74, 79]. Для розрахунку дисперсій експериментальних ФРРА знаходили ширини її перших двох піків на половині їх висоти  $\Delta r_1$  та  $\Delta r_2$  та використовували прості співвідношення [35]:  $\sigma_1^2 = 0,54(\Delta r_1)^2$ ;  $\sigma_2^2 = 0,54(\Delta r_2)^2$ . Одночасно проводили корекцію величини дисперсії на її залежність від меж інтегрування при фур'є-перетворенні по методиці [35]. Зведені результати проведених робіт наведені в додатках В і Г.

Після статистичної обробки отримані нами результати наведені у вигляді залежностей імовірності реалізації певного значення дисперсії першої  $N(\sigma_1^2)$  та другої  $N(\sigma_2^2)$  координаційних сфер від величини самої дисперсії (рис. 3.4 та 3.5).

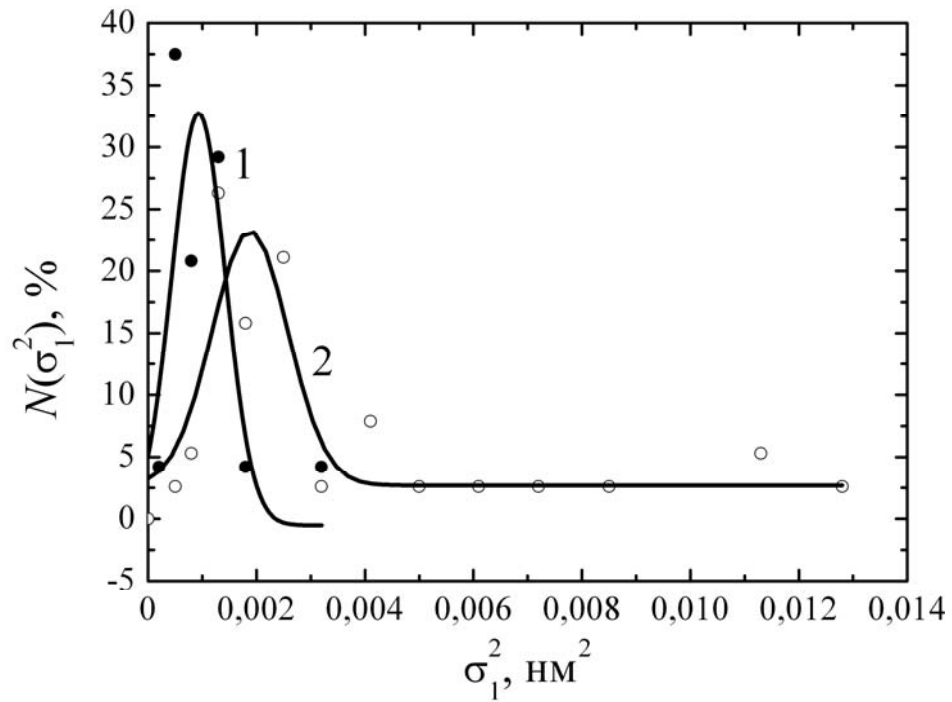


Рис. 3.4. Розподіл імовірності реалізації величин дисперсії міжатомних зв'язків першої координаційної сфери для аморфних речовин (1) та рідин (2)

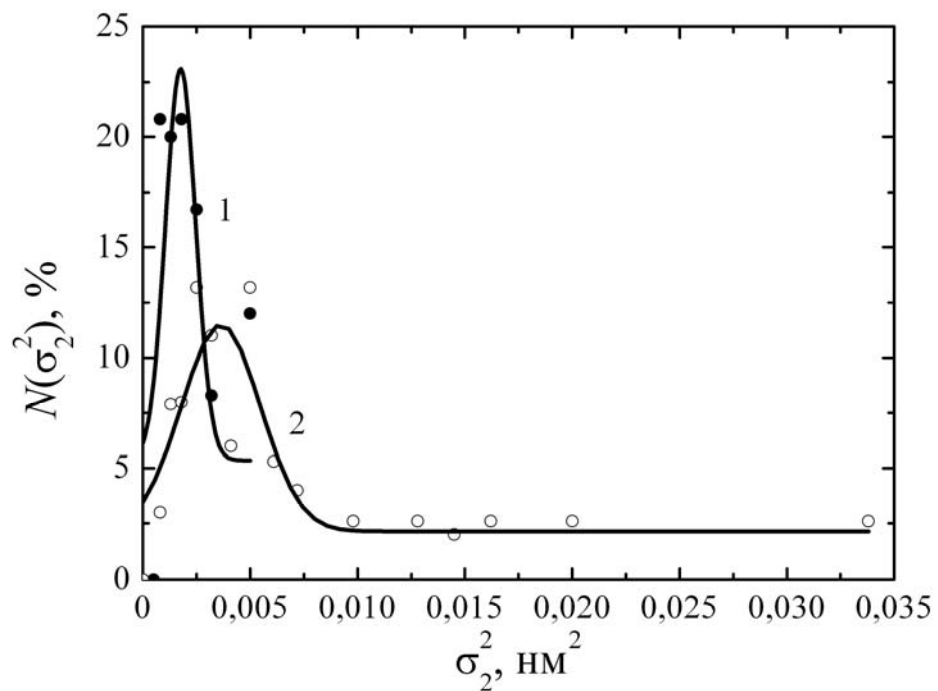


Рис. 3.5. Розподіл імовірності реалізації величин дисперсії міжатомних зв'язків другої координаційної сфери для аморфних речовин (1) та рідин (2)

Аналіз цих залежностей показує, що більше 50 % ФРРА аморфних речовин в області першої координаційної сфери мають дисперсії розподілу міжатомних зв'язків атомної сітки, менші  $0,001 \text{ нм}^2$  (рис. 3.4, крива 1). Більше того, в цей діапазон величин попадають і дисперсії  $\sigma_1$  деяких рідин. Це означає, що в розрахованих для цих речовин ФРРА існують суттєві похибки в області першого піку, внесені самою математичною процедурою проведення перетворення Фур'є. Несподіваним виявився і той факт, що такі похибки можуть бути вагомими і в області другого піку ФРРА багатьох аморфних речовин (крива 1 рис. 3.5). Дані результати свідчать про те, що невпорядковані атомні сітки аморфних речовин і деяких рідин мають такі параметри топологічного БП, при яких використання фур'є-перетворення для аналізу їх структури стає небажаним, оскільки вносить у кінцеві ФРРА вагомі похибки в 5 - 15 %.

Таким чином, в електроннографії вже на початкових етапах аналізу проявляється специфіка методу ФРРА. З однієї сторони, математично строгий метод знаходження ФРРА ґрунтується на континуальній моделі, яка в багатьох випадках стає досить грубою. З іншої ж сторони, дискретна модель більш точно описує структуру БП та фізичну сутність процесів електронної дифракції в аморфних речовинах. Але в цьому випадку не розроблено відповідного строгого математичного апарату знаходження дискретних функцій  $\rho(r)$  по інтенсивності розсіювання. Близькою ж до неперервної функція  $\rho(r)$  стає лише для невпорядкованих речовин з великою ступінню розупорядкування, в атомних сітках яких дисперсії розподілу міжатомних відстаней у координаційних сферах перевищують величину  $0,002 \text{ нм}^{-1}$ .



### 3.3. «Нульове» розсіювання в електроннографії аморфних речовин

Звичайна техніка дифракційних досліджень не дозволяє достовірно визначити інтенсивність розсіяного випромінювання при малих  $s$ , близьких до нуля. Для електроннографічних експериментів нижня межа векторів розсіювання  $s_{\min} = 5 - 7 \text{ нм}^{-1}$ . Частина розсіяного дифрагованого випромінювання при  $s < s_{\min}$  називають „нульовим” розсіюванням. Це розсіювання не враховується у традиційній процедурі розрахунку ФРРА, оскільки вважається, що воно дає несуттєвий вклад у саму ФРРА в області ближнього порядку [53].

У рентгенографії взаємодія зондуючого випромінювання відбувається в об’ємі речовини, який можна брати у вигляді кулі із радіусом у кілька міліметрів. У таких умовах при проведенні дифракційних досліджень дійсно адекватним є використання “нульового” наближення [53]. В електроннографії ж взаємодія електронів з речовиною відбувається в об’ємі, що має форму циліндра діаметром у десятки мікрометрів (діаметр електронного пучка) і висоту в кілька сотень ангстрем (товщина зразка для досліджень). Така форма взаємодіючого з електронами об’єму речовини впливає на достовірність “нульового” наближення в електроннографії. В даному підрозділі проводиться аналіз особливостей „нульового” електроннографічного розсіювання та аналізується його вплив на точність розрахунків ФРРА аморфних речовин.

Розподіл інтенсивності нульового розсіювання випромінювання у просторі векторів розсіювання  $s$  позначимо як  $I_0(s)$ . Інтенсивність нульового розсіювання випромінювання залежить від форми, розмірів і атомної густини опромінюваної області зразка. Тому нульове розсіювання, що обумовлене ідеально однорідним „безструктурним” континуумом з густиною розсіюючих центрів  $\rho_0$  у вигляді зразка із об’ємом  $V$  та з формою, яка задається спеціальною функцією форми  $\alpha(r)$ , в загальному випадку описується слідуючим виразом [53]:

$$I_0(s) = \rho_0^2 V \int_V \alpha(r) \exp(isr \cos \theta) dV. \quad (3.7)$$

Для сферично симетричної форми опроміненої області із радіусом  $r_{\max}$  після переходу до сферичної системи координат та інтегрування по кутах  $\theta$  і  $\varphi$ , отримаємо:

$$I_0(s) = 4\pi\rho_0^2V \int_0^{r_{\max}} \alpha(r)r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (3.8)$$

Таким чином, введенням функції форми у структурному аналізі враховується лише та частина досліджуваного об'єкту, яка опромінюється. У рентгенографії звичайно вважають, що опромінювана область має форму кулі радіуса  $R$ . У таких умовах функція форми має вигляд [80]

$$\alpha(r) = \left[ 1 - \frac{3}{4} \cdot \frac{r}{R} + \frac{1}{16} \left( \frac{r}{R} \right)^3 \right].$$

Враховуючи аналітичний вираз для функції форми  $\alpha(r)$ , із (3.8) легко отримати вираз для нульового рентгенографічного розсіювання [80] в наближенні сферичної форми опроміненої області:

$$I_{0p}(s) = \frac{9}{2} N^2 (sR)^{-6} \left[ (s^2 R^2 - 1) \cos 2sR - 2sR \sin 2sR + (s^2 R^2 + 1) \right], \quad (3.9)$$

де  $N$  – кількість атомів в опромінюваній області зразка.

При  $s \rightarrow 0$  функція  $I_{0p}(s)$  прямує до свого граничного значення, яке пропорційне  $N^2$ . Дифракційні ефекти, які відповідають такій однорідній “безструктурній” системі атомів і описуються виразом (3.9), спостерігаються лише в області дуже малих векторів розсіювання. Оцінки показують, що величина  $I_0(s)$  у рентгенографії відмінна суттєво від нуля лише для  $s < \pi/R \approx 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$ .

Використовуючи методику роботи [80], нами розрахована функція форми  $\alpha(r)$  для типової геометрії електроннографічного експерименту та проаналізовано

її вплив на величину та характер розподілу інтенсивності нульового розсіювання в електроннографії.

В електроннографії геометрична форма опромінюваної області являє собою циліндр з висотою  $H$  та радіусом основи  $R$  (рис. 3.6).

Електроннограма такої області є результатом усереднення інтенсивностей розсіювання всіма її  $N$  атомами з врахуванням інтерференційних ефектів між всіма можливими парами атомів у ній. У процесі усереднення по чергово вибирається кожен атом із даної області, розміщений на кінці радіус-вектора  $\vec{r}'$ . Після цього враховуються інтерференційні ефекти розсіювання даного атома з усіма його сусідами, розміщеними на відстані радіус-вектора  $\vec{r}$  від даного (рис. 3.6).

Оскільки при усередненні ми маємо брати лише атоми, що лежать в середині опромінюваного об'єму, то кінці векторів  $\vec{r}$  і  $\vec{r}'$  мають обов'язково знаходитися в цьому об'ємі. Зрозуміло, що кожен фіксований вектор  $\vec{r}$  задає взаємне положення двох атомів, розсіяне випромінювання яких інтерферує. Якщо цей вектор заданий, то кінець всіх можливих векторів  $\vec{r}'$  має поміщатися лише в межах певної частини  $V'$  опромінюваного об'єму  $V$ , не виводячи при цьому за його межі кінець вектора  $\vec{r}$ . У випадку циліндричної форми опромінюваного об'єму область  $V'$  являє собою тіло, що складається з двох однакових половин (рис. 3.6). Кожна з половин є прямим циліндричним тілом висотою  $h$ , в основі якого лежить сегмент з висотою  $a$  (рис. 3.6). Величини  $h$  і  $a$  визначаються модулем вектора  $\vec{r}$  та його орієнтацією відносно напрямку поширення зондуючого пучка. При падінні зондуючого пучка вздовж осі  $z$  цей напрям можемо задати кутом  $\beta$ . У такому випадку

$$h = H - |r \cos \beta| \quad a = R - \frac{1}{2} r |\sin \beta|. \quad (3.10)$$

З врахуванням цих параметрів об'єм області  $V'$  буде функцією двох аргументів  $r$  та  $\beta$ . Беручи до уваги геометричну форму області  $V'$ , аналітично її

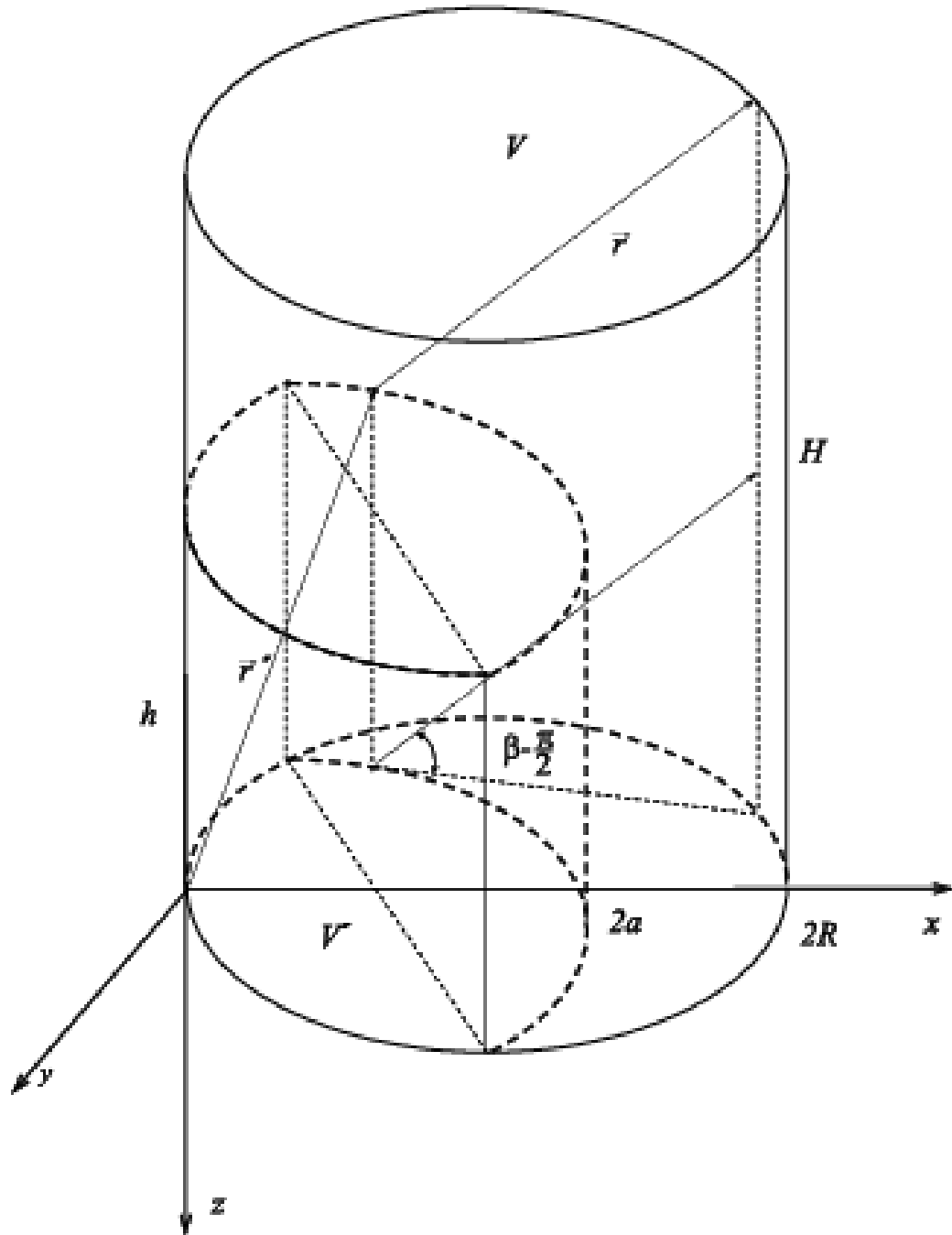


Рис. 3.6. Геометрія проведення дифракційного експерименту та формування функції форми в електронографії

об'єм можна розрахувати як суму об'ємів двох відповідних циліндричних тіл:

$$V'(r, \beta) = R^2 [H - r \cos \beta] \left[ 2 \arccos \left( \frac{r \sin \beta}{2R} \right) - \sin 2 \arccos \left( \frac{r \sin \beta}{2R} \right) \right]. \quad (3.11)$$

Відповідно, за визначенням [80], функція форми зразка в електроннографії теж буде залежною від двох аргументів  $\alpha(r, \beta) = V''(r, \beta)/V'$ . Тобто, на відміну від рентгенографії, де вважають, що функція форми залежить лише від модуля вектора  $\vec{r}$ , функція форми в електроннографії залежить як від модуля вектора  $\vec{r}$ , так і від його орієнтації відносно зондуючого пучка. Це відображає вплив асиметрії форми опромінюваної області зразка в електроннографічних методах. Результатом такого впливу є різний вклад атомів в усереднену функцію атомної густини в різних напрямках досліджуваного об'єкта. Слід відмітити, що в загальному випадку в [53] теж відмічається факт залежності функції форми від напрямку падіння на зразок зондуючого випромінювання.

Практичний інтерес представляє розгляд функції форми лише для тих значень  $\vec{r}$ , у межах яких існує ближній порядок структури аморфних речовин. Такій ситуації відповідають граничні величини  $r = 4 - 5$  нм [81]. При типових для електроннографії значеннях  $R = 10 - 20$  мкм аргумент  $\frac{r \sin \beta}{2R}$  практично рівний нулю. В результаті в (3.11) співмножник у квадратних дужках можна прийняти рівним  $\pi$ . Відповідно, функція форми в електроннографії в даному наближенні прийме простий вид:

$$\alpha(r, \beta) = \frac{\pi R^2 [H - r \cos \beta]}{\pi R^2 H} = 1 - \frac{r}{H} \cos \beta. \quad (3.12)$$

Як видно, визначальним параметром для функції форми є товщина досліджуваних об'єктів  $H$ .

В електроннографії аморфних речовин  $H$  має свою мінімальну  $H_{\min}$  і

максимальну  $H_{\max}$  межі. Мінімальне значення  $H_{\min} \approx 10$  нм, що обумовлено технічною можливістю препарування об'єктів досліджень. Максимальне ж значення  $H_{\max} < 200$  нм, оскільки при більших товщинах різко зростає вклад некогерентного фону в загальну інтенсивність розсіювання, що практично не дозволяє отримувати достовірні структурні дані. Оптимальними ж вважаються товщини  $H = 50 - 100$  нм.

На рис. 3.7 приведено залежності функцій форми  $\alpha(r, \beta)$  від міжатомної відстані  $r$  при різних кутах орієнтації  $\beta$  для оптимальної товщини досліджуваних об'єктів. Із наведених результатів слідує, що найбільш сильно вплив форми зразка на функцію усередненої атомної густини проявляється в напрямках, паралельних зондуєчому пучку ( $\beta = 0$ ). В максимальній ступені це спостерігається для тонких зразків. Із ростом товщини досліджуваних об'єктів роль форми опромінюваної області поступово зменшується. При товщинах же, більших 100 нм, ефекти впливу функції форми за величиною стають співрозмірними із типовими похибками електроннографічного методу досліджень.

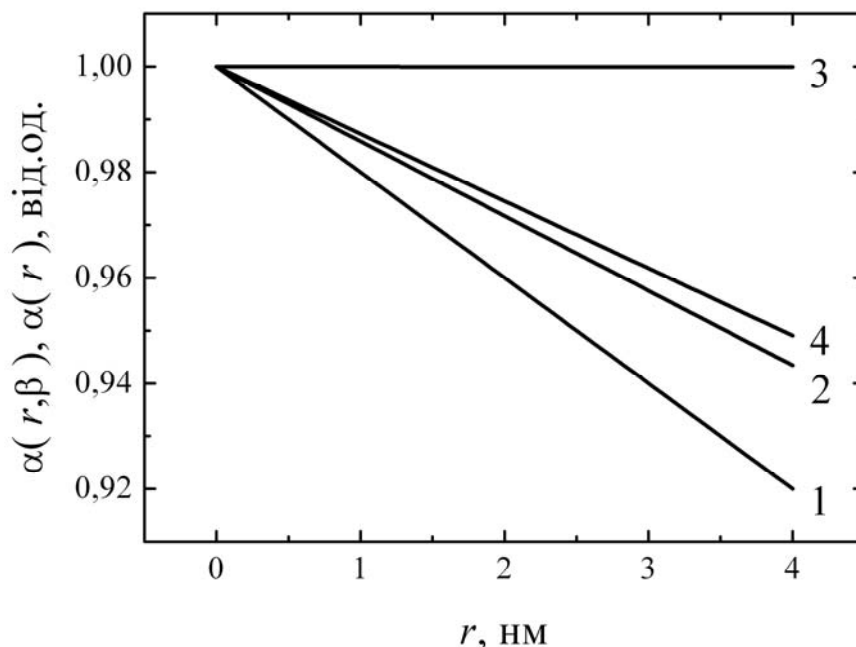


Рис. 3.7. Функція форми в електроннографії для зразків товщиною 50 нм для кутів  $\beta = 0^\circ$  (1),  $\beta = 45^\circ$  (2),  $\beta = 90^\circ$  (3) та усереднена функція форми (4)

У процесі електроннографічного експерименту нульове розсіювання формується за рахунок вкладу різних орієнтацій вектора  $\vec{r}$  відносно зондуєчого

пучка. Тому експериментальне нульове розсіювання буде результатом усереднення по всіх можливих рівно імовірних орієнтаціях напрямку розсіювання відносно зондуєчого пучка. Даний результат ми врахуємо, розрахувавши середню електронграфічну функцію форми

$$\alpha(r) = \overline{\alpha(r, \beta)} = 1 - \frac{r}{H} \overline{\cos \beta} = 1 - \frac{2r}{\pi H}. \quad (3.13)$$

Проведений аналіз функції форми свідчить про її певний вплив на результати структурних досліджень об'єктів з оптимальною товщиною 50 – 100 нм. Величини такого впливу наближається до 10 %. Тому доцільним стає вивчення і можливості використання нульового наближення в даних умовах. Для цього, використовуючи отриманий аналітичний вираз усередненої функції форми (3.13), можна розрахувати з (3.7) електронграфічну інтенсивність нульового розсіювання, що припадає на один атом.

Для розрахунків зручно перейти до циліндричної системи координат, направивши її вісь  $z$  вздовж вектора  $\vec{s}$ . Верхню межу інтегрування  $r_{\max}$  визначимо із умови, що при  $r > r_{\max}$   $\alpha(r) = 0$ . Тоді  $r_{\max} = \frac{\pi H}{2}$ . У результаті інтегрування отримаємо:

$$I_0(s) = \frac{2\pi\rho_0}{s^3} \sin \frac{\pi s H}{2} - \frac{16\rho_0}{s^4 H} \cos \frac{\pi s H}{2} + \frac{16\rho_0}{s^4 H}. \quad (3.14)$$

Аналіз отриманого виразу показує, що переважаючий вклад у нульове розсіювання електронів дає складова  $\frac{2\pi\rho_0}{s^3} \sin \frac{\pi s H}{2}$ . Вона являє собою високочастотні осциляції інтенсивності з періодом  $\Delta s = \frac{4}{H}$  і амплітудою  $\frac{2\pi\rho_0}{s^3}$ . Вклади двох інших складових на кілька порядків менші і в порівнянні з експериментальними похибками ними можна знехтувати.

Таким чином, інтенсивність електронного нульового розсіювання не залежить від розмірів досліджуваного зразка, а здається лише атомною густиною досліджуваної речовини. Основний вклад це розсіювання вносить у ділянку з малими значеннями  $s < 10 \text{ нм}^{-1}$ . Розрахунки показують, що в області  $s \approx 10 \text{ нм}^{-1}$ , яка відповідає проявам ефектів проміжного порядку аморфних речовин, нульове розсіювання електронів складає десятки відсотків від структурної частини розсіювання. В області ж  $S$  для ближнього порядку вклад цього розсіювання спадає до кількох відсотків, що стає співрозмірним із похибками експерименту. Слід також відмітити, що для речовин, у склад яких входять атоми з легкими хімічними елементами, нульове розсіювання буде відігравати більш суттєву роль, за рахунок збільшення їх атомної густини  $\rho_0$ . Для таких об'єктів нульове розсіювання може бути суттєвим і в області прояву на  $I(s)$  ефектів ближнього порядку.

Вище було проведено аналіз “нульового” розсіювання в електроннографії для однорідного середовища у вигляді тонкої плівки нанометрових товщин. Реальні ж наносистеми мають складнішу наноструктуру, в якій можуть існувати лінійні, шаруваті та трьохмірні структурні утворення різної форми та розміру. Теоретичні та експериментальні дослідження [82] виявили, що для таких об'єктів крім посилення “нульового” розсіювання на електроннограмах виникають і ефекти малокутового розсіювання. Найбільш поширеними із них є [83]: малокутові дифракційні кола; малокутові рефлекси текстури; анізотропія розсіювання, тощо. При цьому з використанням фільтрів непружно розсіяних електронів дані ефекти можна фіксувати експериментально, якщо розміри нанонеоднорідностей стають меншими 10 - 20 нм [84]. На таких дифрактограмах положення піків малокутового розсіювання визначаються за формулою Дебая середньою відстанню між наноструктурними утвореннями. Розміри ж цих утворень задають ширину піків дифрактограм відповідно зі співвідношенням Дебая-Шерера [85].

Отже, в електроннографічних дослідженнях нульове розсіювання має значну величину в широкій області векторів розсіювання, яка захоплює і структурну ділянку інтерференційної функції. Тому пренебреження цим розсіюванням при розрахунках функцій радіального розподілу може привести до



суттєвих похибок, а відповідно і до неадекватного аналізу отримуваних результатів. Тому перенесення висновків теорії розсіювання рентгенівських променів на випадок електроннографії не завжди правомірне. Необхідно враховувати особливості електронної дифракції, які можуть внести суттєві корективи в методику аналізу результатів електроннографічних досліджень.

### **Висновки до розділу 3**

Основні із приведених в даному розділі результатів досліджень опубліковані в роботах [86-88]. Узагальнений аналіз наведених у розділі даних дозволяє констатувати таке:

1. Єдиною прямою і однозначною структурною характеристикою неупорядкованих атомних сіток, яка може бути отримана експериментально дифракційними методами, є загальний структурний фактор або загальна інтерференційна функція. Це вимагає поглибленого вивчення характеру їх формування та закономірностей поведінки для ідеальних та реальних аморфних речовин.

2. Математичний строгий метод знаходження ФРР базується на неперервній однорідній континуальній моделі неупорядкованих атомних сіток. Функція радіального розподілу атомної густини  $\rho(r)$  таких сіток має задовольняти ряду математичних вимог, необхідних для строгого проведення перетворення Фур'є. В реальних аморфних речовинах реалізується дискретні за своєю природою атомні сітки, функція  $\rho(r)$  яких часто може не задовольняти необхідним математичним умовам, що вносить у ФРР суттєві похибки та спотворення.

3. Нами вперше встановлено, що метод ФРР примінимий для достовірного кількісного аналізу лише достатньо розупорядкованих аморфних речовин, в яких дисперсія розподілу міжатомних відстаней атомної сітки перевищує  $0,001 \text{ nm}^2$ .

4. Проведений аналіз показує, що в електроннографії існує суттєве нульове розсіювання, яким, на відміну від рентгенографії, не можна нехтувати:

- вперше отримано математичне співвідношення, яке описує інтенсивність цього розсіювання електронів на однорідних тонких плівках з нанометровими товщинами;
- показано, що величина та характер розподілу нульового розсіювання наносистем визначаються хімічним складом, розмірами, геометричною формою та орієнтацією відносно зондуєчого пучка структурних елементів;
- інтенсивність нульового розсіювання перевищує величину похибки електроннографічного експерименту при розмірах структурних фрагментів наносистем, менших 30 нм.

## РОЗДІЛ 4

### ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА АМОРФНИХ РЕЧОВИН В ЕЛЕКТРОНОГРАФІЇ

#### 4.1 Роль параметрів ближнього порядку неупорядкованої атомної сітки у формуванні структурного фактора

Одним із недоліків інтегрального методу ФРРА 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 (рис. 4.1).

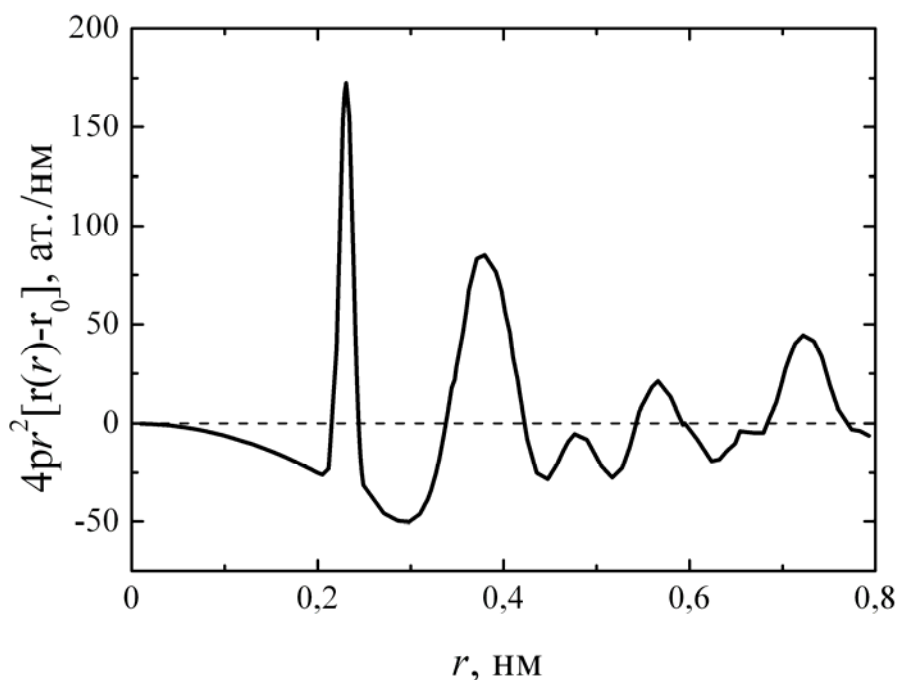


Рис. 4.1. Експериментальна різницева функція  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$  для аморфних плівок кремнію [89]

Саме через неї математично визначається структурний фактор, а, відповідно, й інтенсивність когерентного розсіювання електронів речовиною. При цьому використовується цілий ряд наближень та допущень, кожне з яких вносить у кінцевий результат певні похибки. В експерименті ж електронограма формується як результат накладання окремих інтерференційних функцій від фіксованих міжатомних відстаней. Тому аналіз електронограм бажано теж

проводити безпосередньо за реальними структурними параметрами БП атомної сітки.

При встановленні таких параметрів всю атомну сітку умовно розділяють на окремі, усереднені за реальною структурою, координаційні сфери. При цьому вважають, що в кожній координаційній сфері атоми знаходяться від початку координат на певній усередненій відстані  $r_k$ , 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. Тоді, відповідно до наведеного в попередньому розділі аналізу, в ідеальному випадку вклад  $k$ -ої координаційної сфери в когерентну інтенсивність розсіювання електронів буде задаватися інтерференційною функцією пари атомів з міжатомною відстанню  $r_k$ , помноженою на кількість атомних пар у цій сфері, тобто на  $Z_k$ . Отже, ідеальний структурний фактор такої координаційної сфери можна задати у вигляді:

$$A_k(s) = Z_k[1 + \sin(sr_k)/(sr_k)]. \quad (4.1)$$

У реальних атомних сітках ситуація ускладнюється наявністю розкиду (відхилень) реальних міжатомних відстаней від координаційних радіусів відповідних координаційних сфер на певну величину. Такі флуктуації є одним із характерних видів розупорядкування атомної сітки аморфних речовин. Цей факт можна врахувати, якщо задавати кожну  $k$ -ву координаційну сферу у вигляді окремої, певним чином вибраної, функції радіального розподілу атомної густини  $\rho_k(r)$ . Найчастіше з цією метою використовують функцію розподілу Гауса, оскільки вона добре описує реальні ФРРА аморфних речовин [90]. У такому наближенні можна записати:

$$4\pi r^2 \rho_k(r) = \frac{Z_k}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \exp\left[-\frac{(r-r_k)^2}{2\sigma_k^2}\right], \quad (4.2)$$

де  $\sigma_k^2$  – дисперсія розподілу міжатомних відстаней в  $k$ -ій координаційній сфері. Вона визначає величину флуктуацій міжатомних відстаней у кожній координаційній сфері, а, відповідно, і ступінь розупорядкування атомної сітки за даним структурним параметром.

Виникає закономірне питання: яким чином впливає введений розкид міжатомних відстаней в координаційній сфері на її структурний фактор? Для відповіді на це запитання нами були розраховані структурні фактори різних координаційних сфер реальної атомної сітки аморфних плівок кремнію. Параметри функцій розподілу Гауса перших основних координаційних сфер цих плівок були визначені нами із експериментальної ФРРА (рис. 4.2) [91]. Ці дані наведені в таблиці 4.1 для випадку найкращого узгодження з експериментальними ФРРА.

Таблиця 4.1

**Параметри функцій розподілу Гауса 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

На рис. 4.3 наведено структурні фактори першої та другої координаційних сфер, розраховані для ідеального випадку за співвідношенням (4.1) та для реальної структури аморфних плівок із врахуванням розподілу (4.2).

Як видно із наведених результатів, розрахунок за гаусовим піком для першої координаційної сфери дає структурний фактор, дуже близький до ідеального (криві 1 і 2 рис. 4.3). У той же час результати розрахунку для другої координаційної сфери докорінно відрізняються (криві 3 і 5 рис. 4.3). Така

поведінка структурних факторів для різних координаційних сфер зумовлена суттєвими відмінностями значень їх дисперсій розподілу міжатомних відстаней. Даний висновок підтверджується розрахунками структурного фактора для другої координаційної сфери при значно меншій величині  $\sigma_k^2$ , результати яких наведені на рис. 4.3 (крива 4). Аналіз отриманих результатів показує, що збільшення дисперсії розподілу міжатомних відстаней у координаційних сферах атомної сітки веде до суттєвого зменшення амплітуди осциляцій структурного фактора. При цьому положення нулів, максимумів та мінімумів осциляцій практично не змінюються.

Зручно було б мати співвідношення, які аналітично задають структурні фактори для кожної координаційної сфери не лише для ідеального випадку, але і для реальних атомних сіток із наявністю флуктуацій міжатомних відстаней. Спроби знайти такі співвідношення робилися багатьма дослідниками [34, 92]. Зокрема, в роботі [92] запропоновано вираз для інтерференційної функції однієї координаційної сфери у вигляді:

$$i_k(s) = Z_k \frac{\sin(r_k s)}{r_k s} \exp\left[-\frac{\sigma_k^2 s^2}{2}\right]. \quad (4.3)$$

Ми перевірили відповідність запропонованого теоретичного задання структурного фактора реальним даним для другої координаційної сфери атомної сітки аморфних плівок кремнію. Розрахунки показали, що співвідношення (4.3) задовільно описує реальні структурні фактори тільки в межах першого піку. У межах великих  $s$  воно дає значні відхилення від реальних даних, а відповідно не може бути використане для аналізу експериментальних результатів методом ФРРА. Нами були випробувані й деякі інші аналітичні вирази для структурних факторів координаційних сфер [35]. Але жоден із них не задовольняв реальних результатів. Тому при моделюванні структурних параметрів атомних сіток аморфних речовин варто використовувати тільки пряме визначення структурних факторів координаційних сфер у вигляді (4.2).

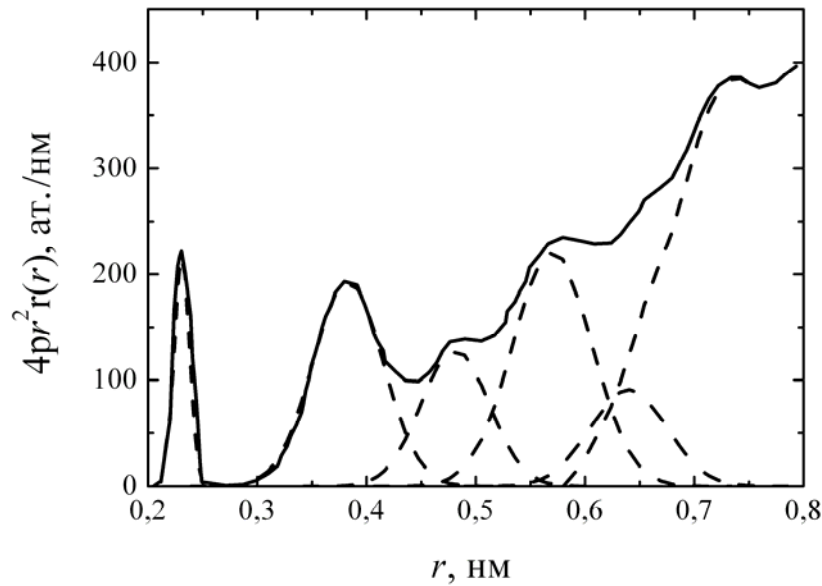


Рис. 4.2. Експериментальна ФРРА аморфної плівки кремнію [91] та її розбиття на окремі координаційні сфери у вигляді гаусових піків

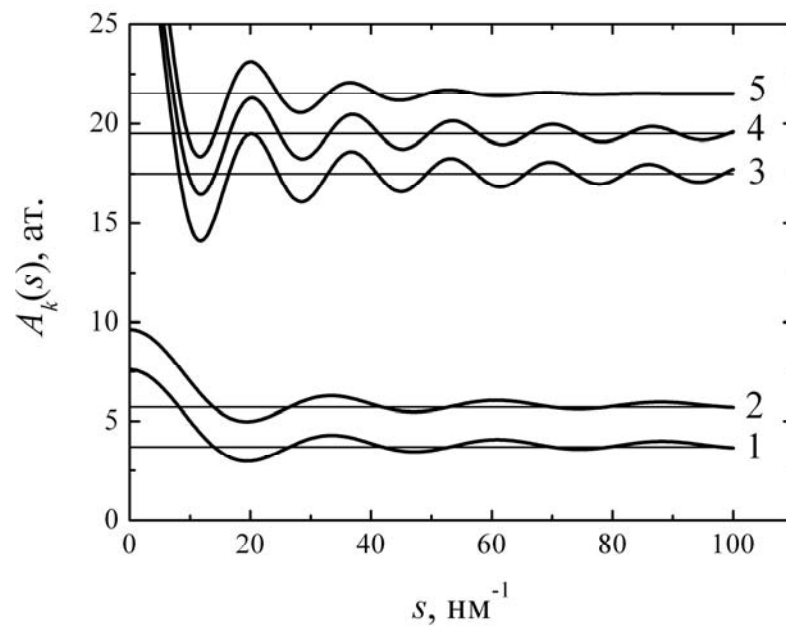


Рис. 4.3. Структурний фактор першої (1) та другої (3) координаційних сфер аморфних плівок кремнію для ідеального випадку та для експериментальних даних у гаусовому наближенні для першої координаційної сфери з  $\sigma_k^2 = 0,00005 \text{ nm}^{-2}$  (2) та для другої координаційної сфери з  $\sigma_k^2 = 0,00005 \text{ nm}^{-2}$  (4) і з  $\sigma_k^2 = 0,001 \text{ nm}^{-2}$  (5)

Отримані результати показують, що в експериментальних дослідженнях параметрів БП атомних сіток аморфних речовин можна опиратися на фізично чітко визначену функцію радіального розподілу атомної густини  $\rho(r)$ . Для цього варто встановити відмінності в закономірностях формування структурного фактору координаційних сфер для випадків опису атомної сітки функціями  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$  та  $4\pi r^2\rho(r)$ . Такий аналіз проведений нами методом комп'ютерного моделювання із використанням загальноприйнятих теоретичних підходів.

Відповідно з [35], структурний фактор аморфної атомної сітки

$$A(s) = 1 + i(s) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (4.4)$$

Зробимо прості перетворення. Для цього використаємо реальну властивість аморфних речовин: наявність упорядкованості атомної сітки тільки в межах певної області, обмеженої радіусом кореляції БП і ПП. Позначимо цей радіус  $R_{\max}$  (рис. 4.4). 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  $\rho(r) = \rho_0$ . Тому вважають, що  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0] = 0$  при  $r \geq R_{\max}$  (рис. 4.1). У таких умовах

$$\begin{aligned} A(s) = 1 + i(s) &= 1 + \int_0^{R_{\max}} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr - \\ &- \int_0^{R_{\max}} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(sr)}{sr} dr = 1 + I_1(s) - I_2(s). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Другий інтеграл просто береться аналітично і він рівний

$$I_2(s) = 4\pi\rho_0 \left[ \frac{\sin(sR_{\max})}{s^3} - \frac{R_{\max} \cos(sR_{\max})}{s^2} \right]. \quad (4.6)$$



Графік цієї функції для випадку з  $R_{\max} = 0,8$  нм наведено на рис. 4.5. Із нього видно, що  $I_2(s)$  дає у структурний фактор вклад у вигляді сильних осциляцій з періодом  $\frac{2\pi}{R_{\max}}$ . 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 атомної сітки  $R_{\max}$  та про її середню атомну густину  $\rho_0$ . Основна ж структурна інформація про атомну сітку міститься в інтегралі  $I_1(s)$ , який визначається радіальним розподілом атомної густини  $4\pi r^2\rho(r)$ .

Проаналізуємо поведінку  $I_1(s)$  при різних умовах виділення  $4\pi r^2\rho(r)$ . На рис. 4.6 (крива 1) наведено графік цієї функції, розрахованої при різкому обриві  $4\pi r^2\rho(r)$  у точці  $R_{\max}$  (рис. 4.4.). Для порівняння на цьому ж графіку наведена і сумарна інтерференційна функція  $i(s)$  (крива 2), розрахована традиційним методом ФРРА. Як видно із рисунку, 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 атомної 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. 4.6.

Для перевірки можливості зняття ефектів обриву ми “штучно” доповнили функцію  $4\pi r^2\rho(r)$  від точки  $R_{\max}$  справа плавною ділянкою гаусової форми до точки  $s = 1,8$  нм<sup>-1</sup> (плавне плече на рис. 4.4.). Розрахований для такої атомної густини структурний фактор зображено на рис. 4.7 (крива 1). Він дуже близький до експериментального структурного фактору в основній частині міжатомних відстаней від 20 до 100 нм<sup>-1</sup>. Значною мірою ці два фактори відрізняються між собою в області  $s < 15$  нм<sup>-1</sup>. Це зрозуміло, оскільки утворення структурного фактора в цій області зумовлюється саме характером поведінки функції  $4\pi r^2\rho(r)$  при великих  $r$ .

Варто відмітити, що хід модельного структурного фактору практично не залежить від межі, до якої проводять згладжування функції атомної густини, після досягнення нею величини 1,5 – 2 нм (рис. 4.7). Це свідчить про те, що піки

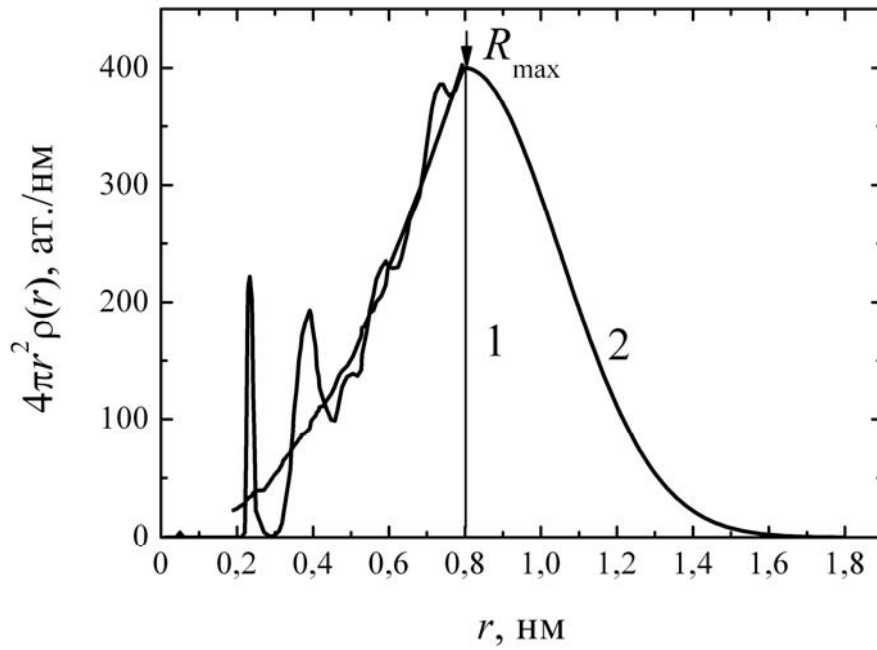


Рис. 4.4. Два варіанти обриву ФРРА за межами кореляційного радіусу  $R_{\max}$ : різкий (1) та з доповненням гаусовим плечем (2)

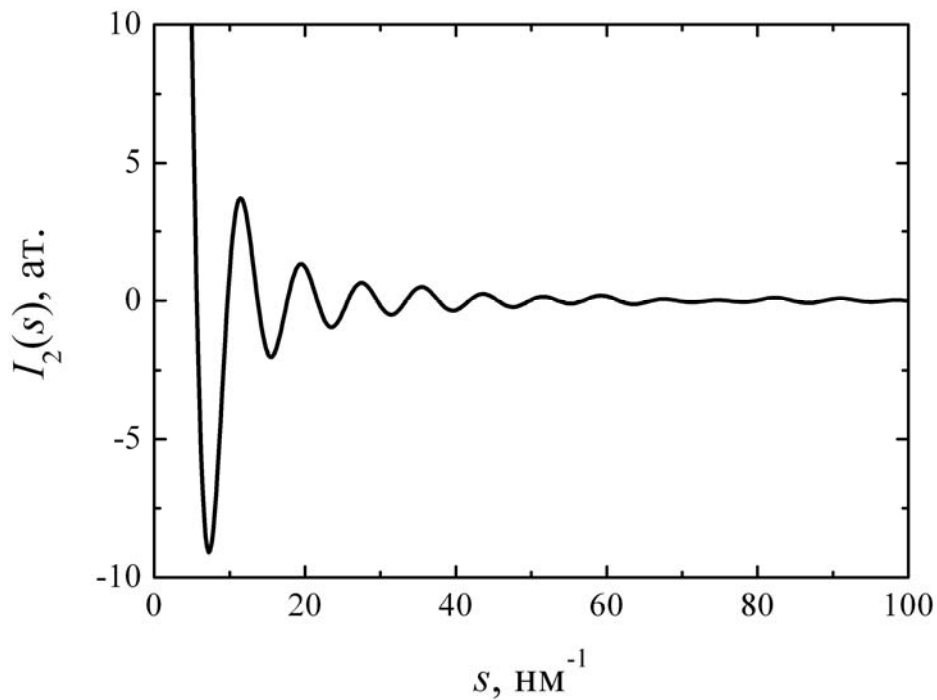


Рис. 4.5. Графік функції  $I_2(s)$  для аморфної плівки кремнію з різким обривом ФРРА при  $R_{\max} = 0,8$  нм

структурного фактора визначаються переважно саме радіальним розподілом атомної 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.

Як було показано вище, кожний  $k$ -ий структурний пік реальної ФРРА досить точно можна промоделювати гаусовою функцією у вигляді (4.2). У результаті загальну ФРРА атомної сітки аморфних речовин можна задавати як суму:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \sum_{k=1}^L \rho_k(r), \quad (4.7)$$

де  $L$  – число координаційних сфер, які враховуються в реальній ФРРА.

У такому підході експериментальний структурний фактор визначається як

$$A(s) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \left[ \sum_{k=1}^L \rho_k(r) - \rho_0 \right] \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (4.8)$$

Застосування викладеного вище підходу дозволяє використовувати достатньо обґрунтоване наближення

$$A(s) = 1 + \int_0^{R_{\max}} 4\pi r^2 \left[ \sum_{k=1}^L \rho_k(r) - \rho_0 \right] \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (4.9)$$

яке після простих перетворень, аналогічних до проведених у виразі (4.5), можна подати в наступному вигляді:

$$A(s) = 1 + \int_0^{R_{\max}} 4\pi r^2 \left( \sum_{k=1}^L \rho_k(r) \right) \frac{\sin sr}{sr} dr - I_2(s). \quad (4.10)$$

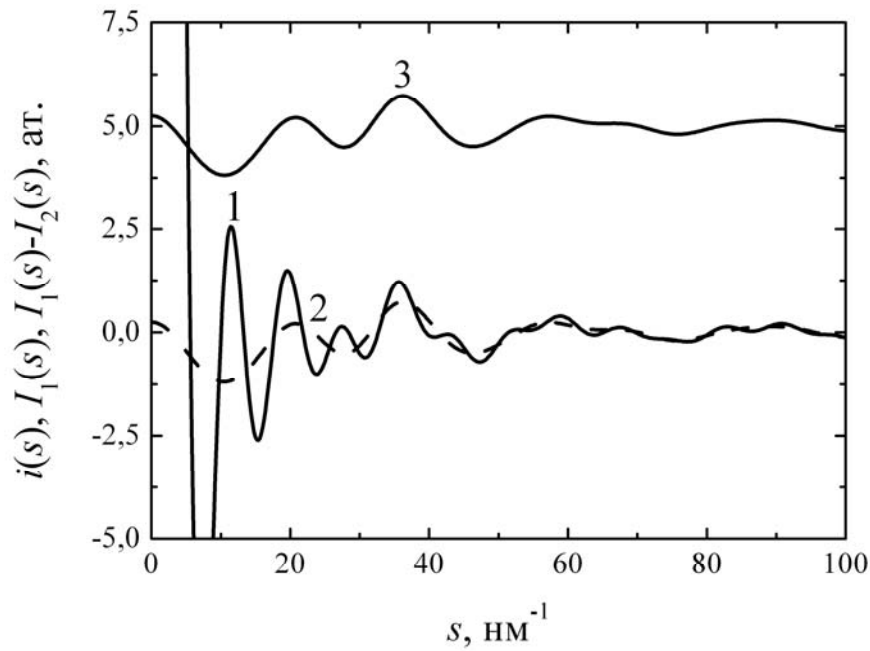


Рис. 4.6. Графік функції  $I_1(s)$  (1), експериментальної інтерференційної функції аморфних плівок кремнію (2) та різниця функцій  $I_1(s) - I_2(s)$  (3)

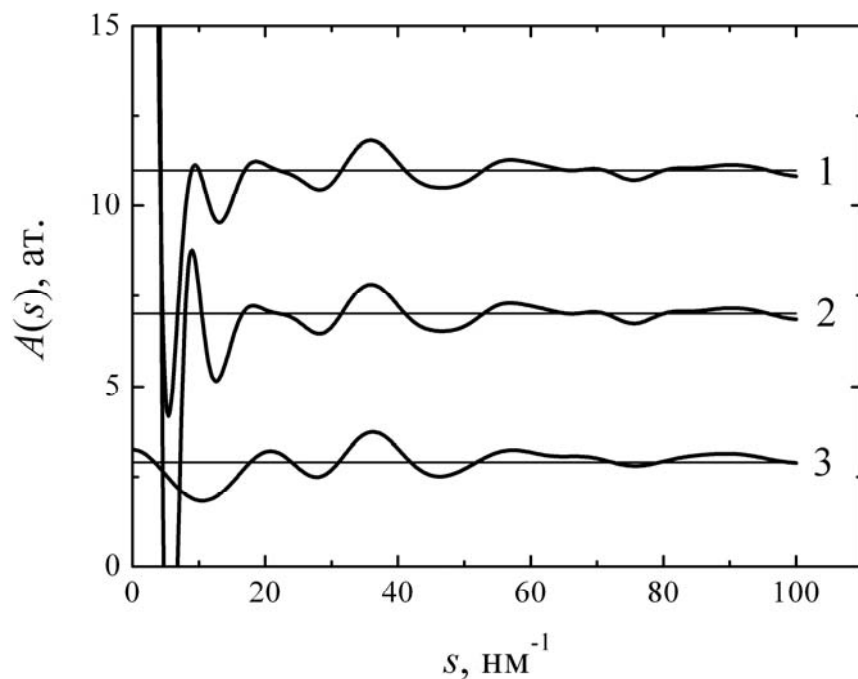


Рис. 4.7. Структурний фактор аморфної плівки кремнію, розрахований за атомною густиною, доповненою плавним гаусовим плечем від точки  $R_{\max} = 1,8$  нм (1) та від точки  $R_{\max} = 5$  нм (2). Для порівняння крива 3 задає експериментальний структурний фактор.

Використавши ж відповідну властивість інтегралів, отримаємо кінцеве співвідношення:

$$A(s) = 1 + \sum_{k=1}^L \left[ 4\pi r^2 \int_0^{R_{\max}} \rho_k(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \right] - I_2(s) = 1 + \sum_{k=1}^L i_k(s) - I_2(s), \quad (4.11)$$

де  $i_k(s)$  – інтерференційна функція  $k$ -ої координаційної сфери.

Із отриманого виразу випливає, що в рамках використаної моделі і прийнятих наближень загальна інтерференційна функція аморфних речовин описується простою сумою структурних факторів перших  $L$  координаційних сфер та відповідною поправкою у вигляді функції  $I_2(s)$ . Тому актуальним є питання виявлення тих закономірностей, згідно з якими відбувається формування інтерференційних функцій  $i_k(s)$  або структурних факторів  $A_k(s)$  окремих координаційних сфер атомної сітки.

## 4.2 Вивчення закономірностей утворення інтерференційних функцій аморфних речовин

Враховуючи аналітичне задання функції  $4\pi r^2 \rho_k(r)$  (4.2), відповідно з (4.11) для кожної функції  $i_k(s)$  можна записати наступне співвідношення

$$i_k(s) = \frac{Z_k}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \int_0^{R_{\max}} \exp\left[-\frac{(r-r_k)^2}{2\sigma_k^2}\right] \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (4.12)$$

Для теоретичних розрахунків  $i_k(s)$  необхідно обчислювати відповідні інтеграли. Аналітично це зробити нам не вдалося, тому ми використали для цього чисельні методи. Величина інтервалу чисельного інтегрування вибиралася таким чином, щоб похибка розрахунків не перевищувала експериментальні похибки, тобто була значно меншою 5 %. Результати виконаних теоретичних

розрахунків наведені на рис. 4.8.

За одержаними даними визначалися такі параметри інтерференційних функцій (рис. 4.9): точки їх проходження через нуль  $s_{01}, s_{02}, s_{03}, s_{04}, s_{05}$ ; значення похідних в точках переходу через нуль  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ ; положення перших двох максимумів  $s_{\max 1}$  та  $s_{\max 2}$ ; положення перших двох мінімумів  $s_{\min 1}$  та  $s_{\min 2}$ ; інтенсивності перших двох максимумів  $I_{\max 1}$  та  $I_{\max 2}$ ; інтенсивності перших двох мінімумів  $I_{\min 1}$  та  $I_{\min 2}$ ; ширина нульового плеча  $\Delta s_0$ ; ширини перших двох максимумів  $\Delta s_{\max 1}$  та  $\Delta s_{\max 2}$ ; ширини перших двох мінімумів  $\Delta s_{\min 1}$  та  $\Delta s_{\min 2}$ . Отримані результати зведені в таблицях додатку Д.

Теоретичні дослідження показали, що положення нулів, максимумів та мінімумів інтерференційних функцій визначаються тільки значеннями радіусів координаційних сфер і не залежать від величин  $Z_k$  та  $\sigma_k^2$ . При цьому їх поведінка не відрізняється від поведінки відповідних параметрів інтерференційних функцій для ідеального випадку строго фіксованих міжатомних відстаней. Зокрема, виконуються прості рівності:

$$s_{01} \cdot r_k = 3,14; s_{02} \cdot r_k = 6,28; s_{03} \cdot r_k = 9,42; s_{04} \cdot r_k = 12,56; s_{05} \cdot r_k = 15,70; \quad (4.13)$$

$$s_{\max 1} \cdot r_k = 7,73; s_{\max 2} \cdot r_k = 14,05; \quad (4.14)$$

$$s_{\min 1} \cdot r_k = 4,52; s_{\max 2} \cdot r_k = 10,88. \quad (4.15)$$

Отримані закономірності дають важливі наслідки. По-перше, ширина піків інтерференційної функції не залежить ні від координаційного числа, ні від дисперсії розподілу міжатомних відстаней відповідної координаційної сфери. Тому хибними є висновки багатьох робіт, які пов'язують ширину піків дифрактограм зі ступінню упорядкованості атомної сітки аморфних речовин [93, 94].

Отримані нами результати показують, що ширина піків дифрактограм визначається тільки радіусом координаційної сфери, яка формує інтерференційну функцію. При цьому:

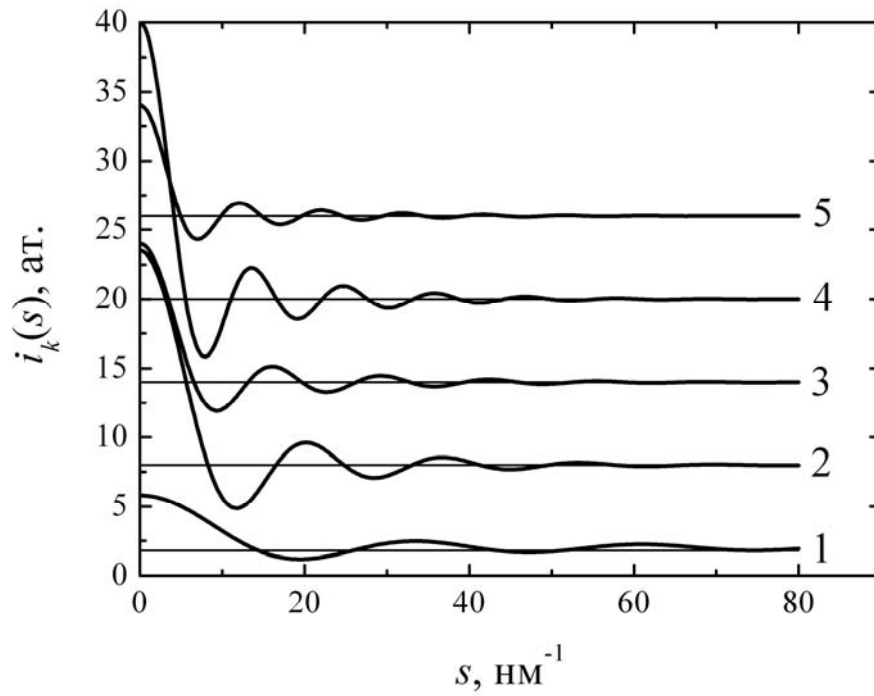


Рис. 4.8. Інтерференційні функції  $i_k(s)$  для окремих координаційних сфер аморфної плівки кремнію (номери сфер вказані над відповідними графіками)

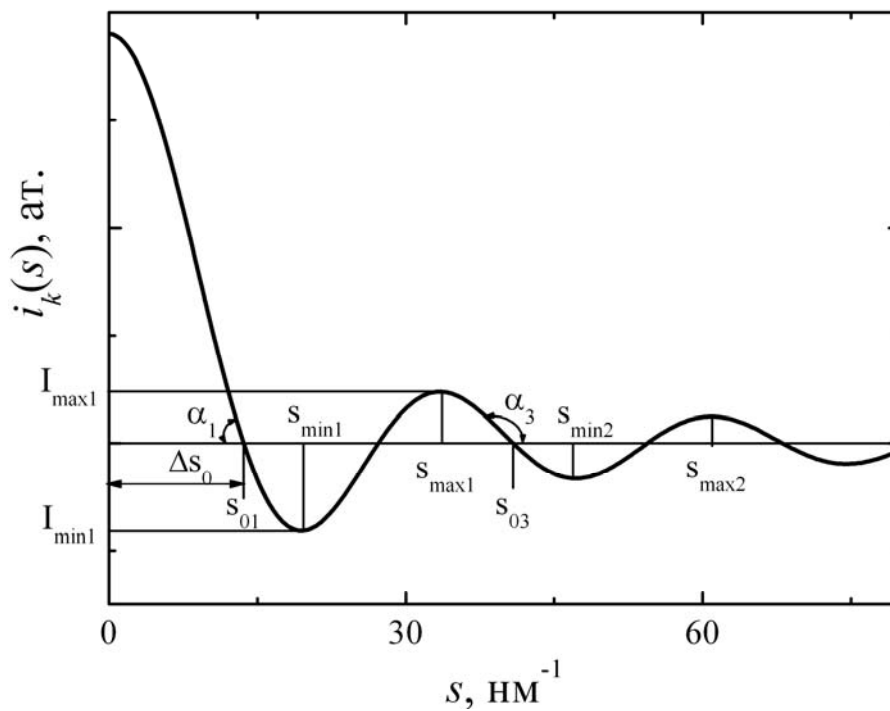


Рис. 4.9. Визначення параметрів структурного фактора окремої координаційної сфери

$$\Delta s_{\max 1} \cdot r_k = \Delta s_{\max 2} \cdot r_k = \Delta s_{\min 1} \cdot r_k = \Delta s_{\min 2} \cdot r_k = 3,14. \quad (4.16)$$

По-друге, ширина нульового плеча інтерференційної функції  $\Delta s_0$  теж залежить тільки від величини  $r_k$ :

$$\Delta s_0 \cdot r_k = 3,14. \quad (4.17)$$

Інтенсивності піків та впадин інтерференційних функцій визначаються комплексною дією всіх трьох параметрів координаційної сфери. Вплив на них координаційного числа є досить простим і задається аналітичним співвідношенням (4.12). Згідно з ним, параметри  $I_{\max 1}$ ,  $I_{\max 2}$ ,  $I_{\min 1}$  та  $I_{\min 2}$  прямопропорційні  $Z_k$ . Наведені на рис. 4.10 залежності підтверджують цю закономірність. Одночасно результати досліджень добре узгоджуються з ідеальним теоретичним випадком при  $Z_k = 0$ .

Роль дисперсії у змінах амплітуди осциляцій інтерференційних функцій вивчалася нами спеціально. Для цього розраховувалися інтерференційні функції модельних координаційних сфер із фіксованим радіусом  $r_k = 0,383$  нм та координаційним числом  $Z_k = 15,5$  при різних величинах  $\sigma_k^2$ . Результати таких досліджень узагальнені на рис. 4.11. Їх аналіз показує, що збільшення дисперсії розподілу міжатомних відстаней у координаційній сфері веде до поступового зменшення висоти піків та глибини впадин структурного фактора. Тому саме в такому вигляді проявляється вплив ступеня розупорядкування атомної сітки аморфних речовин на дифрактограми. Як випливає із рис. 4.11, залежності інтенсивностей максимумів та мінімумів інтерференційної функції від  $\sigma_k^2$  близькі до лінійних, але не відповідають їм. Особливо помітні відхилення від лінійності спостерігаються для перших максимумів та мінімумів (криві 1 та 4 на рис. 4.11). При цьому виявилось, що отримані залежності добре інтерполюються квадратичними функціями, які на рис. 4.11 наведені суцільними лініями. Крім того, екстраполяція графіків до точки  $\sigma_k^2 = 0$  дає значення  $I_{\max 1}$ ,  $I_{\max 2}$ ,  $I_{\min 1}$  та  $I_{\min 2}$ , які відповідають ідеальним теоретичним величинам згідно з виразом (4.1).

Аналогічні закономірності мають і залежності першої похідної



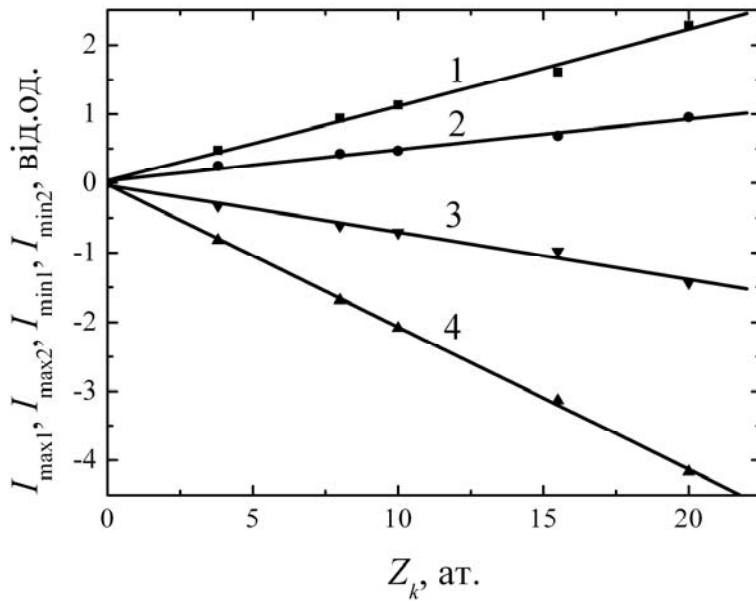


Рис. 4.10. Залежності інтенсивностей  $I_{\max 1}$  (1),  $I_{\max 2}$  (2),  $I_{\min 1}$  (4) та  $I_{\min 2}$  (3) від координаційного числа  $Z_k$  для інтерференційних функцій перших п'яти координаційних сфер аморфних плівок Si. Лінії відповідають лінійній інтерполяції результатів досліджень із наступною лінійною екстраполяцією до точки  $Z_k = 0$

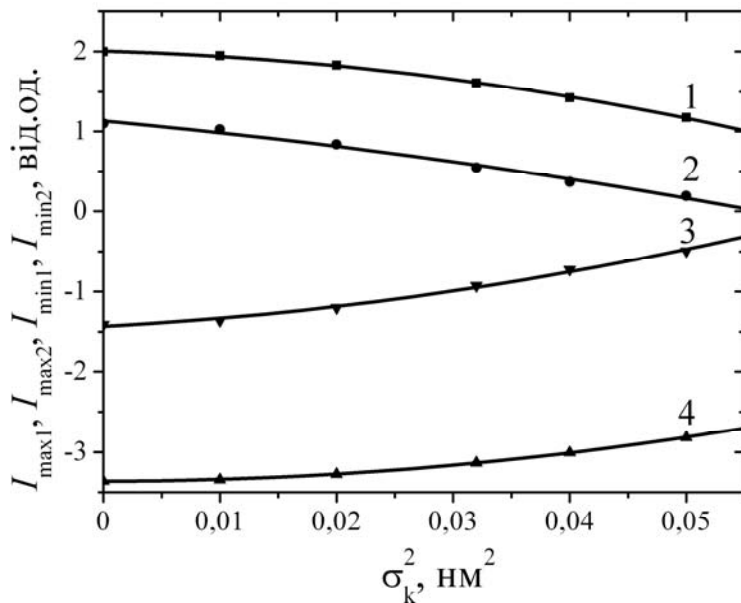


Рис. 4.11. Залежності інтенсивностей  $I_{\max 1}$  (1),  $I_{\max 2}$  (2),  $I_{\min 1}$  (4) та  $I_{\min 2}$  (3) від дисперсії  $\sigma_k^2$  для інтерференційних функцій координаційних сфер із  $r_k = 0,383$  нм і  $Z_k = 15,5$ . Лінії відповідають квадратичній інтерполяції результатів досліджень

інтерференційних функцій у точках їх переходу через нуль від дисперсії розподілу міжатомних відстаней (рис. 4.12). Узагальнені результати таких теоретичних досліджень наведені в додатку Е. В їх поведінці спостерігаються ті ж закономірності, що і для залежності інтенсивностей на рис. 4.11: відхилення залежностей від лінійних, яке посилюється при менших  $s$ ; добра їх інтерполяція квадратичними функціями; відповідність значень похідних, екстрапольованих до точки  $\sigma_k^2 = 0$ , ідеальним інтерференційним функціям. При цьому із ростом дисперсії розподілу міжатомних відстаней закономірно відбувається зменшення величин  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  та  $\alpha_5$ , що відповідає загальній тенденції зменшення амплітуди осциляцій інтерференційних функцій при рості ступеня розупорядкування в межах вибраної координаційної сфери.

Якщо враховувати одночасну комплексну дію на похідні  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  та  $\alpha_5$  всіх трьох параметрів координаційних сфер, то ситуація значно ускладнюється (рис. 4.13). На наведених на рисунку залежностях спостерігаються ті ж самі тенденції, що і для інтенсивностей  $I_{\max 1}$ ,  $I_{\max 2}$ ,  $I_{\min 1}$  та  $I_{\min 2}$  (рис. 4.10). Але проявляються ці тенденції не у вигляді строгих закономірностей. У них присутні значні відхилення окремих результатів від певної математичної функціональної залежності. Це зумовлено суттєвими відмінностями значень радіусів  $r_k$  різних координаційних сфер. У результаті положення нулів, максимумів та мінімумів цих інтерференційних функцій попадають у різні області векторів розсіювання  $s$ , відповідно із співвідношеннями (4.13, 4.14, 4.15). У різних діапазонах величини  $s$  амплітуда осциляцій інтерференційних функцій дуже змінюється, згідно з поведінкою функцій  $\sin(sr_k)/(sr_k)$  для різних координаційних сфер. Цей фактор і зумовлює відхилення отриманих результатів (рис. 4.13) від строгих функціональних залежностей.

Проведені дослідження показують, що кожна координаційна сфера реальної атомної сітки аморфних речовин однозначно проявляється в дифракційних дослідженнях у вигляді свого структурного фактора. При цьому основні параметри даного фактора строго визначаються характером структури атомної сітки: радіусом координаційної сфери, координаційним числом та

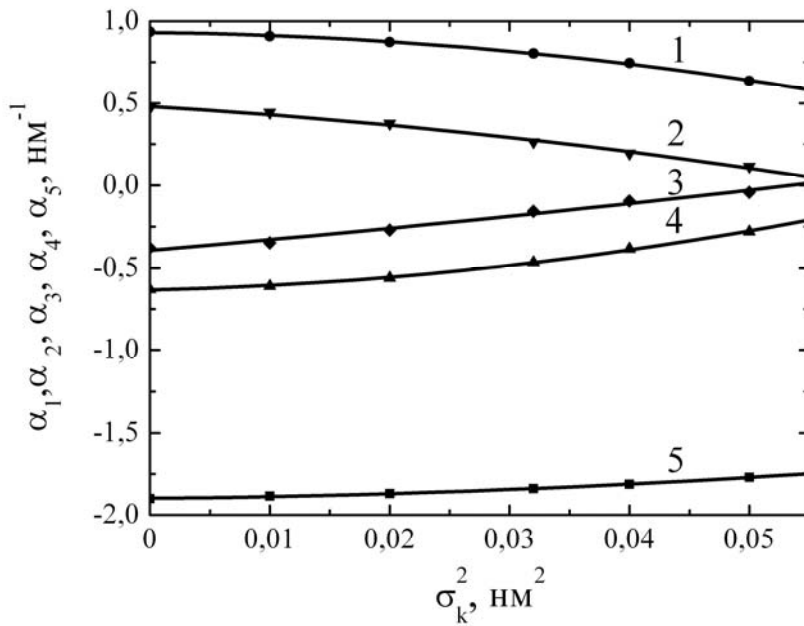


Рис. 4.12. Залежності похідних  $\alpha_1$  (5),  $\alpha_2$  (1),  $\alpha_3$  (4),  $\alpha_4$  (2) та  $\alpha_5$  (3) від дисперсії  $\sigma_k^2$  для інтерференційних функцій координаційної сфери із  $r_k = 0,383$  нм і  $Z_k = 15,5$ . Лінії відповідають квадратичній інтерполяції результатів досліджень

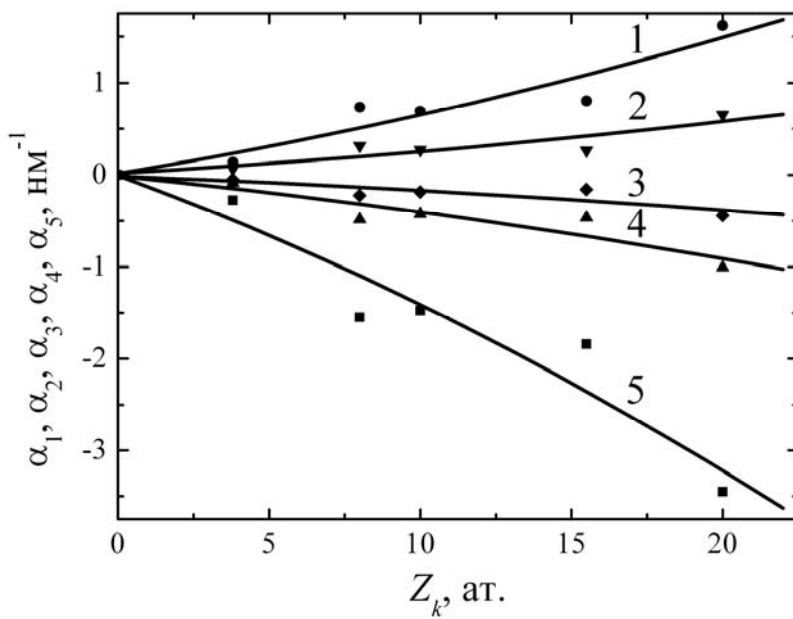


Рис. 4.13. Залежності похідних  $\alpha_1$  (5),  $\alpha_2$  (1),  $\alpha_3$  (4),  $\alpha_4$  (2) та  $\alpha_5$  (3) від координаційного числа  $Z_k$  для інтерференційних функцій перших п'яти координаційних сфер аморфних плівок кремнію. Лінії відповідають квадратичній інтерполяції результатів досліджень

дисперсією розподілу міжатомних відстаней. У сумарній дифрактограмі найбільш інтенсивно буде проявлятися та координаційна сфера, яка має максимальне координаційне число та мінімальну дисперсію міжатомних відстаней.

#### 4.3 Вплив ефектів обриву інтерференційних функцій на параметри радіального розподілу атомів

Проведення точного фур'є аналізу при обробці дифракційних даних вимагає знання структурного фактора в межах зміни вектора розсіювання від нуля до безкінечності. Експериментально таку умову забезпечити практично неможливо, оскільки із необхідною точністю електронограми реєструються в обмеженому інтервалі зміни  $s$  від  $5 - 7 \text{ nm}^{-1}$  до  $\sim 200 \text{ nm}^{-1}$ . Відсікання інтенсивності дифрактограм як в області малих, так і в області великих  $s$  зумовлює появу на ФРРА фальшивих елементів, які називають ефектами обриву [95, 96].

На перший погляд, ефектами обриву при відсіканні інтенсивності дифрактограм в області великих  $s$  можна знехтувати, оскільки в цій області рівень інтенсивності когерентного розсіювання стає дуже малим. Але ситуація ускладнюється тим, що в підінтегральний вираз перетворення Фур'є входять не інтерференційні функції  $i_k(s)$ , а добутки  $si_k(s)$ . Для таких добутків інтенсивність осциляцій при великих  $s$  не зменшується, а виходять на приблизно постійний за амплітудою рівень (рис. 4.14, крива 2).

Слід відмітити, що для ідеальної координаційної сфери амплітуда осциляцій функції  $si_k(s)$  постійна в усьому діапазоні зміни  $s$  (рис. 4.14, крива 3).

Дійсно, для такого випадку

$$si_k(s) = sZ_k \frac{\sin r_k}{sr_k} = \frac{Z_k}{r_k} \sin sr_k. \quad (4.18)$$

Відповідно, амплітуда осциляцій у всіх максимумах та мінімумах визначається лише координаційним числом  $Z_k$  та радіусом  $r_k$  координаційної сфери і не залежить від положення  $s$  цих екстремумів.

Наведені вище особливості поведінки функцій  $si_k(s)$  вказують на значний вплив меж інтегрування в перетворенні Фур'є (3.6) на параметри ФРРА. Для дослідження такого впливу нами розраховувалася функція радіального розподілу атомної густини  $4\pi r^2 \rho(r)$  для другої координаційної сфери аморфних плівок кремнію при різних значеннях  $s_{\min}$  та  $s_{\max}$ . Ефекти обриву за рахунок другої межі інтегрування демонструє рис. 4.15. Аналіз наведених на ньому графіків свідчить, що зміна величини  $s_2$  помітно змінює форму гаусового піку та його висоту. Такі зміни обумовлюються накладанням на ідеальний гаусів пік “хвиль” обриву, які мають період  $2\pi/s_{\max}$  [97]. При цьому амплітуда таких хвиль максимальна саме в області розміщення відповідного гаусового піку координаційної сфери.

Подібний вплив на функцію атомної густини зумовлює зміна і нижньої межі інтегрування  $s_{\min}$ . При  $s_{\min} \neq 0$  на функцію  $4\pi r^2 \rho(r)$  також накладаються “хвилі” обриву. Але їх період, рівний  $2\pi/s_{\min}$ , на порядок більший, ніж період “хвиль” обриву за рахунок верхньої межі  $s_{\max}$  (рис. 4.16). Значно більші і амплітуди таких “низькочастотних хвиль” обриву.

Таким чином, використання інтерференційних функцій в обмеженому інтервалі хвильових векторів приводить до суттєвих неконтрольованих спотворень експериментальних ФРРА, отримуваних звичайним методом перетворення Фур'є. В результаті на функціях  $4\pi r^2 \rho(r)$  з'являються фальшиві риси, які не притаманні структурі реальних атомних сіток. Одночасно ефекти обриву обумовлюють і значні зміни висоти піків ФРРА, впливаючи тим самим на точність визначення координації атомів у різних координаційних сферах. Основним методом зменшення таких ефектів є введення в підінтегральній вираз перетворення Фур'є (3.6) множника  $\exp(-bs^2)$ . Він забезпечує різке зменшення амплітуди осциляцій функцій  $si_k(s)$  (рис. 4.17) і тим самим нівелює прояви ефектів обриву на ФРРА. Але, відповідно з попереднім аналізом, така процедура

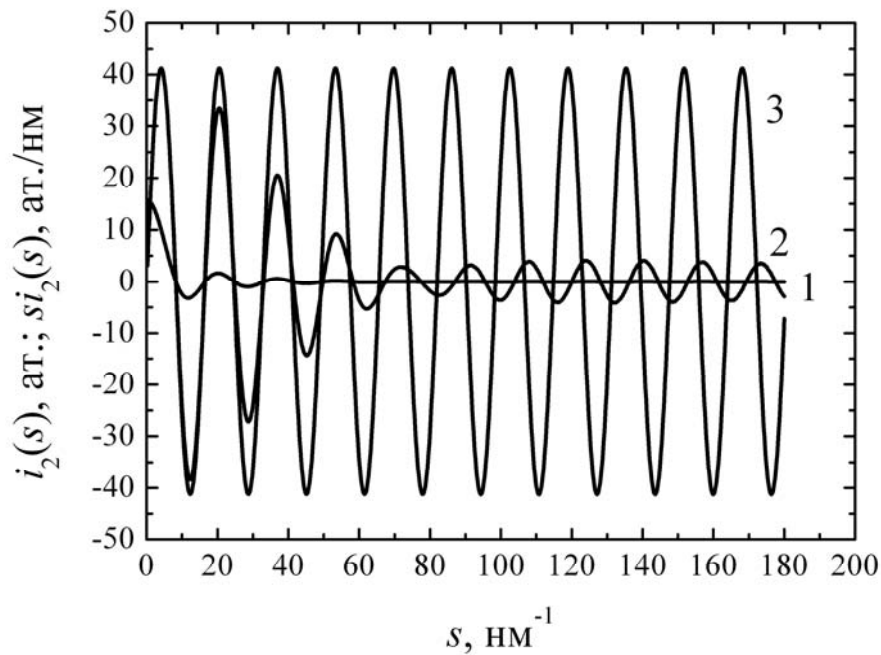


Рис. 4.14. Графіки інтерференційної функції  $i_2(s)$  (1) і функції  $si_2(s)$  реальної (2) та ідеальної (3) другої координаційної сфери аморфних плівок кремнію

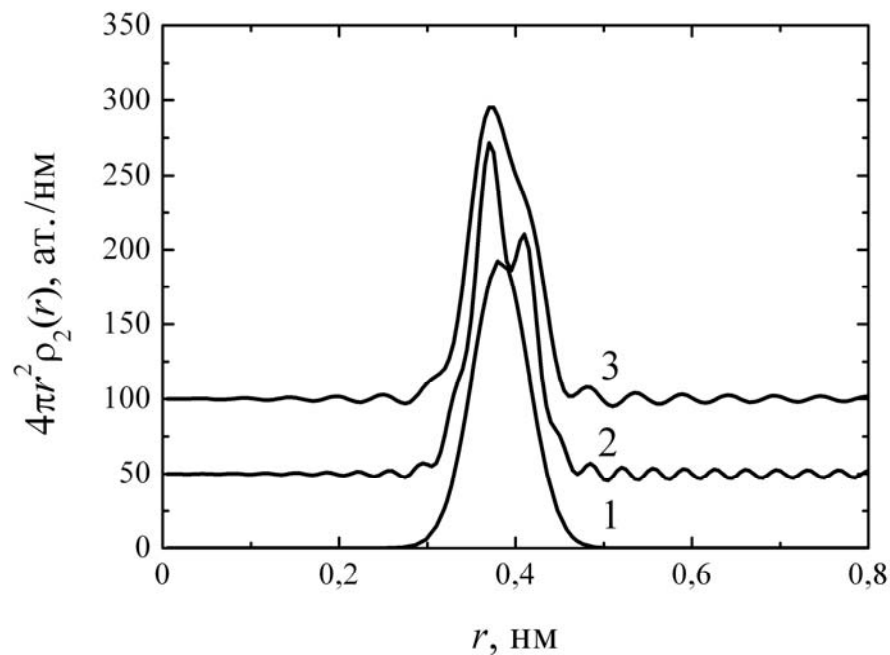


Рис. 4.15. Графіки функції  $4\pi r^2 \rho_2(r)$  для другої координаційної сфери аморфних плівок кремнію, отримані із співвідношення (3.6) при  $s_{\min}=0$  та при  $s_{\max} \rightarrow \infty$  (1);  $s_{\max} = 180 \text{ нм}^{-1}$  (2);  $s_{\max} = 120 \text{ нм}^{-1}$  (3)

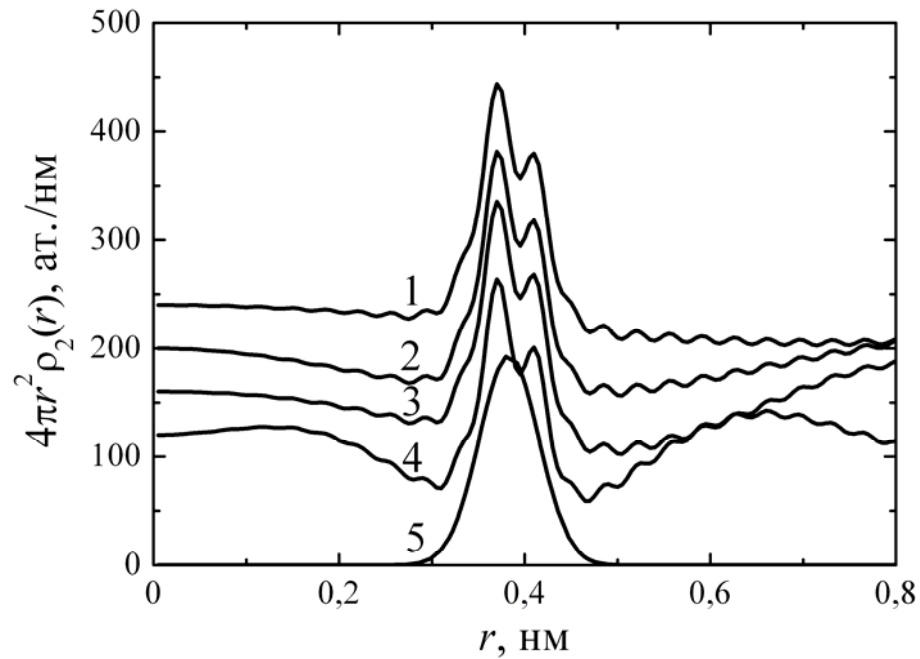


Рис. 4.16. Графіки функції  $4\pi r^2 \rho_2(r)$  для другої координаційної сфери аморфних плівок кремнію, отримані зі співвідношення (3.6) при  $s_{\max} = 180 \text{ нм}^{-1}$  і  $s_{\min} = 4 \text{ нм}^{-1}$  (1);  $s_{\min} = 8,2 \text{ нм}^{-1}$  (2);  $s_{\min} = 11 \text{ нм}^{-1}$  (3);  $s_{\min} = 16,5 \text{ нм}^{-1}$  (4) та для ідеального випадку  $s_{\min} = 0, s_{\max} \rightarrow \infty$  (5)

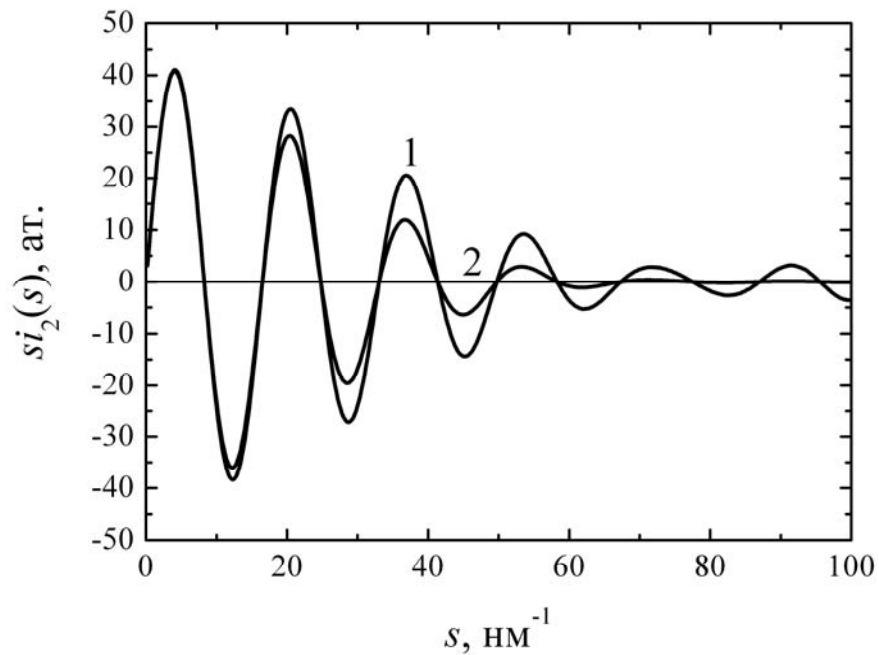


Рис. 4.17. Графіки функції  $si_2(s)$  до (1) та після (2) введення коректуючого множника  $\exp(-bs^2)$  із  $b=0,0004 \text{ нм}^2$ .

еквівалентна введенню в реальну атомну сітку додаткового штучного розупорядкування. Тому отримані скоректовані ФРРА знову ж таки не відповідають реальній структурі атомної сітки досліджуваного аморфного об'єкта.

Викладені вище результати свідчать, що сама процедура інтегрального перетворення Фур'є, яка використовується в експериментальному методі ФРРА, вносить в кінцеві результати неконтрольовано фальшиві вклади. Такі ефекти значно спотворюють функцію радіального розподілу атомної густини [98]. Тому знайдені по ній параметри БП можуть суттєво відрізнятися від характеристик структури реальної атомної сітки досліджуваного матеріалу. Це обумовлено тим, що: 1. Згладжуючий фактор вводиться в підінтегральний вираз перетворення Фур'є і тому отримувана ФРРА не є «чистою», оскільки знаходиться із математичної згортки інтерференційної функції та цього фактора. 2. Згладжуючий фактор суттєво змінює форму структурного фактора аморфної речовини, тому ФРРА отримується не із реальної експериментальної, а з деякої відкоректованої інтерференційної функції.

#### **4.4 Закономірності утворення загального структурного фактора аморфних речовин**

Загальний структурний фактор аморфних речовин формується шляхом сумування вкладів всіх реальних інтерференційних функцій, які утворюються у процесі дифракції електронів на зразку. Знаючи особливості протікання такого процесу, можна спробувати знайти його певні закономірності, які дозволили б безпосередньо з експериментального структурного фактора визначати кількісні параметри БП неупорядкованих атомних сіток. З цією метою ми досліджували поведінку параметрів модельного структурного фактора аморфних плівок кремнію при почерговому додаванні до нього інтерференційних функцій окремих координаційних сфер. У таких дослідженнях ми за основу брали структурний фактор першої координаційної сфери. Потім до неї додавали



інтерференційну функцію другої координаційної сфери і визначали всі ті ж параметри, що і в підрозділі 4.2 (рис. 4.9). Наступним кроком було додавання до отриманого структурного фактора двох координаційних сфер інтерференційної функції третьої координаційної сфери з визначенням всього набору параметрів новоутвореного структурного фактора. В послідуячому такі етапи повторювалися з додаванням інтерференційних функцій наступних координаційних сфер. Одержані на кожному етапі досліджень структурні фактори аморфних плівок кремнію наведені на рис. 4.18, а узагальнені результати аналізу їх параметрів зведені в додатку Е.

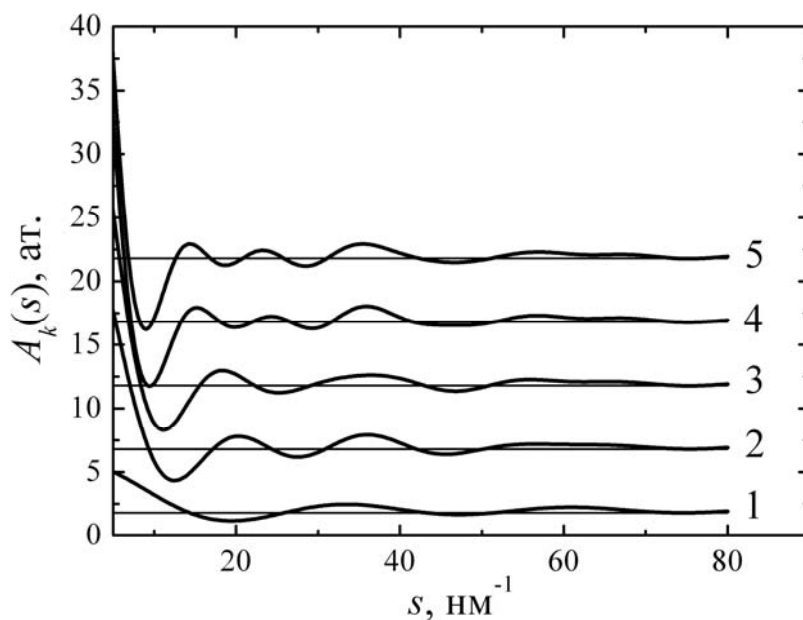


Рис. 4.18. Узагальнені структурні фактори  $A_k(s)$  для суми перших  $k$  координаційних сфер аморфної плівки Si (кількість врахованих координат-ційних сфер  $k$ , починаючи з першої, вказані над відповідними графіками)

Порівнюючи дані рис. 4.8 та 4.18, прослідкуємо характер змін структурного фактора при послідовному додаванні до нього все нових координаційних сфер. Відповідно до кривих 1 – 3 рис. 4.18, інтерференційна функція другої координаційної сфери є домінуючою при формуванні структурного фактора аморфних плівок кремнію в області БП, обмеженого трьома сферами. При цьому інтерференційна функція першої координаційної сфери вносить в цей структурний фактор лише незначні низькочастотні зміни. Інтерференційна ж функція третьої координаційної сфери трохи зміщує та розширює основні максимуми структурного фактора. Така домінуюча роль

другої координаційної сфери є зрозумілою, оскільки її координаційне число (табл.4.1) найбільше із всіх трьох врахованих сфер. Відповідно і вклад цієї сфери у загальний структурний фактор буде максимальний. З цієї ж причини суттєво змінюється вид структурного фактора при додаванні інтерференційної функції четвертої координаційної сфери ( $Z_4 = 20$ ), а вклад в нього інтерференційної функції п'ятої координаційної сфери ( $Z_5 = 8$ ) мало помітний.

Актуальним є порівняння положення нулів, максимумів та мінімумів структурних факторів аморфних плівок кремнію, які містять вклади інтерференційних функцій різних координаційних сфер. Аналіз всієї сукупності значень цих параметрів (додаток Е) свідчить про відсутність будь-яких строгих закономірностей в їх поведінці при додаванні до загального структурного фактора різних нових координаційних сфер. Можна лише відмітити тенденцію різкого зменшення всіх цих величин при переході від структурного фактора однієї першої координаційної сфери до структурного фактора із двох координаційних сфер (рис. 4.18, додаток Е). Додавання ж послідовних координаційних сфер дуже мало змінює дані параметри.

Нами була також перевірена можливість виконання рівностей 4.13 – 4.17, які реалізуються в поведінці параметрів інтерференційних функцій різних координаційних сфер, для відповідних структурних факторів  $A_k(s)$  аморфних плівок кремнію. В таких дослідженнях параметр  $R_k$  позначає радіус останньої із додатних до загального структурного фактора координаційної сфери. Результати досліджень наведені на рис. 4.19 – 4.21.

Як видно із наведених рисунків, у положеннях нулів, максимумів, мінімумів та в ширинах піків структурних факторів відсутні певні закономірності поведінки при зміні властивостей структури атомної сітки, зокрема при зміні радіусів координаційних сфер, які входять у структурний фактор. Незначна тенденція до появи деяких кореляцій у поведінці вказаних параметрів спостерігається лише для першого піку структурних факторів (криві 1 та 2 на рис. 4.19 – 4.20). Але як показано в підрозділі 4.1 цей пік зумовлений не будовою атомної сітки в області БП, а величиною радіуса кореляційного упорядкування в

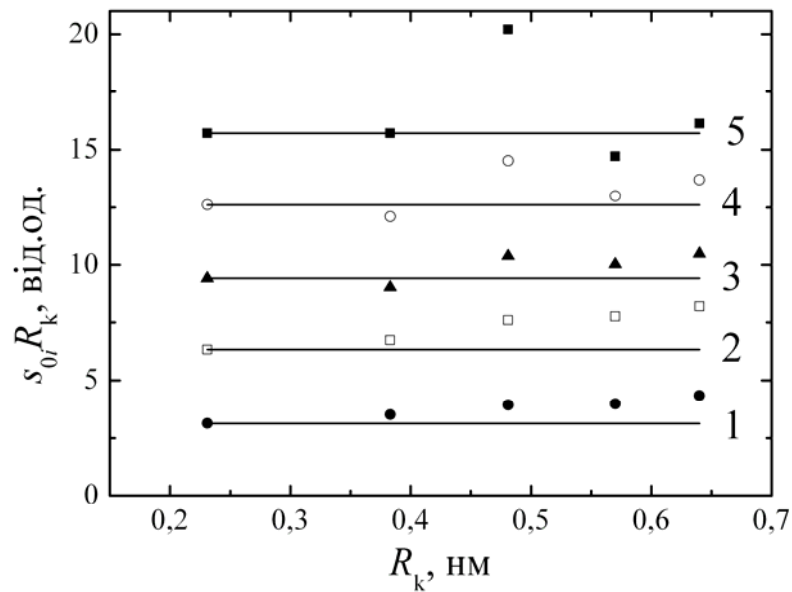


Рис. 4.19. Залежності добутків  $s_{01} \cdot R_k$  (1);  $s_{02} \cdot R_k$  (2);  $s_{03} \cdot R_k$  (3);  $s_{04} \cdot R_k$  (4);  $s_{05} \cdot R_k$  (5) від радіуса  $R_k$  останньої доданої до структурного фактора інтерференційної функції. Прямі лінії відповідають співвідношенням (4.13) для окремих інтерференційних функцій

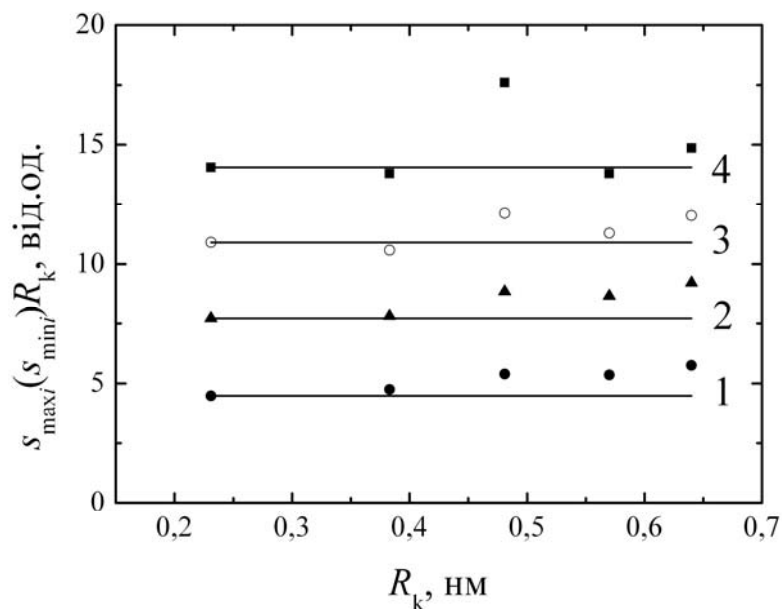


Рис. 4.20. Залежності добутків  $s_{\max 1} \cdot R_k$  (2);  $s_{\max 2} \cdot R_k$  (4);  $s_{\min 1} \cdot R_k$  (1);  $s_{\min 2} \cdot R_k$  (3) від радіуса  $R_k$  останньої доданої до структурного фактора інтерференційної функції. Прямі лінії відповідають співвідношенням (4.14 та 4.15) для окремих інтерференційних функцій

даній сітці. В наших дослідженнях радіус кореляційного впорядкування для відповідного структурного фактора був рівним радіусу координаційної сфери останньої із доданих інтерференційних функцій  $R_k$ . Зрозуміло, що при переході від одного структурного фактора до наступного радіус кореляційного впорядкування атомної сітки зростає таким же чином, як і величина  $R_k$ . Відповідно криві 1 та 2 на рис. 4.19 – 4.20 відображають закономірні зміни параметрів першого піку структурного фактора, зумовлені змінами радіуса кореляційного упорядкування атомної сітки для різних структурних факторів. Параметри ж інших піків, які пов'язані безпосередньо зі структурою атомної сітки, змінюються випадково, відповідно до стохастичного характеру утворення структурного фактора із набору різних інтерференційних функцій.

На рис. 4.22 наведені залежності інтенсивності піків та впадин структурного фактора від сумарної кількості атомів  $N_k$ , які входять у перші  $k$  координаційних сфер, інтерференційні функції котрих містяться у структурному факторі. Залежності цих же параметрів від радіуса останньої із координаційних сфер  $R_k$ , інтерференційні функції яких входять у структурний фактор, наведені на рис. 4.23. Дані цих рисунків свідчать про відсутність строгих закономірностей у поведінці й інтенсивностей максимумів та мінімумів структурного фактора при додаванні до нього все нових інтерференційних функцій. Виняток знову складає лише перший мінімум, величина якого  $I_{\min 1}$  закономірно зменшується з ростом як параметра  $N_k$ , так і параметра  $R_k$ . Але характер зменшення  $I_{\min 1}$  для структурних факторів (рис. 4.22 – 4.23) зовсім інша, в порівнянні з поведінкою  $I_{\min 1}$  для інтерференційних функцій (рис. 4.10). У першому випадку функціональні залежності  $I_{\min 1} = f(N_k)$  та  $I_{\min 1} = f(R_k)$  добре інтерполуються квадратичними залежностями, тоді як у другому випадку залежність  $I_{\min 1} = f(Z_k)$  строго лінійна. Причини таких відмінностей ті ж самі, що і проаналізовані вище для залежностей, наведених на рис. 4.19 – 4.20. Таким чином, параметри структурного фактора, які задають положення та інтенсивності тих його максимумів та мінімумів, котрі пов'язані безпосередньо зі структурою атомної сітки, змінюються випадково, відповідно до стохастичного характеру утворення

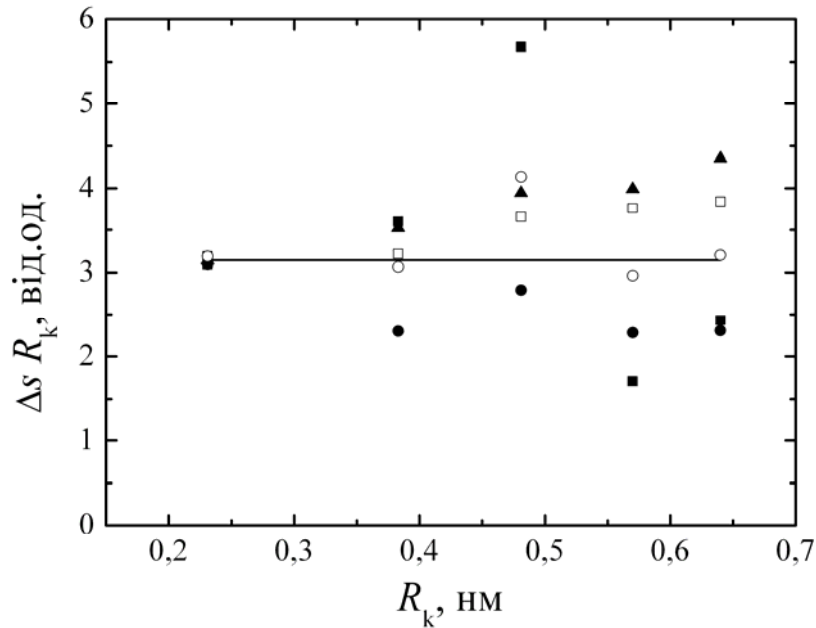


Рис. 4.21. Залежності добутків  $\Delta s_0 \cdot R_k$  ( $\blacktriangle$ );  $\Delta s_{\max 1} \cdot R_k$  ( $\bullet$ );  $\Delta s_{\max 2} \cdot R_k$  ( $\blacksquare$ );  $\Delta s_{\min 1} \cdot R_k$  ( $\square$ );  $\Delta s_{\min 2} \cdot R_k$  ( $\circ$ ) від радіуса  $R_k$  останньої доданої до структурного фактора інтерференційної функції. Пряма лінія відповідає співвідношенням (4.16 та 4.17) для окремих інтерференційних функцій

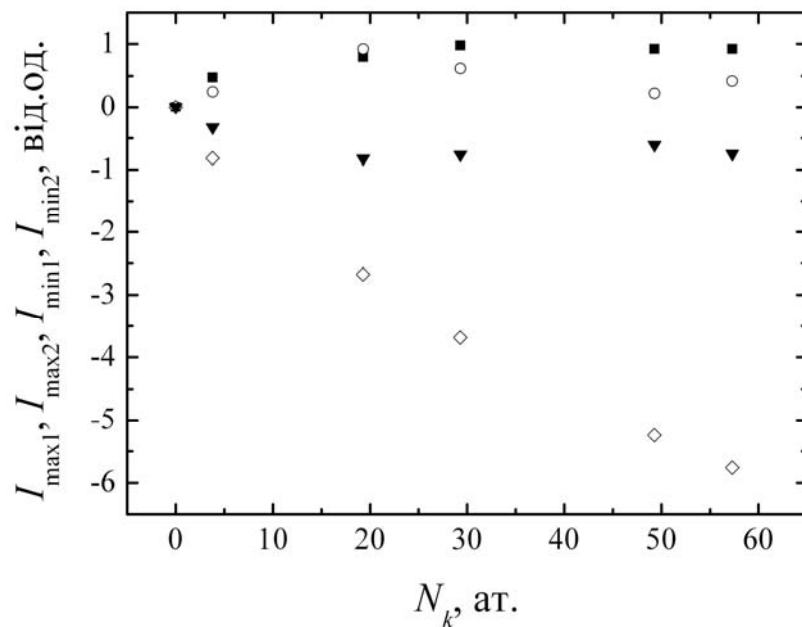


Рис. 4.22. Залежності інтенсивностей  $I_{\max 1}$  ( $\blacksquare$ ),  $I_{\max 2}$  ( $\circ$ ),  $I_{\min 1}$  ( $\diamond$ ) та  $I_{\min 2}$  ( $\blacktriangledown$ ) від кількості атомів  $N_k$  для структурних факторів із різною кількістю перших  $k$  інтерференційних функцій

структурного фактора із набору різних інтерференційних функцій.

Ситуація кардинально змінюється у випадку тангенса кута нахилу структурного фактора в точках його проходження через нуль. Величини  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  та  $\alpha_5$  у цьому випадку закономірно ростуть при збільшенні як параметра  $N_k$  (рис. 4.24), так і параметра  $R_k$  (рис. 4.25). Така поведінка похідних цілком аналогічна випадку окремих інтерференційних функції (рис. 4.13). При цьому для обох цих характеристик спостерігається зростання величин похідних  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  та  $\alpha_5$  при збільшенні таких параметрів БП атомної сітки аморфних плівок кремнію, як  $N_k$ ,  $R_k$ ,  $Z_k$ . Таке зростання в обох випадках добре описується інтерполяційним поліномом першої або другої степені. Але звертає на себе увагу той факт, що для структурних факторів квадратичне інтерполяційне наближення досить точно описує отримані функціональні залежності від  $R_k$ . Поведінка ж похідних  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  та  $\alpha_5$  інтерференційних функцій при зміні сумарного числа атомів  $N_k$  значно гірше інтерполюється поліномами як першої так і другої степені. Більше того, серед усіх досліджених нами параметрів інтерференційних функцій саме ці величини проявляють найменшу узгодженість у своїй поведінці при зміні властивостей окремих координаційних сфер атомної сітки аморфних плівок кремнію (див. рис. 4.10 – 4.13). Для структурних же факторів спостерігається протилежна ситуація: похідні  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  та  $\alpha_5$  є єдиними параметрами, зміна яких при зростанні кількості координаційних сфер строго описується простими функціональними залежностями (див. рис. 4.19 – 4.25).

Проведені дослідження показують, що кожна координаційна сфера реальної атомної сітки неоднозначно проявляється в загальному структурному факторі аморфних речовин. При цьому поведінка більшості параметрів структурного фактора із зміною в його складі кількості інтерференційних функцій має випадковий характер. Це не дозволяє використовувати структурний фактор аморфних речовин для прямого безпосереднього вивчення структури атомної сітки. Виняток складають лише значення похідних у точках проходження структурного фактора через нуль. Виявлені чіткі закономірності в їх поведінці дозволяють зробити припущення, що з їх допомогою можна

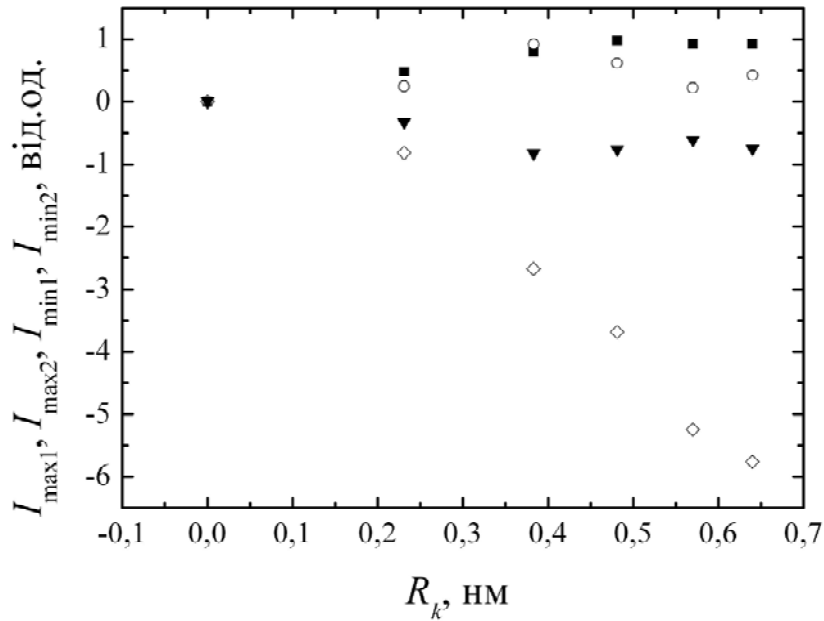


Рис. 4.23. Залежності інтенсивностей  $I_{\max 1}$  (■),  $I_{\max 2}$  (○),  $I_{\min 1}$  (◇) та  $I_{\min 2}$  (▼) від радіуса останньої із координаційних сфер  $R_k$ , інтерференційні функції яких входять у структурний фактор

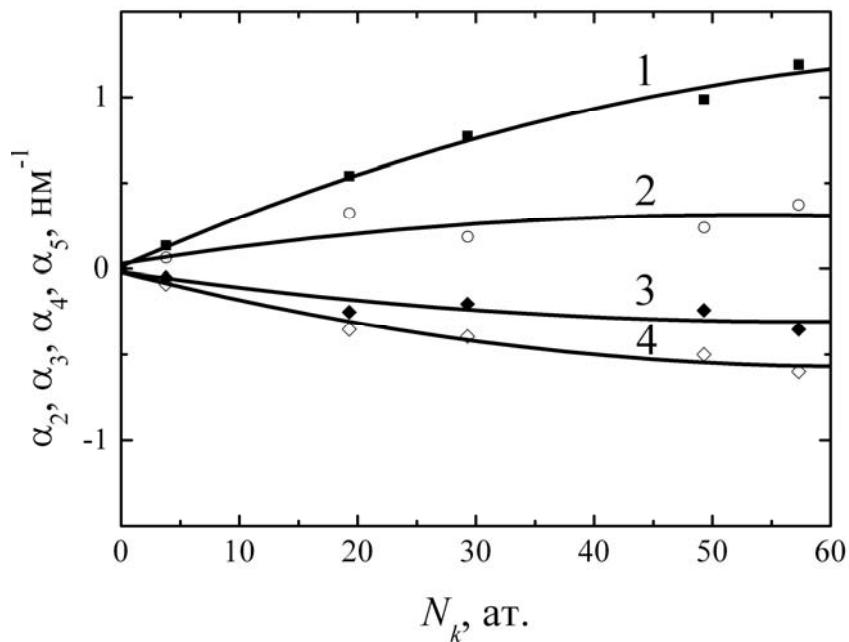


Рис. 4.24. Залежності похідних  $\alpha_2$  (1),  $\alpha_3$  (4),  $\alpha_4$  (2) та  $\alpha_5$  (3) від кількості атомів  $N_k$  для структурних факторів із різної кількості перших  $k$  інтерференційних функцій. Лінії відповідають квадратичній інтерполяції

проводити оцінку величини областей кореляційного упорядкування атомної сітки через параметри  $N_k$  та  $R_k$ . Але остаточне вирішення цієї задачі вимагає проведення додаткових спеціальних досліджень, зокрема на інших аморфних матеріалах, що виходить за рамки даної роботи.

Отримані результати показують, що стохастичний характер накладання між собою різночастотних осциляцій інтерференційних функцій окремих

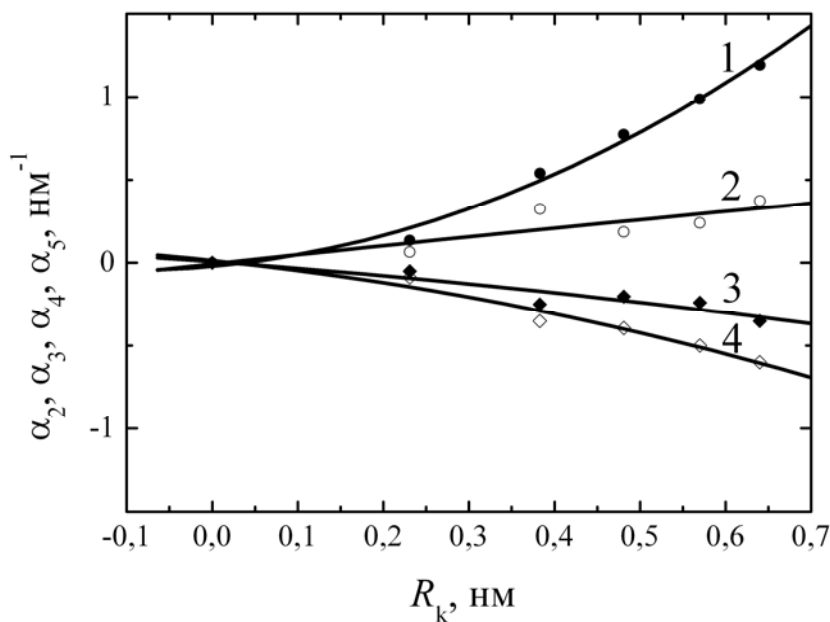


Рис. 4.25. Залежності похідних  $\alpha_2$  (1),  $\alpha_3$  (4),  $\alpha_4$  (2) та  $\alpha_5$  (3) від радіуса останньої із координаційних сфер  $R_k$ , інтерференційні функції яких входять у структурний фактор аморфних плівок кремнію

координаційних сфер усуває строгі фізико-математичні залежності параметрів структурного фактора аморфних речовин від характеристик БП і ПП їх атомних сіток. Тому для визначення останніх слід шукати нові методи вилучення структурної інформації із загальної інтерференційної функції аморфних речовин. При цьому такі методи не повинні містити в собі операцію інтегрального перетворення Фур'є, оскільки з виконанням саме такої математичної обробки пов'язані основні недоліки методу ФРРА в електроннографії. Слід відмітити, що в останній час від перетворення Фур'є, враховуючи його недоліки, відмовляються і при розв'язанні багатьох інших сучасних задач: аналіз сигналів [99, 100], обробка зображень [101], фільтрація інформації від шумів [102] тощо. Як альтернативою фур'є-перетворення тут використовують методи вейвлет-аналізу [103], позбавленого основних недоліків безкінечних перетворень. Вивчення ж



можливостей вейвлет-аналізу для розв'язку задач структурного аналізу аморфних речовин вимагає проведення цілеспрямованих досліджень.

Іншим напрямком вирішення проблеми вилучення достовірної інформації із обмеженого набору експериментальних даних є метод максимізації ентропії [104]. В окремих роботах показано можливість його використання і для розрахунків ФРРА безпосередньо із рентгенограм аморфних речовин [105]. При цьому застосовуються ітераційні методи наближення розв'язку до експериментальних даних по шляху максимізації ентропії інформації, яка міститься в дифрактограмі. Однак застосування даного методу вимагає вирішення проблеми однозначності отриманого розв'язку [106, 107]. Відзначається також можливість заміни ітераційного алгоритму прямим розв'язком системи інтегрально-диференціальних рівнянь, які зв'язують дискретно задану дифрактограму та ФРРА аморфної речовини. В цілому ж, як слідує із аналізу літературних даних [108, 109], застосування відмічених методів в електроннографії аморфних речовин вимагає проведення цілеспрямованих досліджень.

Для перевірки можливостей методу максимізації ентропії в аналізі ФРРА аморфних речовин ми провели порівняльні розрахунки ФРРА аморфних плівок германію в різних умовах. В якості вихідних даних були використані експериментальні електроннограми та інтерференційні функції, отримані з допомогою сектора, який обертається [110]. За своєю формою та параметрами ці дані дуже близькі до інтерференційної функції, приведеної на рис.3.1. Розрахунки були виконані для трьох варіантів. Перший варіант відповідав перетворенню Фур'є інтерференційної функції, заданої в межах реєстрації звичайного електроннографічного експерименту від 0 до  $90 \text{ nm}^{-1}$ . Цей діапазон хвильових векторів охоплює чотири перші основні піки дифрактограм аморфних плівок германію (рис.3.1). У другому варіанті розрахунки ФРРА проведені в такому ж діапазоні  $s$  методом максимізації ентропії з використанням спеціалізованої програми [111]. Третій варіант розрахунків виконаний традиційним фур'є-перетворенням, але в розширеному діапазоні хвильових

векторів від 0 до  $170 \text{ nm}^{-1}$ . У цей діапазон попадають вже сім повних осциляцій експериментальної інтерференційної функції (рис.3.1). Відмітимо, що розрахунки методом перетворення Фур'є проводилися без використання згладжуючого фактора.

Отримані нами результати наведені на рисунку 4.26. Їхній аналіз дозволяє зробити такі важливі висновки: а) використання методу максимуму ентропії при

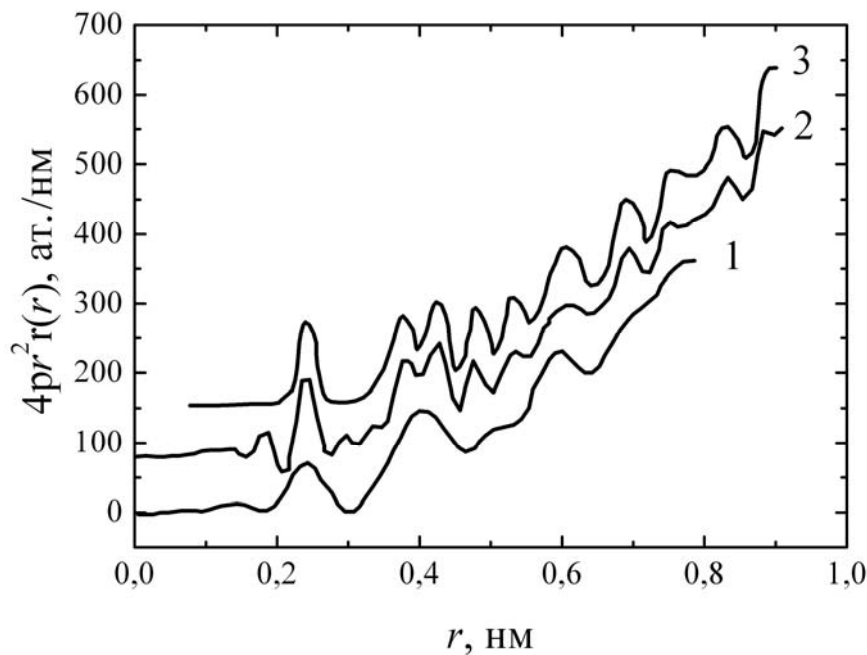


Рис. 4.26. ФРРА аморфних плівок германію, розраховані різними методами: перетворенням Фур'є в обмеженому діапазоні  $s$  (1), перетворенням Фур'є в широкому діапазоні  $s$  (2), методом максимуму ентропії (3)

$s_2 = 90 \text{ nm}^{-1}$  дає змогу виявити на ФРРА всі піки, які отримуються при традиційному перетворенні Фур'є з  $s_2 = 170 \text{ nm}^{-1}$ ; б) метод максимуму ентропії усуває фальшиві піки на ФРРА, тоді як в методі фур'є-перетворення дані піки проявляються досить сильно; в) метод максимуму ентропії при  $s_2 = 90 \text{ nm}^{-1}$  суттєво покращує розділення піків ФРРА, в порівнянні з фур'є-перетворенням навіть при  $s_2 = 170 \text{ nm}^{-1}$ ; г) для усунення фальшивих піків на ФРРА в підінтегральний вираз перетворення Фур'є з  $s_2 = 170 \text{ nm}^{-1}$  слід вводити згладжувальний множник з великим підгоночним параметром  $b = 0,001 \text{ nm}^2$ ; д) введення згладжуючого множника розмиває піки ФРРА, наближаючи її до виду, характерного для розподілу, отриманого з верхньою межею інтегрування  $s_2 = 90 \text{ nm}^{-1}$ .

Результати, якісно і кількісно близькі до наших, отримані і в роботі [105] при розрахунках методом ентропії ФРРА металічних стекол різних хімічних складів. Це підтверджує достовірність отриманих нами закономірностей і свідчить про перспективність розробки та використання для аналізу структури БП аморфних матеріалів альтернативних до перетворення Фур'є методів.

#### **Висновки до розділу 4**

Наведені в розділі результати досліджень викладені в наших роботах [86, 112-114]. На основі їх узагальненого аналізу можна констатувати таке:

1. У методі ФРРА для аналізу структури атомних сіток неупорядкованих матеріалів доцільно використовувати не формальну різницеву функцію  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ , а чітко визначену фізично функцію радіального розподілу атомів  $4\pi r^2\rho(r)$ . Вперше математично обґрунтовано методу прямого використання даної функції у структурному аналізі аморфних речовин.

2. Інтегральне перетворення Фур'є інтерференційних функцій з обмеженими межами інтегрування призводить до суттєвих неконтрольованих спотворень ФРРА у вигляді високочастотних та низькочастотних осциляцій “хвиль обриву”. Існуючі методи зменшення даних ефектів є некоректними, оскільки вносять в ФРРА додаткові риси і, відповідно, погіршують точність та достовірність експериментальних даних структури БП та ПП аморфних речовин.

3. Формування загального структурного фактора аморфної речовини, що відповідає процедурі сумування інтерференційних функцій окремих координаційних сфер є імовірнісним процесом накладання “різночастотних” осциляцій інтенсивності дифрагованого електронного пучка. Стохастичний характер даного процесу усуває строгі закономірності в залежностях параметрів загального структурного фактора від характеристик БП атомних сіток аморфних речовин. Це робить неможливим однозначне визначення таких характеристик із експериментального структурного фактора загальноприйнятими методами.

4. Показано, що строгі методи експериментального визначення

характеристик топологічного ближнього та проміжного порядку атомних сіток аморфних речовин мають базуватися на фізичних принципах, які дозволяють визначати дані структурні параметри безпосередньо із експериментальної інтенсивності розсіювання електронів без застосування інтегрального фур'є-перетворення. Одним із таких методів є метод “максимальної ентропії”, який інтенсивно розробляється на сьогодні багатьма дослідниками і перспективність якого для аналізу ФРРА показана на прикладі плівок селену.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше вияснені фізичні, методологічні, методичні та математичні причини прояву недоліків методу ФРРА в електроннографії. Запропоновано замінити процедуру інтегрального фур'є-перетворення при розрахунках параметрів БП аморфних речовин прямим аналізом інтерференційних функцій Дебая різних дискретних пар атомів неупорядкованої сітки. Вперше показано, що основна інформація про структуру атомної сітки аморфних речовин міститься вже в першому максимумі інтерференційних функцій, який формується рефлексами першого порядку дифракції електронів на атомних парах. Обґрунтовано можливість вилучення достовірної інформації про атомну структуру аморфних речовин із інтерференційних функцій, визначених експериментально у вузькому діапазоні хвильових векторів розсіювання електронів від 5 до 100  $\text{nm}^{-1}$ .

2. Вивчені та узагальнені закономірності формування та властивості структурного фактора і інтерференційних функцій Дебая аморфних речовин:

- атомні пари з різною орієнтацією у просторі відносно зондуючого пучка дають суттєво нерівномірний вклад в інтерференційну функцію Дебая;
- основну структурну інформацію в інтерференційну функцію дають атомні пари, які орієнтовані до зондуючого пучка під кутом  $40^\circ - 90^\circ$ ;
- положення нулів, максимумів, мінімумів та ширина піків структурного фактора визначаються тільки радіусами відповідних координаційних сфер;
- ступінь топологічного розупорядкування атомної сітки не впливає на ширину піків інтерференційних функцій;
- зростанню інтенсивності осциляцій структурного фактора відповідає збільшення координаційних чисел та зменшення дисперсій розподілу міжатомних відстаней в атомній сітці;
- отримані залежності параметрів структурного фактора від характеристик структури реальних неупорядкованих атомних сіток добре узгоджуються зі

структурним фактором ідеальної атомної сітки в моделі Дебая;

- достовірні з точністю до 3 - 5 % ФРРА отримуються лише при фур'є-перетворенні інтерференційних функцій аморфних речовин, у яких дисперсії розподілу міжатомних відстаней у координаційних сферах перевищують  $0,001 \text{ nm}^2$ . При цьому інтегральне перетворення Фур'є має виконуватись без введення згладжуючих факторів та з межами інтегрування  $s_{\min} \approx 0$  і  $s_{\max} > 300 \text{ nm}^{-1}$ , що недосяжно існуючими електронграфічними методами.

3. Вперше встановлено, що в електронграфії тонких плівок та наноматеріалів проявляється суттєве “нульове” розсіювання, яким, на відміну від рентгенографії, не можна нехтувати. Отримано математичне співвідношення, яке описує інтенсивність нульового розсіювання електронів на однорідних тонких плівках. Показано, що величина та характер розподілу нульового розсіювання тонких плівок і наносистем визначаються хімічним складом, розмірами, геометричною формою та орієнтацією відносно зондуємого електронного пучка нанорозмірних структурних елементів.

4. Виявлені строгі фізико-математичні закономірності зміни параметрів інтерференційних функцій окремих координаційних сфер неупорядкованої атомної сітки в залежності від властивостей даних сфер. Показано, що експериментальне формування загального структурного фактора аморфних речовин відповідає математичній процедурі сумування інтерференційних функцій окремих координаційних сфер. Стохастичний характер накладання різночастотних осциляцій інтерференційних функцій таких сфер усуває строгі прості закономірності в залежностях параметрів структурного фактора від характеристик топологічного БП атомних сіток аморфних речовин. Для достовірного розрахунку даних характеристик з експериментальних електронграм та особливо нанодифрактограм, зареєстрованих у обмеженому діапазоні  $s = 5 - 100 \text{ nm}^{-1}$ , слід застосовувати методи вейвлет-аналізу, максимуму ентропії або прямого розв'язку системи інтегрально-диференціальних рівнянь.

**Структурна частина загальної інтерференційної картини розсіювання  
електронів на парі атомів**

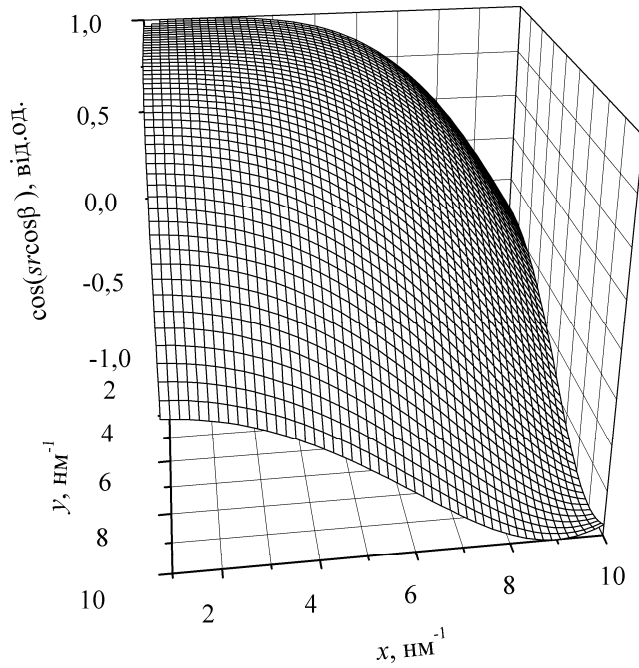
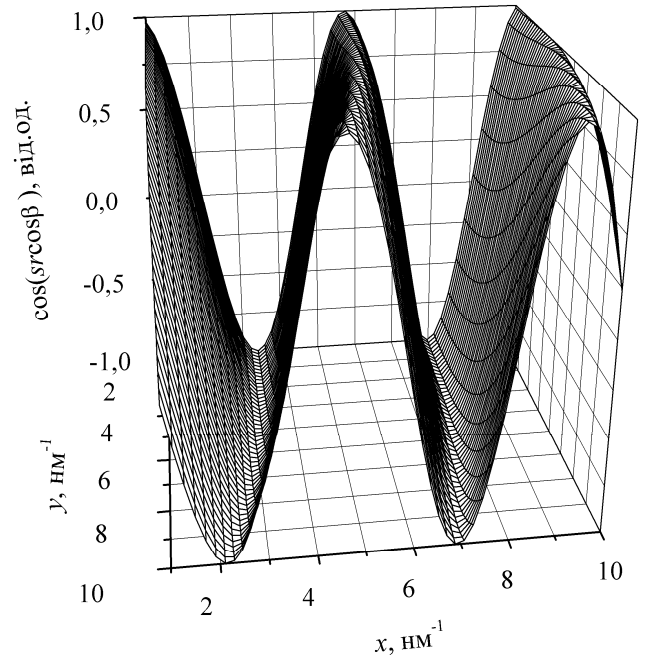
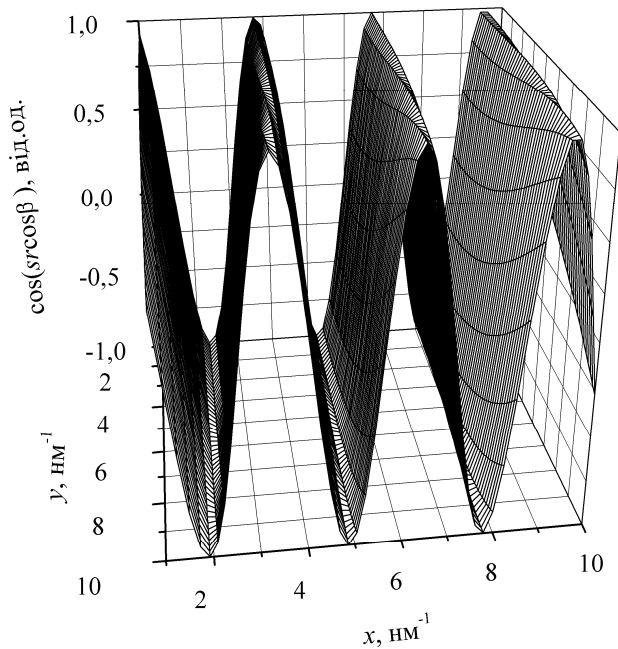
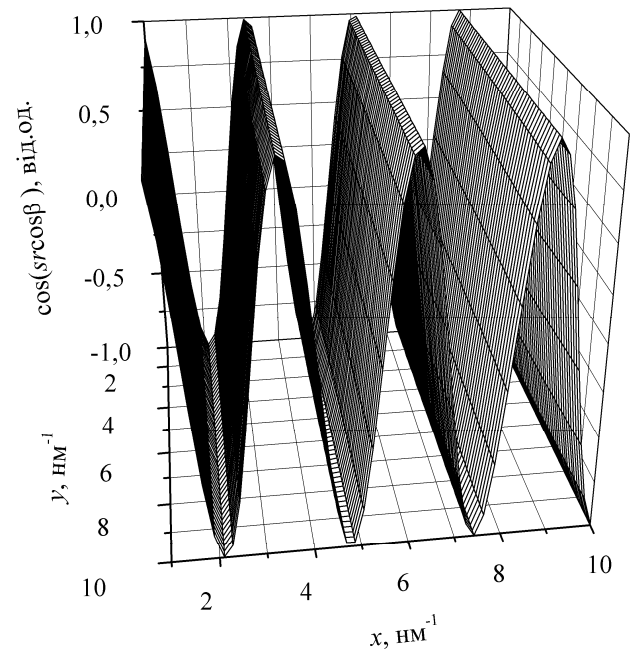
а)  $\alpha = 0^\circ$ б)  $\alpha = 30^\circ$ в)  $\alpha = 60^\circ$ г)  $\alpha = 90^\circ$ 

Рис. А.1. Ідеалізована пара із міжатомною відстанню 0,2 нм без врахування атомних електронних амплітуд

### Трьохвимірні просторові профілі розсіювання електронів для різних пар атомів

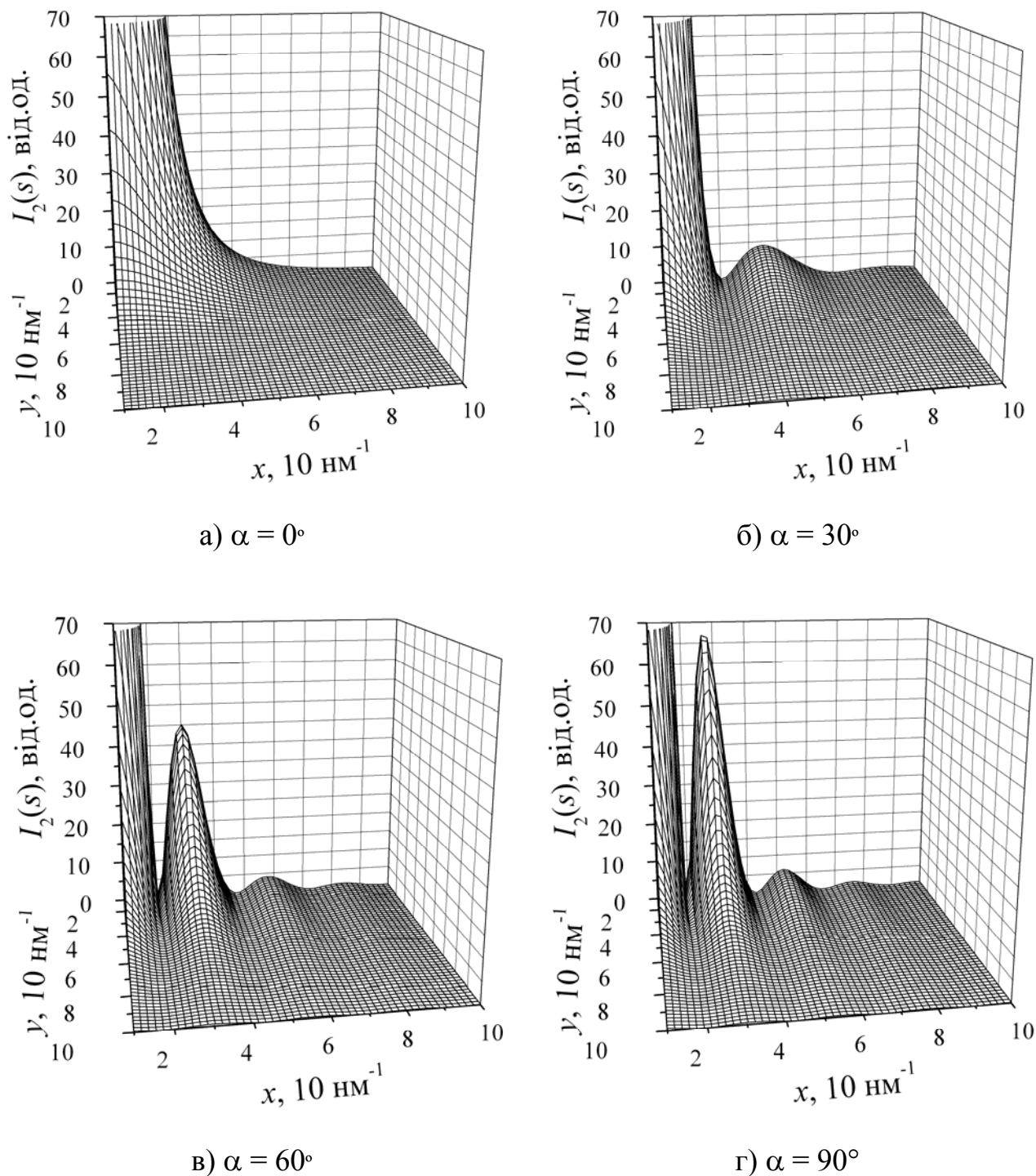


Рис. А.1. Пара атомів Ge із  $r = 0,25$  нм, розміщених під різним кутом  $\alpha$  до зондуючого пучка ( $\lambda = 0,01$  нм)



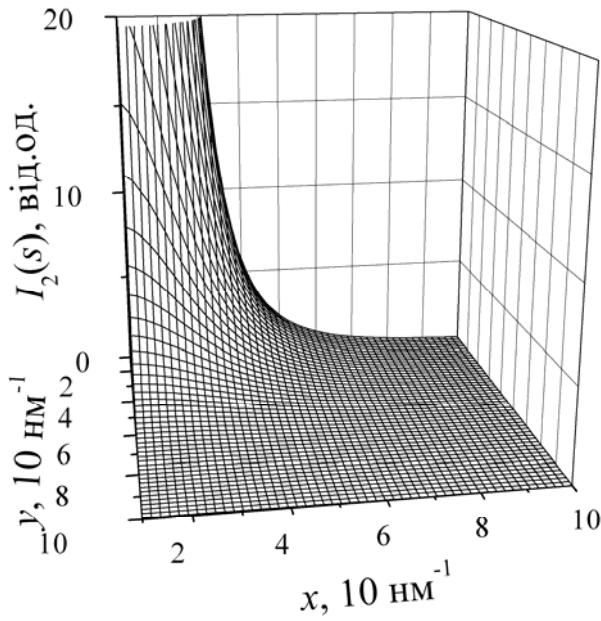
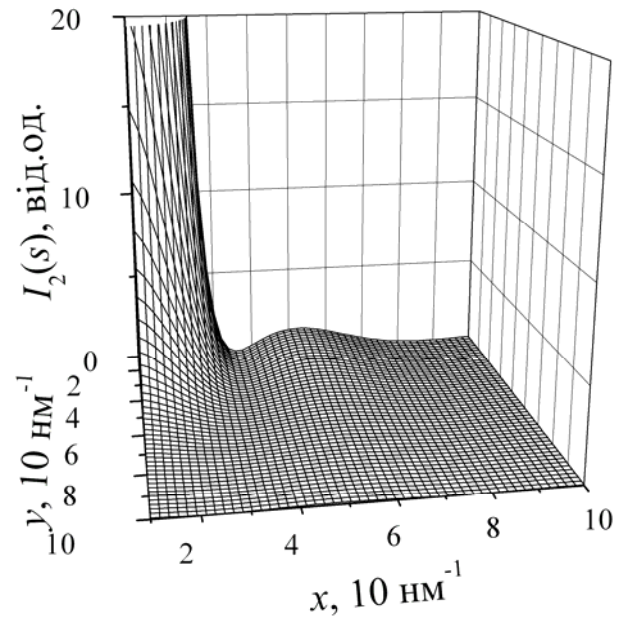
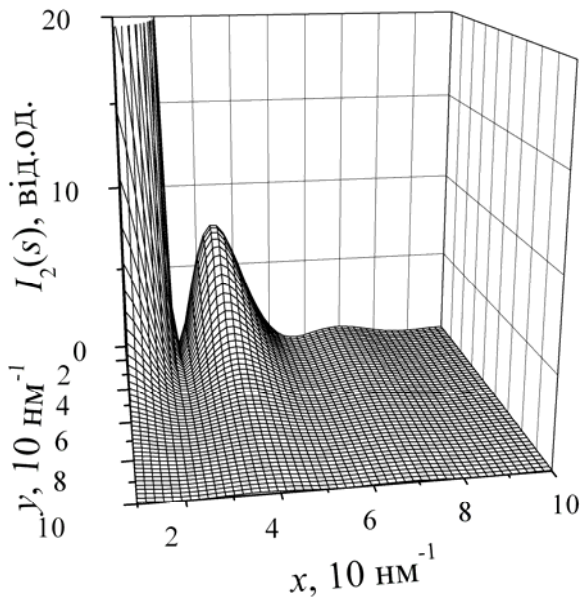
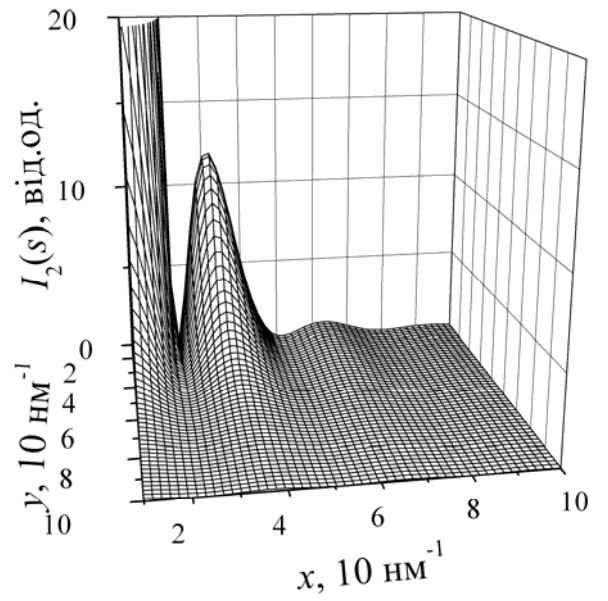
а)  $\alpha = 0^\circ$ б)  $\alpha = 30^\circ$ в)  $\alpha = 60^\circ$ г)  $\alpha = 90^\circ$ 

Рис. Б.2. Пара атомів S із  $r = 0,2 \text{ нм}$ , розміщених під різним кутом  $\alpha$  до зондуєчого пучка ( $\lambda = 0,01 \text{ нм}$ )

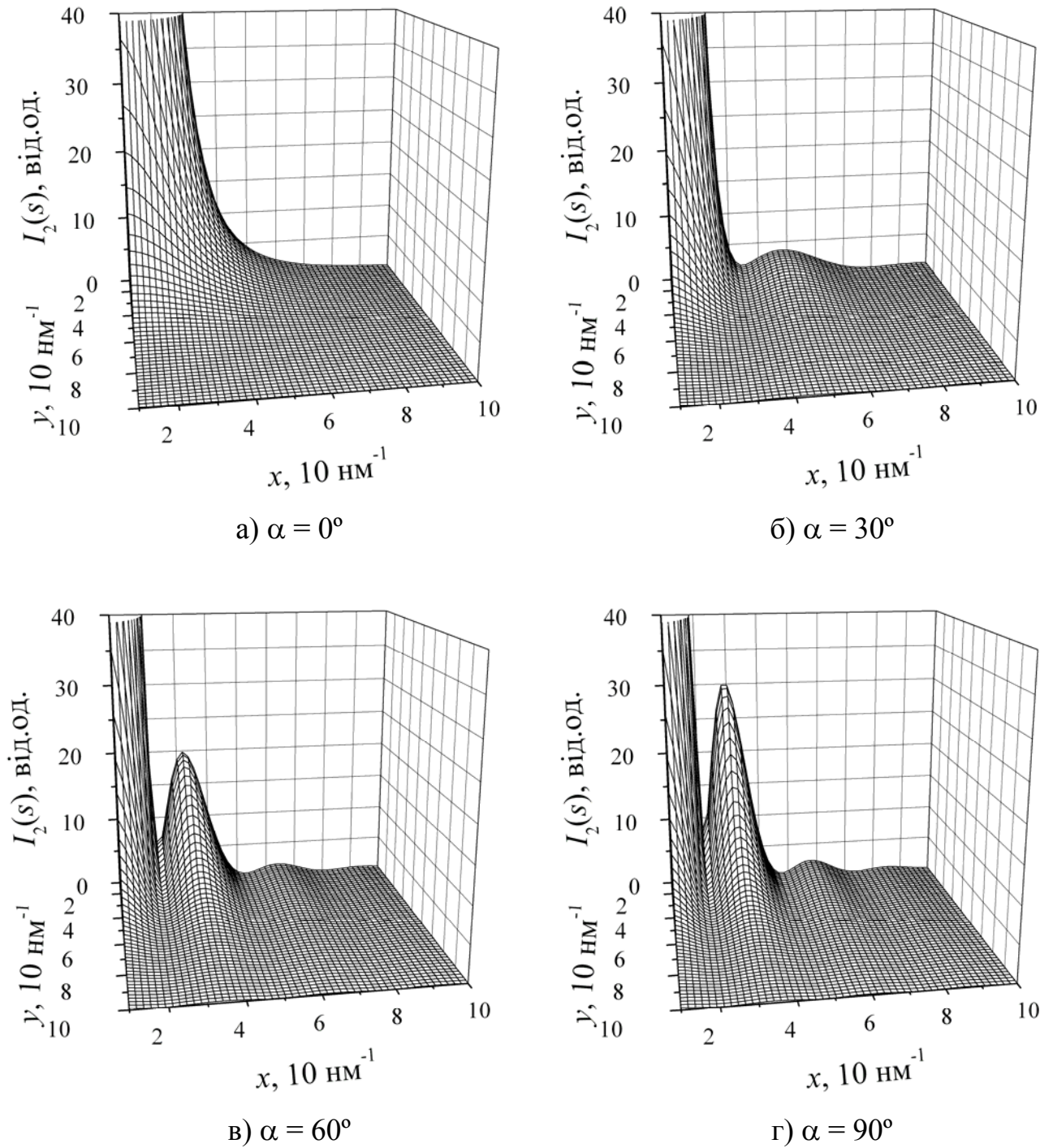


Рис. Б.3. Атомна пара Ge - S із міжатомною відстанню  $r = 0,22 \text{ nm}$ , розміщених під різним кутом  $\alpha$  до зондуєчого пучка ( $\lambda = 0,01 \text{ nm}$ )

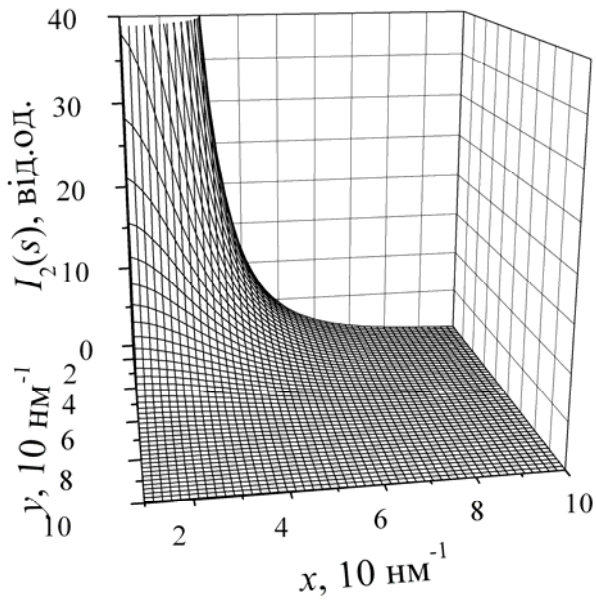
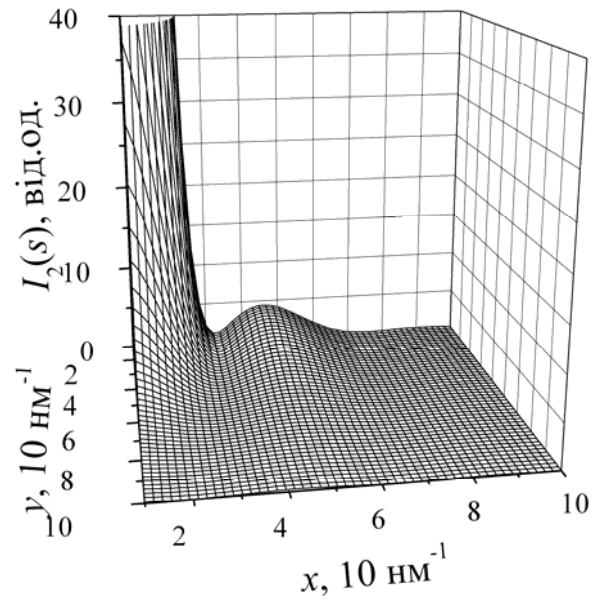
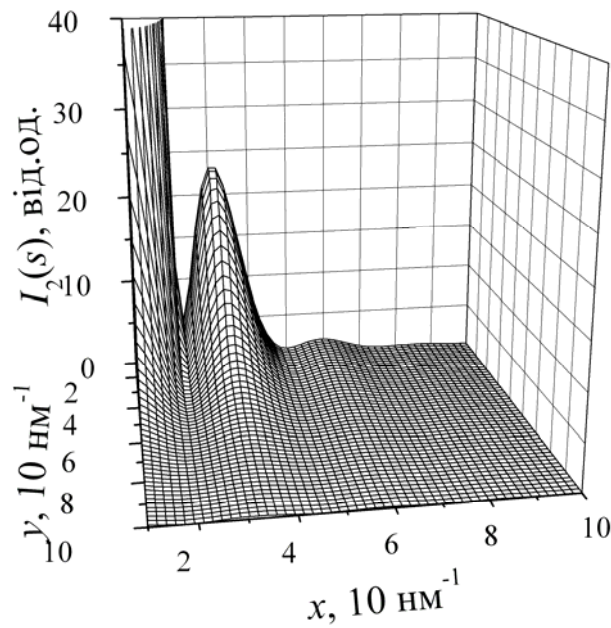
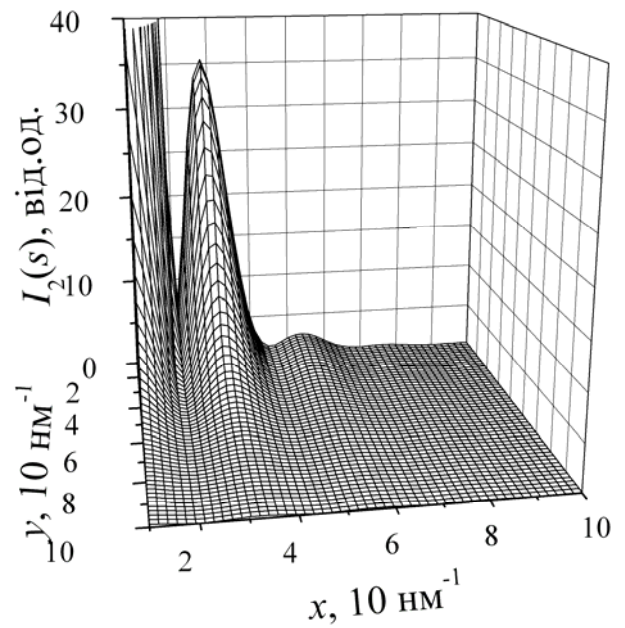
а)  $\alpha = 0^\circ$ б)  $\alpha = 30^\circ$ в)  $\alpha = 60^\circ$ г)  $\alpha = 90^\circ$ 

Рис. Б.4. Система із трьох різних пар атомів Ge - Ge, Ge - S, S - S, розміщених під різним кутом  $\alpha$  до зондуєчого пучка ( $\lambda = 0,01 \text{ nm}$ )

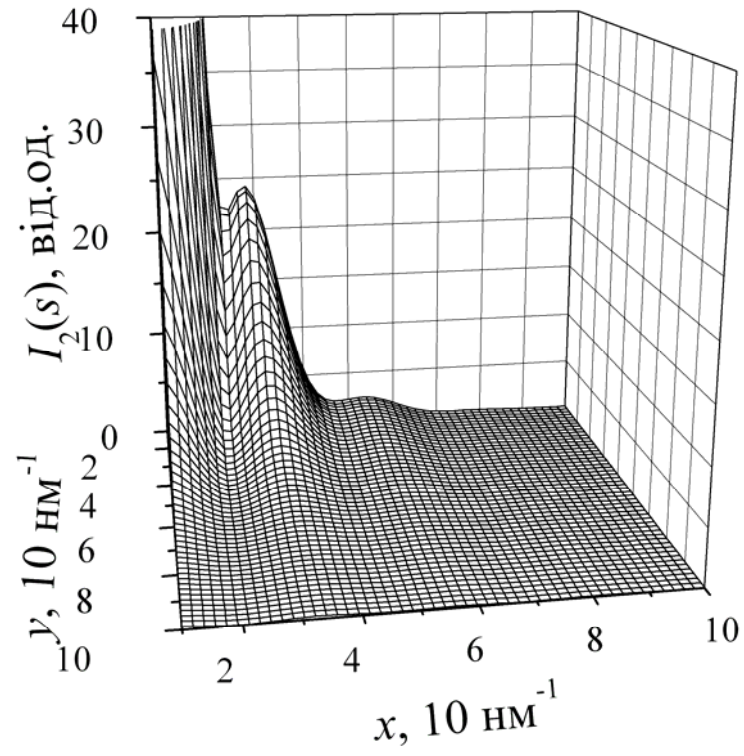


Рис. Б.5. Система із трьох різних пар атомів Ge - Ge, Ge - S, S - S, рівномірно орієнтованих у просторі відносно зондуєчого пучка

**Експериментальні дисперсії розподілу міжатомних відстаней у першій та другій координаційних сферах аморфних речовин**

Речовина	$\sigma^2_1, \text{нм}^2$	$\sigma^2_2, \text{нм}^2$
Органічні сполуки		
Поліетилен	0,0009	0,01
Гель	0,0025	0,0016
Пластик	0,0064	0,01
Елементарні речовини		
Ge	0,0009	0,0036
C	0,0016	0,0036
Ga	0,0009	0,0016
Bi	0,0025	0,01
Халькогенідні сполуки		
GeTe	0,0016	0,0049
GeAsS	0,0025	0,0049
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,0009	0,0036
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0,0009	0,0049
As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,0009	0,0025
AsSI	0,0016	0,0016
Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0,0025	0,0064
Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,0009	0,0009
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0,0016	0,0036
In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,0025	0,01
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0,0025	0,0025
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,0016	0,0036

Речовина	$\sigma^2_1, \text{нм}^2$	$\sigma^2_2, \text{нм}^2$
Інші сполуки		
SiO <sub>2</sub>	0,0009	0,0016
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0004	0,0016
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0036	0,0064
BeF <sub>2</sub>	0,0009	0,0009
BN	0,0025	0,0049

**Експериментальні дисперсії розподілу міжатомних відстаней у першій та другій координаційних сферах розплавів**

Речовина	умови	$\sigma^2_1, \text{нм}^2$	$\sigma^2_2, \text{нм}^2$
Органічні сполуки			
Бензол	-	0,0025	0,0025
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	-	0,0025	0,0064
Парафін	-	0,0049	0,0144
Метиловий спирт	-	0,0036	0,0049
Пропиловий спирт	-	0,0049	0,0144
Вода	305 К	0,0036	0,0016
Елементарні речовини			
Hg		0,0225	0,0324
Pb		0,0256	0,04
Bi	555 К	0,0081	0,01
Br	-	0,0036	0,0256
S	525 К	0,0036	0,0064
Al	945 К	0,0025	0,0121
Li	455 К	0,0144	0,0049
V	2175 К	0,0049	0,0289
Ni	-	0,0049	-
Sc	1835 К	0,0049	0,0676
In	-	0,0025	0,1296
Ga	переохолодженний	0,0025	0,0025
Si	-	0,0049	0,0121
P	320 К	0,0036	0,0064
Te	-	0,0009	0,0016

## Продовження додатку Г

Речовина	умови	$\sigma^2_1, \text{нм}^2$	$\sigma^2_2, \text{нм}^2$
Сполуки			
Pb-Sn	-	0,0121	
AuSn	-	0,01	
CF <sub>4</sub>	-	0,0169	0,01
SiCl <sub>4</sub>	-	0,0025	0,0036
GeCl <sub>4</sub>	295 К	0,0025	0,0016
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-	0,0016	0,0049
InI <sub>3</sub>	-	0,0025	0,0196
CdI <sub>2</sub>	-	0,0025	0,01
In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-	0,0016	0,0025
Речовина	умови	$\sigma^2_1, \text{нм}^2$	$\sigma^2_2, \text{нм}^2$
InTe	-	0,0081	0,01
Tl <sub>2</sub> Se	295 К	0,0025	0,0049
In <sub>2</sub> Bi	450 К	0,0036	0,0049
GeSe	945 К	0,0049	0,01
GeTe	1005 К	0,0049	0,0144
GaSb	1025 К	0,0064	0,0081



**Параметри промодельованих структурних факторів окремих  
координаційних сфер (КС) аморфних плівок кремнію**

№ КС	$r(k)$ , нм	$Z(k)$ , ат	$G(k)$ , нм <sup>2</sup>	$s_{01}$ , нм <sup>-1</sup>	$s_{02}$ , нм <sup>-1</sup>	$s_{03}$ , нм <sup>-1</sup>	$s_{04}$ , нм <sup>-1</sup>	$s_{05}$ , нм <sup>-1</sup>
1	0,231	3,8	0,007	13,6	27,4	40,8	54,6	68
2	0,383	15,5	0,032	8,2	16,6	24,6	33,2	41,2
3	0,481	10	0,031	6,6	13,2	19,6	26,4	32,6
4	0,57	20	0,036	5,6	11,2	16,6	22,2	27,6
5	0,64	8	0,035	5	10	14,6	19,8	24,6

№ КС	$r(k)$ , нм	$Z(k)$ , ат	$G(k)$ , нм <sup>2</sup>	$\alpha_1$ , ат·нм	$\alpha_2$ , ат·нм	$\alpha_3$ , ат·нм	$\alpha_4$ , ат·нм	$\alpha_5$ , ат·нм
1	0,231	3,8	0,007	-0,2775	0,135	-0,0875	0,065	-0,05
2	0,383	15,5	0,032	-1,84	0,8025	-0,465	0,2625	-0,1575
3	0,481	10	0,031	-1,4725	0,69	-0,425	0,2675	-0,185
4	0,57	20	0,036	-3,45	1,6175	-1,005	0,65	-0,4425
5	0,64	8	0,035	-1,5475	0,7325	-0,485	0,3125	-0,2225

№ КС	$r(k)$ , нм	$Z(k)$ , ат	$G(k)$ , нм <sup>2</sup>	$s_{max1}$ , нм <sup>-1</sup>	$s_{max2}$ , нм <sup>-1</sup>	$s_{min1}$ , нм <sup>-1</sup>	$s_{min2}$ , нм <sup>-1</sup>
1	0,231	3,8	0,007	33,4	60,8	19,4	47,2
2	0,383	15,5	0,032	20,2	36,6	11,8	28,4
3	0,481	10	0,031	16	29,2	9,4	22,6
4	0,57	20	0,036	13,6	24,6	7,8	19,2
5	0,64	8	0,035	12	22	7	17

№ КС	$r(k)$ , нм	$Z(k)$ , ат	$G(k)$ , нм <sup>2</sup>	$I_{\max 1}$ , ат	$I_{\max 2}$ , ат	$I_{\min 1}$ , ат	$I_{\min 2}$ , ат
1	0,231	3,8	0,007	0,475	0,246	-0,818	-0,329
2	0,383	15,5	0,032	1,61	0,685	-3,133	-0,98
3	0,481	10	0,031	1,132	0,468	-2,081	-0,711
4	0,57	20	0,036	2,276	0,952	-4,166	-1,437
5	0,64	8	0,035	0,938	0,421	-1,685	-0,611

№ КС	$r(k)$ , нм	$Z(k)$ , ат	$G(k)$ , нм <sup>2</sup>	$\Delta s_0$ , нм <sup>-1</sup>	$\Delta s_{\max 1}$ , нм <sup>-1</sup>	$\Delta s_{\max 2}$ , нм <sup>-1</sup>	$\Delta s_{\min 1}$ , нм <sup>-1</sup>	$\Delta s_{\min 2}$ , нм <sup>-1</sup>
1	0,231	3,8	0,007	13,6	13,4	13,4	13,8	13,8
2	0,383	15,5	0,032	8,2	8	8	8,4	8,6
3	0,481	10	0,031	6,6	6,4	6,2	6,6	6,8
4	0,57	20	0,036	5,6	5,4	5,4	5,6	5,6
5	0,64	8	0,035	5	4,6	4,8	5	5,2

**Параметри структурних факторів модельних атомних сіток аморфних плівок кремнію, які складаються з різної кількості координаційних сфер**

Координаційні сфери	$s_{01}, \text{нм}^{-1}$	$s_{02}, \text{нм}^{-1}$	$s_{03}, \text{нм}^{-1}$	$s_{04}, \text{нм}^{-1}$	$s_{05}, \text{нм}^{-1}$
1	13,6	27,4	40,8	54,6	68
1+2	9,2	17,6	23,6	31,6	41
1+2+3	8,2	15,8	21,6	30,2	42
1+2+3+4	7	13,6	17,6	22,8	25,8
1+2+3+4+5	6,8	12,8	16,4	21,4	25,2

Координаційні сфери	$\alpha_1, \text{ат}\cdot\text{нм}$	$\alpha_2, \text{ат}\cdot\text{нм}$	$\alpha_3, \text{ат}\cdot\text{нм}$	$\alpha_4, \text{ат}\cdot\text{нм}$	$\alpha_5, \text{ат}\cdot\text{нм}$
1	-0,2775	0,135	-0,0875	0,065	-0,05
1+2	-1,72	0,54	-0,3525	0,325	-0,25
1+2+3	-2,825	0,7725	-0,395	0,185	-0,2025
1+2+3+4	-5,255	0,9875	-0,5	0,24	-0,24
1+2+3+4+5	-5,885	1,1925	-0,6	0,3725	-0,3525

Координаційні сфери	$s_{\max 1}, \text{нм}^{-1}$	$s_{\max 2}, \text{нм}^{-1}$	$s_{\min 1}, \text{нм}^{-1}$	$s_{\min 2}, \text{нм}^{-1}$
1	33,4	60,8	19,4	47,2
1+2	20,4	36	12,4	27,6
1+2+3	18,4	36,6	11,2	25,2
1+2+3+4	15,2	24,2	9,4	19,8
1+2+3+4+5	14,4	23,2	9	18,8

Координаційні сфери	$I_{\max 1, \text{ ат}}$	$I_{\max 2, \text{ ат}}$	$I_{\min 1, \text{ ат}}$	$I_{\min 2, \text{ ат}}$
1	0,475	0,246	-0,818	-0,329
1+2	0,805	0,921	-2,671	-0,824
1+2+3	0,978	0,617	-3,686	-0,764
1+2+3+4	0,923	0,221	-5,247	-0,61
1+2+3+4+5	0,921	0,417	-5,766	-0,752

Координаційні сфери	$\Delta s_0, \text{ нм}^{-1}$	$\Delta s_{\max 1, \text{ нм}^{-1}}$	$\Delta s_{\max 2, \text{ нм}^{-1}}$	$\Delta s_{\min 1, \text{ нм}^{-1}}$	$\Delta s_{\min 2, \text{ нм}^{-1}}$
1	13,6	13,4	13,4	13,8	13,8
1+2	9,2	6	9,4	8,4	8
1+2+3	8,2	5,8	11,8	7,6	8,6
1+2+3+4	7	4	3	6,6	5,2
1+2+3+4+5	6,8	3,6	3,8	6	5

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Nalwa H. S. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices / H.S.Nalwa. – New York: Academ. Press, 2001. – 432 p.
2. Popescu M. Angstrom-science, angstrom-technology, angstrom-devices: A new challenge / M. Popescu // JOAM. – 2006. – V. 8, № 2. – P. 755–768.
3. Физика твердого тела: энциклопедический словарь / [гл. ред. В. Г. Барьяхтар]. – Т.2. – К.: Наукова думка, 1998. – 648 с.
4. Шпак А. П. Микронеоднородное строение неупорядоченных металлических систем / А. П. Шпак, А. Б. Мельник. – К.: Академперіодика, 2005. – 324 с.
5. Physics and application of disordered materials / [Ed. by M. Popescu]. – Bucharest: JNOE publishing house, 2002. – 390 p.
6. Tanaka K. Chalcogenide glasses / K. Tanaka // Encyclopedia of materials: science and technology [ Ed. by K. H. J. Bushow].– Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2001. – V.2. – P. 1123–1132.
7. Elliott S.R. Physics of amorphous materials / Elliott S. R. – London: Longman Scientific and Technical, 1990. – 481 p.
8. Popescu M. A. Non-crystalline chalcogenides / M. A. Popescu // Solid-state science and technology library. – 2000. – V.8. – P. 378.
9. Boolchand P. Intermediate phases, reversibility windows, stress-free and non-aging networks, and strong liquids / P. Boolchand // Chalcogenide Letters. – 2006. – V. 3, №. 2. – P. 29–31.
10. Рентгеноскопичні ефекти в багаточарових періодичних квантових структурах / [Кладько В. П., Мачулін В. Ф., Григор'єв Д. О., Прокопенко І. В.]. – К.: Наукова думка, 2006. – 287 с.
11. Balta P. Fragile and strong glass melts - a possible structural explanation / P. Balta // JOAM. – 2005. – V. 7, № 5. – P. 2347–2352.
12. Minaev V. S. On the polymeric nano-heteromorphous glass structure /

- V. S. Minaev // JOAM. – 2002. – V. 4, № 4. – P. 843–855.
13. D. J. H. Cockayne. Electron diffraction analysis of polycrystalline and amorphous thin films / Cockayne D. J. H., McKenzie D. R. // *Acta Crystallographica*. – 1988. – V. 44, № 6. – P. 870–878.
  14. Бушнев Л. С. Основы электронной микроскопии / Бушнев Л. С., Колобов Ю. Р., Мышляев М. М. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – 218 с.
  15. Іваницький В. П. Механізми формування стохастично неоднорідної структури аморфних халькогенідів систем  $A_{IV}$ - $B_V$ - $X_{VI}$ : дис. доктора фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Іваницький Валентин Петрович. – Ужгород, 2007. – 373 с.
  16. Жданов Г. С. Дифракционный и резонансный структурный анализ. Рентгено-, электроно-, нейтроно-, мэссбауэрография и мэссбауэровская спектроскопия / Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В. – М.: Наука, 1980. – 254 с.
  17. Доув Д. Б. Электронно-дифракционный анализ локального атомного упорядочения в аморфных пленках / Доув Д. Б. // *Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и техническое применение*. – 1977. – Т.7, – С. 7–51.
  18. Dembovsky S. A. Glassy state clarified through chemical bonds and their defects / Dembovsky S. A., Chechetkina E. A. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1986. – V.85, № 3. – P. 346–357.
  19. Бондарь В. В. Некоторые вопросы некристаллического твердого состояния / Бондарь В. В. – М., 1980. – 17 с. – Деп. в ВИНТИ, №3750.
  20. Бродский М. Х. Комбинационное рассеяние света в аморфных полупроводниках / Бродский М. Х.; пер. с англ. // *Рассеяние света в твердых телах*. – 1979. – С. 239–289.
  21. Шварц К. К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках / Шварц К. К. – Рига: Зинатне, 1986. – 322 с.
  22. Спектр – Яркость: Физический энциклопедический словарь / [гл. ред. Б. А. Введенский]. – Т.5. – М.: Советская энциклопедия, 1966. – 576 с.
  23. Невпорядковані системи. Ч1. Особливості структури халькогенідних

- стекол та плівок/ [А. П. Шпак, В. П. Іваницький, В. С. Ковтуненко та ін.]. – К.: ІМФ НАНУ, 2009. – 115 с.
24. Пинскер Г. З. О правильном расположении атомов в области ближнего порядка в аморфных телах // Физические методы исследования неорганических материалов / Г. З. Пинскер. – М.: Наука, 1981. – С. 117–132.
  25. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка / [ Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И., Шатманов Т.Ш.]. – Фрунзе: ИЛИМ, 1987. – 222 с.
  26. Tanaka Hajime. Two-order-parameter model of the liquid-glass transition. II. Structural relaxation and dynamic heterogeneity / Tanaka Hajime. // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – V.351. – P. 3385–3395.
  27. De Gennes P. G. A simple picture for structural glasses / Pierre-Gilles de Gennes // Comptes Rendus Physique. – 2002. – V. 3, № 9. – P. 1263–1268.
  28. Popescu A. Structure modelling of chalcogenide vitreous films by computational chemistry program / Popescu A. // Moldavian J. of physical sciences. – 2002. – №2.
  29. Hegedüs J. Comparative analysis of different preparation methods of chalcogenide glasses: molecular dynamics structure simulation / J. Hegedüs, K. Kohary, S. Kugler // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – V. 338–340. – P. 283–286.
  30. Wright A. C. Basic amorphography / A. C. Wright // Coherence and energy trans. for glasses: Proc. NATO workshop. – Gambuky, 1984. – P. 1–44.
  31. Lucovsky G. Chemical self-organization length scales in non- and nano-crystalline thin films / G. Lucovsky, J. C. Phillips // Solid-State Electronics. – 2007. – V. 51. – P. 1308–1318.
  32. Zallen R. The physics of amorphous solids / R. Zallen. – Chichester: Wiley classic library edition published, 1998. – 304 p.
  33. Стеців Я.И. Ближний порядок в электронных и бинарных аморфных телах: автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук: спец. 01.04.07 “Физика твердого тела” / Я. И. Стеців. – Саласпилс: СПИ, 1985. – 36 с.
  34. Дутчак Я. И. Рентгенография жидких металлов / Дутчак Я. И. – Львов:

- Вища школа, 1977. – 162 с.
35. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел: учеб. пособие для студ. вузов / Скрышевский А. Ф. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1980. – 328 с.
  36. Бальмаков М. Д. Структурные единицы Мюллера в методах расчета свойств стекол по их составу / Бальмаков М. Д. // Физика и химия стекла. – 1980. – Т.6, № 2. – С. 136–142.
  37. Manisa F. A new expression for radial distribution function of nuclear matter / F. Manisa<sup>1</sup>, A. Küçükbursal<sup>1</sup>, K. Manisa, T. Babacan // Mathematical and Computational Applications. – 2011. – V. 16, № 2. – P. 414–424.
  38. Проценко І. Ю., Черноус А. М., Проценко С. І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів: навчальний посібник / Проценко І. Ю., Черноус А. М., Проценко С. І. – Суми: СумДУ, 2007. – 274 с.
  39. Шпак А. П. Диагностика наносистем. Ч.1 / А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, С. Ю. Смик. – К.: Академперіодика, 2003. – 148с.
  40. Балицький О. О. Дифракція електронів для дослідження структури матеріалів / О. О. Балицький, О. Г. Миколайчук. - Львів: видавничий центр ЛНУ, 2006. – 63 с.
  41. Куницький Ю. А. Електронна мікроскопія: навчальний посібник / Ю. А. Куницький, Я. І. Купина. – К.: Либідь, 1998. – 392 с.
  42. Масленников Ю.И., Попель С.И. Особенности анализа дальних максимумов разностной функции распределения атомов: научные сообщения IV Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов / АН СССР, Урал. науч. центр. – Свердловск, 1980. – С. 7–12
  43. Набитович И. Д. Применение вращающегося сектора при измерениях интенсивности рассеяния электронов / И. Д. Набитович, Я. И. Стецев, А. М. Андрейко // ПТЭ. – 1976. – № 3. – С. 211–213.
  44. Ichikawa T. Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement in Thin Films of Amorphous Gallium, Iron and Nickel / T. Ichikawa, S. Ogawa



- // J. de Phys. Colloque. – 1974. – V. 35, № C4. – P. 27–29.
45. Koch C. T. Assessing thermodynamic properties of amorphous nanostructures by energy-filtered electron diffraction / C. T. Koch, S. Bhattacharyya, A. Subramaniam, M. Ruhle // *Microscopy and Microanalysis*. – 2004. – V. 10. – P. 254–255.
  46. Татарина Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л. И. Татарина. – М.: Наука, 1983. – 152 с.
  47. R. A. A. Al-Mausawe. The effect of amorphous material on the contrast of electron diffraction patterns / R. A. A. Al-Mausawe, T. F. J. Quinn // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1982. – № 15. – P. 267–274.
  48. Cockayne D. J. H. Studies of the structure of amorphous Ge-Sb-Te by electron diffraction / D. J. H. Cockayne, C. L. Lang, D. Nguyen-Manh, S. Song // *Acta Microscopica*. – 2007. – V. 16, № 1–2. – P. 76.
  49. J. Dixmier. Local order in amorphous III-V compounds  $A_{1-x}B_x$  by electron diffraction, in relation with electronic properties / J. Dixmier, A. Gheorghiu, M.-L. Theye // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1984. – № 17. – P. 2271–2281.
  50. McBride W. E. Reduced density function analysis using convergent electron illumination and iterative blind deconvolution / W. E. McBride, D. J. H. Cockayne, C. M. Goringe // *Ultramicroscopy*. – 1999. – V. 76, № 3. – P. 115–123.
  51. Ferroni L. P. Determination of amorphous interfacial phases in  $Al_2O_3/SiC$  nanocomposites by computer-aided high-resolution electron microscopy / L. P. Ferroni, G. Pezzotti, T. Isshiki, H. -J. Kleebe // *Acta Materialia*. – 2001. – V. 49, № 11. – P. 2109–2113.
  52. S. Fujime. Electron diffraction at low temperature IV. Amorphous films of iron and chromium prepared by low temperature condensation / S. Fujime // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1966. – № 5. – P. 1029–1035.
  53. Филипович В. Н. К теории рассеяния рентгеновских лучей в газах, жидкостях, аморфных твердых телах, поликристаллах / В. Н. Филипович // *Журнал теоретической физики*. – 1955. – Т25, № 9. – С. 1604–1621.

54. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Д. Гориндж.; пер. с англ. под ред. Б. В. Вайнштейна. – М.: Наука, 1983. – 317 с.
55. Spence J. C. H. High-Resolution Electron Microscopy / J. C. H. Spence. – Oxford: Oxford science publications, 2003. – 424 p.
56. Пинскер З. Г. Дифракция электронов / Пинскер З. Г. – М.-Л.: Из-во АН СССР, 1949. – 404 с.
57. Вайнштейн Б. К. Атомные факторы рассеяния электронов / Б. К. Вайнштейн // ЖЭТФ. – 1953. – Т25, № 2(8). – С. 157–168.
58. Татарина Л. И. Электронография аморфных веществ / Л. И. Татарина. – М.: Наука, 1972. – 104 с.
59. International Tables for Crystallography / [Edited by E. Prince]. - Gaithersburg, USA: NIST Center for Neutron Research, 2004. – V. C: Mathematical, physical and chemical tables. – 1000 p.
60. Анализ фундаментальных основ электронографического метода функций радиального распределения атомов сложных аморфных веществ: материалы Харьковской научной асамблеи [ISTFE-14], (Харків, 22-27 квітня 2002 р. ) / Сб. тр. 14-го Межд. симп. – Харьков, 2002. – С. 216–220.
61. Лансберг Г. С. Оптика : [учеб. пос.: для вузов, 6-е изд] / Г. С. Лансберг. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.
62. Rankin David W. Electron diffraction and molecular structure / David Rankin // Chem.Brit. – 1982. – V.18, № 6. – P. 426–431.
63. Жукова Л. А. Уточнение кратчайших межатомных расстояний в жидких металлах / Л. А. Жукова, С. И. Попель // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60, № 1. – С. 263–265
64. Боркач Є. І. Межа застосовності методу функцій радіального розподілу атомів аморфних речовин в електронографії / Є. І. Боркач, В. П. Іваницький, М. М. Рябощук, В. І. Сабов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 971–973.
65. Рябощук М. М. Моделювання процесу дифракції електронів на аморфних

- речовинах / М. М. Рябошук // ІЕФ-2007: конференція молодих учених й аспірантів, 14 - 19 травня 2007 р.: програма та тези доповідей. – Ужгород, 2007. – С. 187.
66. Рябошук М. М. Вплив виду атомів на параметри розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини / М. М. Рябошук // Матеріали Міжнародної конференції “Наноструктурні системи: технології – структура – властивості – застосування” (НСС – 2008). – Ужгород, 2008. – С. 163.
67. Іваницький В. П. Вплив орієнтації міжатомних відстаней та їх вклад в формування електроннограм від аморфних речовин / В. П. Іваницький, М. М. Рябошук // Матеріали X Міжнародної конф. “Фізика і технологія тонких плівок” (МКФТТП-Х). Т.1. – Ів. Франківськ (Україна), 2005. – С. 377.
68. Жукова Л. А. Определение среднеквадратичных смещений атомов в жидких металлах по дифракционным данным / Л. А. Жукова, С. И. Попель // Расплавы. – 1987. – Т. 1, № 3. – С. 15–19
69. Nakhodkin N. G. Effects of the angle of deposition on short-range order in amorphous germanium / N. G. Nakhodkin, A. F. Bardamid, A. I. Novoselskaya // Thin Solid Films. – 1984. – V.112, № 3. – P. 267–277.
70. Масленников Ю. И. Координационные числа и послойные коэффициенты упаковки атомов в металлических расплавах / Ю. И. Масленников, С. И. Попель // Журнал физической химии. – 1984. – Т. 58, № 9. – С. 2340–2342
71. Porai-Koshits E. A. Genesis of concepts on structure of inorganic glasses / E. A. Porai-Koshits // J. Non-crystalline glasses. – 1990. – V.123, № 1-3. – P. 1–13.
72. A. C. Wright. Diffraction studies of glass structure / A. C. Wright // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. V.123. – P. 129–148.
73. Электронографическое исследование аморфных пленок диоксида титана / С. С. Олевский, М. С. Сергеев, А. Л. Толстихина [и др.] // Неорганические материалы. – 1982. – Т.18, № 9. – С. 1534–1537.
74. Полтавцев Ю. Г. Структура полупроводниковых расплавов / Ю. Г. Полтавцев. М.: Металлургия, 1984. – 176 с.
75. Горбунова Т. В. Два подхода при интерпретации рентгеновских

- исследований жидкостей / Т. В. Горбунова, Г. И Баталин // Кристаллография. – 1983. – Т.28, № 1. – С. 56–61.
76. Ichikawa T. Electron diffraction study of the local atomic arrangement in amorphous iron and nickel films / T. Ichikawa // *Physica status solidi (a)*. – 1973. – V.19. – P. 707–716.
77. Thijsse B. The accuracy of experimental radial distribution functions / B. Thijsse, J. Sietsma // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1984. – V.61–62, № 1. – P. 361–366.
78. Foss P. H. Structure of a – GeSe<sub>2</sub> from X - ray scattering measurements / P. H. Foss, A. Fischer – Colbric // *Phys. Rev.* – 1988. – V.B38, № 3. – P. 1875–1878.
79. Проценко І. Ю. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості): навчальний посібник з грифом МОН України / І. Ю. Проценко, В. А. Саєнко. – Суми: СумДУ, 2002. – 187 с.
80. Vazquez J. Analytical determination of the area below the first peak in the RDF for amorphous alloys / J. Vazquez, P. Villares, R. Jimener-Garay // *Materials Letters*. – 1986. – V. 4, № 11–12. – P. 485–489.
81. Structural heterogeneity in chalcogenide glass films prepared by thermal evaporation / Rui M. Almeida, Luirs F. Santos, Amanda Simens [и др.] // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2007. – V.353. – P. 2066–2068.
82. Hirotsu Y. Electron diffraction structure analysis for amorphous materials / Y. Hirotsu, T. Ohkubo, I. -T. Bae, M. Ishimaru // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V81, № 2–3. – P. 360–363.
83. Denbigh P. N. Scanning electron diffraction observation of diffuse inner rings from very thin vapour-deposited films / P. N. Denbigh, D. B. Dove // *JAP*. – 1967. – V.38, № 1 – P. 99–102.
84. Mapping inelastic intensities in diffraction patterns of magnetic samples using the energy spectrum imaging technique / B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, M. J. Hytch [others] // *Ultramicroscopy*. – 2008. – V108, № 5. – P. 393–398.
85. Tiensuu V. H. X-Ray Diffraction from small Crystallites / V. H. Tiensuu, E. Sabri, L. E. Alexander // *J. Appl. Phys.* 1964. V35, № 6. – P. 1717–1720.

86. Рябощук М. М. Розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини в електроннографії / М. М. Рябощук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 4. – С. 844–849.
87. Іваницький В. В. „Нульове” розсіювання в електроннографії неупорядкованих наноматеріалів / В. В. Іваницький, В. П. Іваницький, М. М. Рябощук, В. І. Сабов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, № 1. – С. 219–226.
88. Рябощук М. М. Вплив сорту хімічних елементів на параметри розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини / М. М. Рябощук // Науковий вісник Ужгородського університету. – 2008. – № 23. – С. 100–103.
89. Cockayne D. J. H. / Electron diffraction analysis of polycrystalline and amorphous thin films / D. J. H. Cockayne, D. R. McKenzie // Acta crystallographica. – 1988. – V44A, № 6. – P. 870–878.
90. Characterization of Amorphous Materials by Electron Diffraction and Atomistic Modeling / D. J. H. Cockayne, D. R. McKenzie, W. McBride [others] // Microscopy AND Microanalysis. – 2000. – V6. – P. 329–334.
91. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2 т. / Н. Мотт, Э. Дэвис; пер.с англ. Б. Т. Коломийца. – М.: Мир, 1982. – Т.2. – 658 с.
92. Визначення параметрів близького порядку в аморфних речовинах по кривій радіального розподілу з врахуванням ефекту обриву / О. І. Андрієвський, О. Д. Набитович, Я. І. Стеців, Я. В. Волощук // УФЖ. – 1968. – Т.13, № 10. – С. 1595–1601.
93. Hajiev E. Sh. Electron Diffraction Study of the Short-Range Order in Amorphous  $\text{Yb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{As}_4\text{Se}_7$  Films / E. Sh. Hajiev, A. I. Madadzade, D. I. Ismailov // Inorganic Materials. – 2008. – V. 44, № 9. – P. 932–934.
94. Short, intermediate and mesoscopic range order in sulfur-rich binary glasses / E. Bychkov, M. Miloshova, D. L. Price [others] // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352. – P. 63–70.
95. Hidetake Morimoto. Electron diffraction study of evaporated face-centered cubic crystallites / Hidetake Morimoto // J.of the Physical Society of Japan. – 1958. –

- V13, № 9. – P. 1015–1030.
96. Электронография как метод исследования поверхностных слоев и тонких пленок / В. В. Ключковская, Е. В. Ракова, А. А. Тихонова [и др.] // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. – 1990. – Т. 3. – С. 98–155.
  97. Юрьев Г. С. О влиянии некоторых ошибок эксперимента на кривую радиального распределения атомов / Г. С. Юрьев, Ф. А. Брусенцев // Журнал структурной химии. – 1968. – Т9, № 2. – С. 336—338.
  98. Munoz A. Structure studies of non-crystalline materials by electron diffraction / A. Munoz, F. L. Cumbreira, R. Marquez // Journal of Materials Science. – 1988. – V. 23, № 6. – P. 2021–2028.
  99. Ефимов В. М. Восстановление сигнала с конечным числом степеней свободы при его неравномерной дискретизации / В. М. Ефимов, А. Н. Касперович, А. Л. Резник // Автометрия. – 2000. – №3. – С. 11–19.
  100. Даджион Д. Цифровая обработка многомерных сигналов / Д. Даджион, Р. Мерсеро: пер. с англ. под ред. Л. П. Ярославского. – М.: Мир, 1988. – 488 с.
  101. А101. Фисенко В. Т. Компьютерная обработка и распознавание изображений: учеб. пособие / В. Т. Фисенко, Т. Ю. Фисенко. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. – 192 с.
  102. Потапов А. А. Методы фрактальной обработки слабых сигналов и малококонтрастных изображений / А. А. Потапов, В. А. Герман // Автометрия. – 2006. – № 5. – С. 3–25.
  103. С. Малла Вэйвлеты в обработке сигналов / С. Малла: [пер. с англ. Я. М. Жилейкина и др.]. – М.: Мир, 2005. – 671 с.
  104. Nörenberg Holger. Auswertung von Elektronenstreuungskurven mit der Maximum-Entropie-Methode (MFM) / Nörenberg Holger, Neumann Hans-Georg // Tag.Elektronen-mikrisk. – 1988. – V. 12, № 2. – P. 243–244.
  105. Wendo Wei. A new approach to high resolution RDF analysis / Wei Wendo // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – V. 81, № 1–2. – P. 239–250.
  106. Westwood J. D. A maximum entropy method of determining the partial

- distribution function multicomponent amorphous materials / J. D. Westwood, P. Georgopoulos // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1989. – V. 108, № 2. – P. 169–179.
107. Maximum entropy and the problem of moments: A stable algorithm / K. Bandyopadhyay, A. K. Bhattacharya, Parthapratim Biswas [others] // *Physical review E*. – 2005. – V. 71, № 5. – P. 057701-1–057701-4.
108. Becker N. B. The radial distribution function of worm-like chains / N. B. Becker, A. Rosa // *Eur. Phys. J. E*. – 2010. – V. 32, № 1. – P. 53–69.
109. González M. P. Radial Distribution Function descriptors for predicting affinity for vitamin D receptor / M. P. González, Z. Gándara, Y. Fall, G. Gómez // *Eur. J. Med. Chem.* – 2008. – V. 43, № 7. – P. 1360–1365.
110. Набитович И. Д. Применение вращающегося сектора при измерениях интенсивности рассеяния электронов / И. Д. Набитович, Я. И. Стецев, А. М. Андрейко // *ПТЭ*. – 1976. – № 3. – С. 211–213.
111. Eyink G. L. A maximum entropy method for particle filtering / G. L. Eyink, S. Kim // *J. Stat. Phys.* – 2006. – V. 123, № 5. – P. 1071–1128.
112. Боркач Є. І. Роль параметрів ближнього порядку неупорядкованої атомної сітки у формуванні структурного фактора аморфних речовин / Є. І. Боркач, В. П. Іваницький, М. М. Рябощук // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 511–520.
113. Рябощук М. М. Влияние структурных параметров неупорядоченной атомной сетки наноматериалов на свойства интерференционных функций в электронографии / М. М. Рябощук, В. С. Ковтуненко, Ш. Ш. Демеш // *Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь - Россия - Украина (НАНО 2010): II Междунар. науч. конф.: тезисы*. – К., 2010. – С. 615.
114. Боркач Е. И. Влияние нано та микроструктуры на эксплуатационные свойства планарных волноводов из аморфных халькогенидов / Е. И. Боркач, В. П. Иваницкий, М. М. Рябощук, В. И. Сабов // *Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь - Россия - Украина (НАНО 2010): II Междунар. науч. конф.: тезисы*. – К., 2010. – С. 614.