

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**Рябошук Михайло Михайлович**

УДК 539.213; 539.219

**ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗСПІВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ ПРИ  
ЕЛЕКТРОНОГРАФІЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ АМОРФНИХ  
РЕЧОВИН**

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ "Ужгородський національний університет" Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук  
**Іваницький Валентин Петрович**,  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
професор кафедри комп'ютерних систем і мереж.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор  
**Куницький Юрій Анатолійович**,  
Технічний центр НАН України (м. Київ),  
завідувач відділу фізики наноструктурних матеріалів;

заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор фізико-математичних наук, професор  
**Проценко Іван Юхимович**,  
Сумський державний університет,  
завідувач кафедри прикладної фізики.

Захист відбудеться « 21 » жовтня 2011 р. о 13-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий « 19 » вересня 2011 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В. О. Журба

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** На сьогодні 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. На перший план таких досліджень виступає структура аморфних об'єктів, оскільки більшість проблем, що виникають у даній області, зумовлені саме обмеженістю наших знань про будову таких матеріалів.

Постановка структурних досліджень неупорядкованих речовин впливає також із конкретних вимог практики. У сучасних умовах ці дослідження повинні бути спрямовані на пошук фізичних механізмів протікання явищ і процесів, які визначають особливості атомної будови та властивості неупорядкованих систем. Для нанооб'єктів особливо ефективними методами таких 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. Це зумовлено тим, що метод електронної дифракції для 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 атомів (ФРРА) з використанням електронної дифракції. У зв'язку з цим особливого значення набуває правильне розуміння суті процесів розсіювання та інтерференції електронних хвиль на аморфних речовинах, які зумовлюють утворення їх дифрактограм. Це значною мірою може впливати на коректність інтерпретації отримуваних експериментальних результатів та на точність визначення структурних параметрів. Наведені вище проблеми і задачі лишаються невирішеними в сучасних структурних дослідженнях неупорядкованих наносистем і є 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 було 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 електроннограм від аморфних речовин;
- теоретичні дослідження закономірностей дифракції електронів на простих моделях неупорядкованих атомних сіток та наносистем;
- установлення кореляцій між параметрами електроннограм та структурою ближнього порядку (БП) різних моделей неупорядкованих атомних сіток;
- в'яснення впливу різних наближень, які використовуються у традиційному методі ФРРА, на достовірність та точність отримуваних кількісних параметрів структури аморфних речовин методами електроннографії;
- узагальнення одержаних результатів і розробка рекомендацій для удосконалення методу електроннографії 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 електроннографічних експериментах.

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

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

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

1. Уперше встановлені закономірності формування і властивості електроннограм та структурного фактора неупорядкованих атомних сіток та наноматеріалів. Показано, що в електроннографії 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 нм<sup>2</sup>.

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 нм<sup>-1</sup>.

3. Методом моделювання виявлено, що в електронографії наноматеріалів проявляється “нульове” розсіювання та отримано математичне співвідношення, яке описує інтенсивність нульового розсіювання електронів на тонких плівках. Установлено, що величина нульового розсіювання суттєво зростає із зменшенням розмірів наноб’єктів менше 30 нм.

4. Удосконалено метод розрахунку ФРРА аморфних речовин з експериментальних електронограм, зареєстрованих у обмеженому діапазоні хвильових векторів  $s = 5 - 100 \text{ нм}^{-1}$ , з використанням алгоритму максимізації ентропії.

**Практичне значення одержаних результатів.** Фундаментальне значення отриманих у роботі результатів полягає у подальшому розширенні фізичних уявлень про механізми формування електронограм від аморфних речовин та наноматеріалів. Встановлені в роботі закономірності процесів дифракції електронів на неупорядкованих атомних сітках можуть бути використані для оптимізації умов проведення електронографічних 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 електронограм, 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. Автором особисто здійснено пошук і аналіз літературних джерел, побудовані структурні моделі атомних сіток аморфних речовин, розроблено методи теоретичного аналізу процесів взаємодії електронних пучків з такими сітками, створено комп’ютерні програми та проведено комп’ютерне моделювання процесів утворення електронограм від аморфних речовин та наносистем. Систематизація та узагальнення одержаних результатів проведена спільно з науковим керівником проф. Іваницьким В.П. В обговоренні окремих

результатів досліджень брали участь проф. Опачко І.І., та проф. Рубіш В.М. Здобувачем особисто підготовлено статті [1, 3, 4] та всі тези доповідей. В статтях [2, 5] опубліковані результати, переважно отримані здобувачем. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на наукових конференціях особисто здобувачем.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися 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 в 5 тезах міжнародних і вітчизняних наукових конференцій.

**Структура дисертації.** Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації становить – 151 сторінки, із них 96 сторінок основного тексту, 48 рис. і 4 табл. на 25 окремих аркушах, додатки на 14 аркушах, список використаних джерел із 114 найменувань на 11 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

**У вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета і задачі досліджень, відображені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, подані відомості про апробацію результатів, публікації, структуру і обсяг дисертації, зазначено особистий внесок здобувача в отриманні результати.

**У першому розділі** розглянуті особливості аморфного стану речовин та загальні підходи до опису їх атомної структури. Проаналізована фізична сутність дифракційних експериментів при дослідженнях структури неупорядкованих станів речовини. Зазначено причини зменшення інформативності методів електроннографії при вивченні аморфних матеріалів. Коротко охарактеризовані найбільш перспективні сучасні електронозондові методи та методики дослідження структури неупорядкованих атомних сіток наноматеріалів та наносистем. У висновках до розділу підкреслено, що для неупорядкованих наноматеріалів і наносистем електроннографія є практично єдиним прямим методом

вивчення структури атомних сіток. Основою таких досліджень на сьогодні є традиційний метод ФРРА, який ґрунтується на використанні інтегрального перетворення Фур'є. В електроннографію даний метод перенесено з рентгенівських досліджень чисто формально і без врахування цілого ряду суттєвих особливостей електронної дифракції на аморфних речовинах:

1. У фундаментальному фізичному аспекті – це дискретність атомної будови речовин у межах БП. У методі ФРРА ця дискретна структура замінюється на неперервні функції атомної густини, які не завжди адекватно описують реальні атомні сітки;

2. У методичному аспекті – малі розміри зразків і елементів їх мікроструктури та реєстрація дифрактограм в обмеженому діапазоні хвильових векторів. Необхідність використання в перетворенні Фур'є інтенсивності дифрактограми, визначеної в безкінечних межах векторів розсіювання;

3. В експериментальному аспекті – недостатня точність реєстрації електроннограм та необхідність вирішення проблеми непружного фону;

4. У математичному аспекті – специфічність математичної процедури інтегрального фур'є-перетворення, яке можна точно проводити лише для неперервних диференційованих функцій, тоді як функції радіального розподілу часто не задовольняють цій умові.

Розв'язання зазначених задач вимагало проведення цілеспрямованих досліджень процесів розсіювання електронних хвиль на неупорядкованих конденсованих середовищах, що і визначило мету та основні завдання даної роботи.

**Другий розділ** містить результати досліджень процесів дифракції електронного пучка на найпростішому елементі реальної атомної сітки – двох атомах, розміщених у просторі на певній відстані  $r$ , яка орієнтована під кутом  $\alpha$  до зондуєчого пучка. Математичні розрахунки процесу дифракції на такій простій моделі дали загальний вираз для розподілу інтенсивності  $I_2(s)$  інтерференційної картини у площині реєстрації звичайних електроннограм:

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

де  $s$  – модуль вектора розсіювання електронів,  $F(s)$  – атомні амплітуди розсіювання електронів,  $\lambda$  – довжина хвилі де-Бройля електронів зондуєчого пучка,  $2\theta$  – кут розсіювання електронів,  $\varphi$  – кут азимутальної орієнтації міжатомної відстані у площині, перпендикулярній зондуєчому

пучку. Проведений аналіз отриманого закону показав, що інтенсивність  $I_2(s)$  містить дві складові. Перша складова – це сума атомних факторів  $[F_1^2(s) + F_2^2(s)]$  розсіювання електронів хімічними елементами, які утворюють досліджувану пару. Друга складова – інтерференційний розподіл інтенсивності хвиль, розсіяних обома атомами. Він описується функцією косинуса від складного аргумента, в який входять всі параметри моделі:  $r, \alpha, s, \lambda, \theta, \varphi$ .

Використовуючи отримане математичне співвідношення, ми дослідили вплив кутів орієнтації на параметри інтерференційної картини від різних атомних пар. Результати таких досліджень дозволили встановити ряд закономірностей (рис. 1). При орієнтації міжатомного вектора вздовж зондуючого пучка ( $\alpha = 0^\circ$ ) на картині інтерференції практично відсутня структурна частина розсіювання електронів у вигляді піків інтерференційного підсилення хвиль. Перші такі піки лежить в околі  $150 \text{ nm}^{-1}$ , що знаходиться за межами реєстрації звичайної експериментальної електронोगрами. У масштабі реальних електронogram 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 і при наближенні орієнтації молекул до  $\alpha \approx 90^\circ$  у формуванні картин розсіювання беруть участь вже повні рефлекси трьох різних порядків дифракції. Значно збільшується анізотропія електронogram відносно кута  $\varphi$  при рості кута  $\alpha$  від  $0^\circ$  до  $90^\circ$ . При цьому їх форма змінюється від дзвоноподібної циліндрично-симетричної до витягнутих вигнутих гофрів і до хвилевидної при  $\alpha \rightarrow 90^\circ$ . При рості  $\alpha$  інтерференційні піки все ближче наближаються до центра дифрактограми (положення першого максимуму зміщується від  $\sim 140 \text{ nm}^{-1}$  до  $\sim 30 \text{ nm}^{-1}$ ). Зі збільшенням  $\alpha$  різко зростає висота інтерференційних піків (інтенсивність першого максимуму збільшується від  $\sim 40$  від.од. до  $\sim 600$  від.од.). Поступово зменшується ширина центрального малокутового піку розсіювання від  $\sim 120 \text{ nm}^{-1}$  до  $\sim 40 \text{ nm}^{-1}$  та спадають ширини дифракційних піків різних порядків (для першого піку ширина основи зменшується від  $\sim 60 \text{ nm}^{-1}$  до  $\sim 25 \text{ nm}^{-1}$ ) при варіації  $\alpha$  від 0 до  $90^\circ$ . Ріст кута орієнтації атомної пари відносно напрямку поширення зондуючого пучка веде до все більш чіткої та контрастної дифракційної картини, у чому прослідковується повна аналогія з характером розподілу інтенсивності дифрагованого на щілині оптичного випромінювання.

Отримані результати дозволяють розглядати будь-яку пару атомів неупорядкованої атомної сітки, як найпростіший структурний елемент, який визначає процеси дифракції на аморфних речовинах. Аналогом такого



базового елементу структури для кристалічних ґраток є набір паралельних кристалографічних площин. Дані базові структурні елементи визначають ті елементарні «цеглинки» з яких складаються електронोगрами неупорядкованих матеріалів та кристалів – це набір рефлексів першого, другого, третього і т.д. порядків дифракції (рис. 1). Картини просторового розподілу інтенсивності цих рефлексів якісно однакові для обох структурних

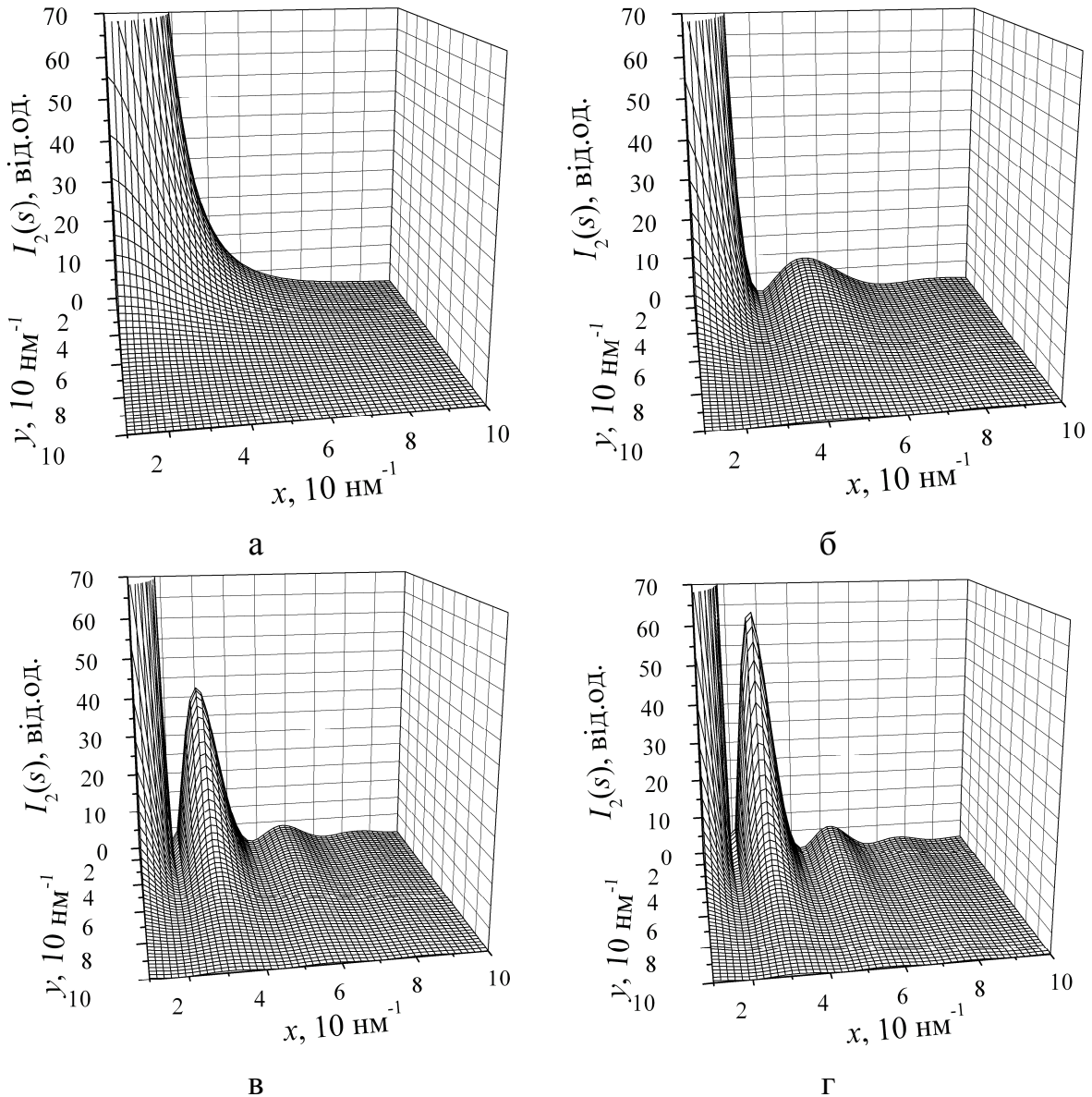


Рис. 1. Перша чверть тривимірних картин інтерференції електронного пучка при розсіюванні на парі атомів Ge із  $r = 0,25$  нм, розміщених під різним кутом  $\alpha$  до зондуєчого пучка ( $\lambda = 0,01$  нм) ( $xOy$  – площина реєстрації електронोगрам) а)  $\alpha = 0^\circ$ , б)  $\alpha = 30^\circ$ , в)  $\alpha = 60^\circ$ , г)  $\alpha = 90^\circ$

станів. Але кількісні їх параметри суттєво відрізняються. Для кристалів положення майже точкових рефлексів визначається формулою Вульфа-Брега  $s_n d_c = 2pn$ , де  $d_c$  – певна міжплощинна відстань кристалічної ґратки,

$n$  – порядок дифракції,  $s_n$  – положення рефлексів різних порядків дифракції на електроннограмах, а для аморфних речовин положення максимумів розмитих рефлексів задається формулою Дебая  $s_n r = 7,73; 14,06; 20,46; \dots$

Важливий науково-практичний висновок другого розділу полягає в тому, що єдиною прямою і однозначною структурною характеристикою невпорядкованих атомних сіток, яка може бути отримана експериментально дифракційними методами, є загальний структурний фактор або загальна інтерференційна функція. Вони утворюються 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 електроннограм. Таким чином, із результатів звичайного електроннографічного експерименту можна вилучити достовірну інформацію про атомну структуру аморфних речовин. Але це вимагає поглибленого вивчення характеру їх формування та закономірностей поведінки для ідеальних та реальних аморфних речовин.

**У третьому розділі** роботи аналізуються кілька важливих проблем методу ФРРА в електроннографії, на які не звертається достатня увага дослідників. Перша із них стосується умов використання інтегрального перетворення Фур'є. Для коректного його застосування функція радіального розподілу атомної густини має змінюватися достатньо монотонно. Однак для аморфних речовин в області першої та другої координаційних сфер дуже часто ця функція має форму різких дискретних піків. Їх ширина задається дисперсіями розподілу міжатомних відстаней у цих сферах. У роботі показано, що для дисперсій, менших  $0,001 \text{ nm}^2$ , похибки які вносяться процедурою фур'є-перетворення стають більшими за експериментальні. А в цю область дисперсій попадають практично більшість перших і значна кількість других координаційних сфер реальних аморфних речовин (рис. 2). Більше того, такі ж параметри мають і перші піки ФРРА деяких рідин. На основі аналізу даних результатів зроблено висновок, що застосування перетворення Фур'є для таких об'єктів вносить в отримувані ФРРА значні спотворення.

Інша досліджена в дисертації проблема полягає у врахуванні так званого нульового розсіювання, інтенсивність якого залежить від розмірів того об'єму речовини, яка бере участь у формуванні дифракційної картини. В рентгенографії ним нехтують, оскільки дані розміри для рентгенівських променів складають не менше кількох мікронів. Для електроннографії вважають, що ця умова теж виконується. Але при цьому не приймають до уваги реальну геометрію і реальні розміри зразків в електроннографічних експериментах – зондована область має форму

циліндра з товщиною  $H$  у кілька десятків нанометрів та діаметром основи  $D$  в десятки мікрометрів. Для таких умов у роботі вперше отримано співвідношення, яке визначає нульове електронографічне розсіювання

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

де  $\rho_0$  – середня атомна густина досліджуваного зразка.

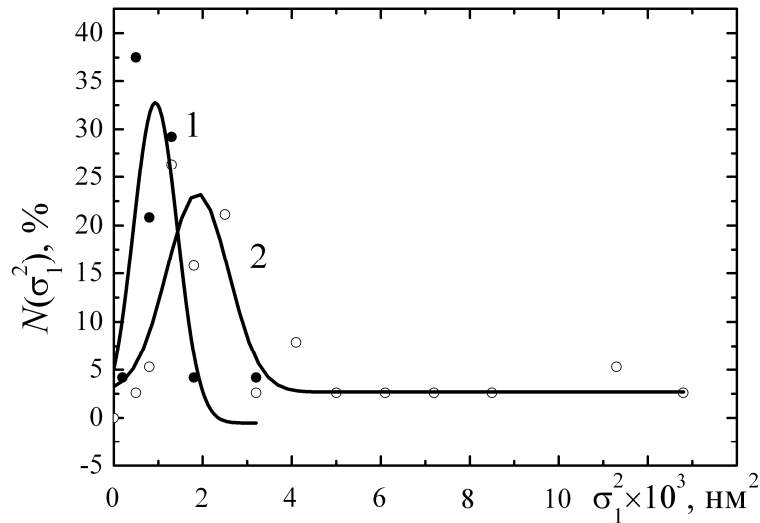


Рис. 2. Розподіл імовірності реалізації певної величини дисперсії міжатомних зв'язків першої координаційної сфери для 1 - аморфних речовин, 2 - рідин

Визначена також усереднена функція форми опроміненої області зразка в електронографії

$$\alpha(r) = 1 - \frac{2r}{\pi H}.$$

Аналіз інтенсивності електронного нульового розсіювання показує, що воно визначається лише товщиною досліджуваного зразка  $H$  та атомною густиною досліджуваної речовини. Основний внесок це розсіювання вносить у ділянку з малими значеннями  $s < 10 \text{ нм}^{-1}$ . Розрахунки показують, що для плівок з  $H > 30 \text{ нм}$  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 нульового розсіювання спадає до кількох відсотків, що стає співрозмірним із похибками електронографічного експерименту. Слід також зазначити,

що для речовин, у склад яких входять атоми з легкими хімічними елементами, а також для об'єктів з  $H < 30$  нм, нульове розсіювання буде відігравати більш суттєву роль. Для таких зразків нульове розсіювання може бути суттєвим і в області прояву на дифрактограмах ефектів БП.

У цілому результати показують, що в електроннографічних дослідженнях нульове розсіювання має значну величину в широкій області векторів розсіювання, яка захоплює і структурну ділянку інтерференційної функції. Просте нехтування 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. В методі ФРРА необхідно враховувати особливості електронної дифракції, які можуть внести суттєві корективи в методику аналізу електроннографічних результатів досліджень.

На початку **четвертого розділу** проаналізовано наслідки проведення такої некоректної операції методу ФРРА, як заміна реальної дискретної невпорядкованої атомної сітки аморфних речовин формальною різницевою функцією радіального розподілу атомної густини даної сітки  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ , де  $\rho(r)$  – усереднений радіальний розподіл атомної густини навколо середнього «центрального» атома атомної сітки. Дана операція є проміжним етапом переходу від дифрактограми до ФРРА реальної аморфної речовини. В роботі досліджено можливості виключення такого проміжного етапу при вивченні структури БП атомних сіток. Для цього використана модель, основою якої є головний висновок попереднього розділу. А саме – елементарною «цеглинкою» реальної дифрактограми є інтерференційна функція набору всіх атомних пар реальної невпорядкованої сітки з фіксованою міжатомною відстанню. Традиційно такі набори атомних пар описують усередненими координаційними сферами атомної сітки. На ФРРА аморфних речовин такі координаційні сфери ми промодельовали у вигляді гаусових функцій розподілу міжатомних відстаней. Завдяки такій моделі нами кожній елементарній «цеглинці» дифрактограми у вигляді інтерференційної функції було поставлено у відповідність елементарну «цеглинку» ФРРА атомної сітки у вигляді розподілу Гауса міжатомних відстаней відповідної координаційної сфери.

Використовуючи дану модель гаусових координаційних сфер, у дисертації отримані прості співвідношення між структурним фактором аморфних плівок та основними параметрами моделі: радіусами координаційних сфер, координаційними числами та дисперсіями розподілу міжатомних відстаней. Отримані результати свідчать про те, що запропоновану модель можна покласти в основу нового методу визначення

ФРРА без проведення інтегрального фур'є-перетворення. В роботі досліджені основні закономірності, які зв'язують між собою властивості координаційних сфер атомних сіток з параметрами їх інтерференційних функцій. Основні із отриманих нами функціональних залежностей наведені на рис. 3 – 4.

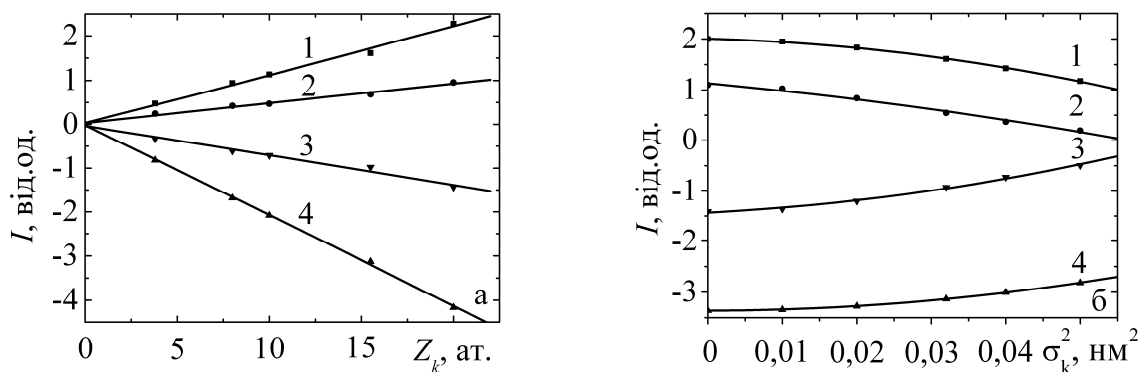


Рис. 3. Залежності інтенсивностей піків і впадин інтерференційних функцій  $I_{max1}$  (1),  $I_{max2}$  (2),  $I_{min1}$  (4) та  $I_{min2}$  (3) від координаційного числа  $Z_k$  перших координаційних сфер (а) та від дисперсії  $\sigma_k^2$  координаційних сфер із  $r_k = 0,383$  нм і  $Z_k = 15,5$  (б) аморфних плівок кремнію

Проведення точного Фур'є аналізу при обробці дифракційних даних вимагає знання структурного фактора в межах зміни векторів розсіювання від нуля до безкінечності. Експериментально таку умову забезпечити неможливо, оскільки із необхідною точністю електронограми реєструються в обмеженому інтервалі зміни  $s$  від  $5 - 7$  нм<sup>-1</sup> до  $\sim 200$  нм<sup>-1</sup>. Відсікання інтенсивності дифрактограм як в області малих, так і в області великих  $s$  зумовлює появу на ФРРА фальшивих елементів, які називають ефектами обриву.

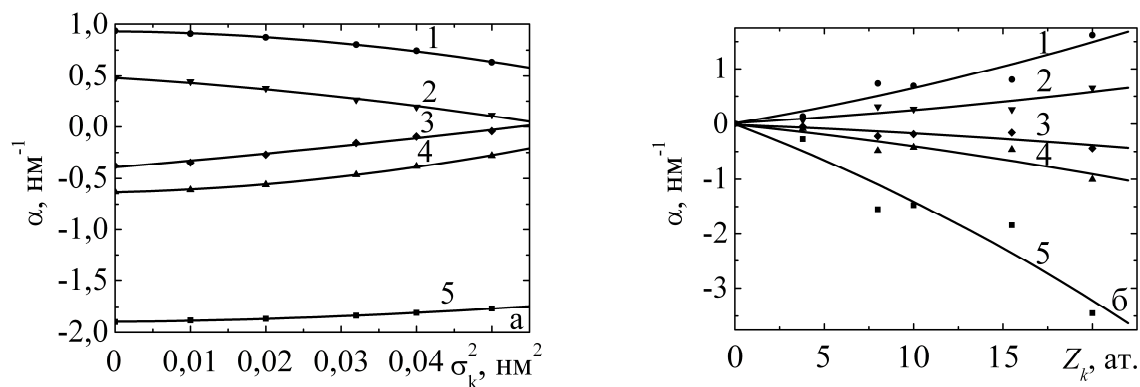


Рис. 4. Залежності похідних в точках переходу через нуль інтерференційних функцій  $\alpha_1$  (5),  $\alpha_2$  (1),  $\alpha_3$  (4),  $\alpha_4$  (2) та  $\alpha_5$  (3) від дисперсії  $\sigma_k^2$  для координаційної сфери із  $r_k = 0,383$  нм і  $Z_k = 15,5$  (а) та від радіуса останньої із координаційних сфер  $R_k$  (б) аморфних плівок кремнію

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 входить не інтерференційна функція  $i(s)$ , а добуток  $si(s)$ . Для такого добутку інтенсивність осциляцій при великих  $s$  не зменшується, а виходить на приблизно постійний за амплітудою рівень (рис. 5, крива 2). Слід зазначити, що для ідеальної координаційної сфери амплітуда осциляцій функції  $si(s)$  постійна в усьому діапазоні зміни  $s$  (рис. 5, крива 3). Дійсно, для такого випадку  $si(s) = sZ_k \frac{\sin sr}{sr} = Z_k \frac{\sin sr}{r}$ . Відповідно, амплітуда осциляцій у всіх максимумах та мінімумах визначається лише координаційним числом  $Z_k$  та радіусом  $r$  координаційної сфери і не залежить від положення  $s$  цих екстремумів.

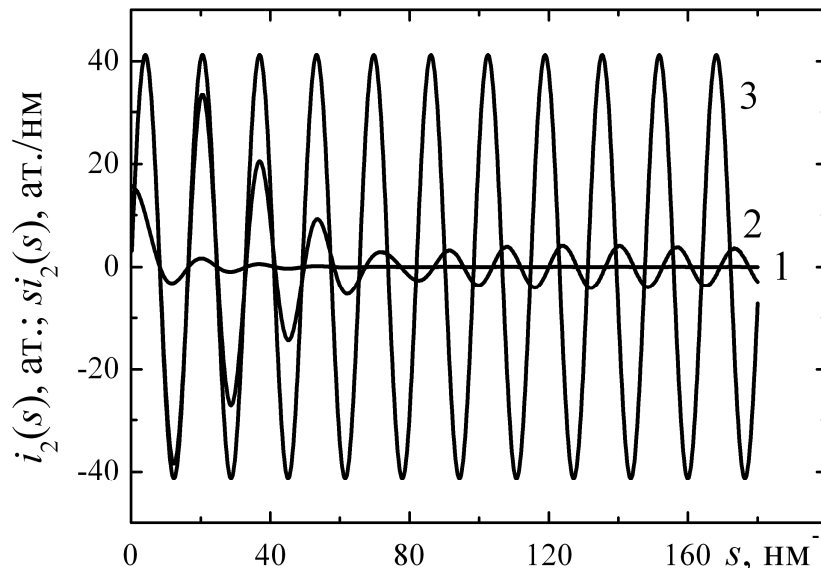


Рис. 5. Графіки інтерференційної функції  $i_2(s)$  (1) і функції  $si_2(s)$  для реальної (2) та ідеальної (3) другої координаційної сфери аморфних плівок кремнію

Проблематичним на сьогодні є використання в методі ФРРА для експериментального вивчення структури аморфних речовин дифракційними методами і так званого згладжуючого (або температурного фактора) у вигляді експоненціального множника  $\exp(-bs^2)$ , де  $b$  – певний параметр, який підбирається емпірично. Така процедура є певною «хитрістю» експериментаторів, яка дозволяє їм усунути досить неприємний факт появи на ФРРА, розрахованих з інтегралів Фур'є, фальшивих піків. У роботі показано, що така обробка веде до двох негативних наслідків. Поперше, 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. Подруге, згладжуючий фактор суттєво змінює форму структурного фактора аморфної речовини, тому ФРРА отримується не із реальної експериментальної, а з деякої відкоректованої інтерференційної функції. Звичайно, що отримана в таких умовах ФРРА не зовсім коректно буде описувати БП реальної атомної сітки. Тому застосування згладжуючих факторів у експериментальному методі ФРРА суттєво зменшує достовірність та точність кількісного аналізу параметрів БП аморфних речовин.

У кінці четвертого розділу показано, що стохастичний характер накладання між собою різночастотних осциляцій інтерференційних функцій окремих координаційних сфер усуває строгі фізико-математичні залежності параметрів структурного фактора аморфних речовин від характеристик БП їх атомних сіток. Тому для визначення останніх запропоновано нові методи вилучення структурної інформації із загальної інтерференційної функції аморфних речовин, які не використовують математичну операцію інтегрального перетворення Фур'є. Зокрема, методом максимуму ентропії розраховані ФРРА аморфних плівок германію із експериментальних електронограм, зареєстрованих в обмеженому діапазоні хвильових векторів розсіювання до  $90 \text{ nm}^{-1}$ . Показано що:

- використання методу максимуму ентропії при  $s_2 = 90 \text{ nm}^{-1}$  дає змогу виявити на ФРРА всі піки, які отримуються при традиційному перетворенні Фур'є з  $s_2 = 170 \text{ nm}^{-1}$ ;
- метод максимуму ентропії усуває фальшиві піки на ФРРА, тоді як в методі фур'є-перетворення дані піки проявляються досить сильно навіть при  $s_2 = 170 \text{ nm}^{-1}$ ;
- метод максимуму ентропії при  $s_2 = 90 \text{ nm}^{-1}$  суттєво покращує розділення піків ФРРА, в порівнянні з фур'є-перетворенням навіть при  $s_2 = 170 \text{ nm}^{-1}$ .

## ВИСНОВКИ

1. Вияснено фізичні, методологічні, методичні та математичні причини прояву недоліків методу ФРРА в електронографії. 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 електроннографічними методами.

3. Вперше встановлено, що в електроннографії 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 зондуючого 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 електронogram 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.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. 1001–1010.
2. Боркач Є. І. Межа застосовності методу функцій радіального розподілу атомів аморфних речовин в електронграфії / Є. І. Боркач, В. П. Іваницький, **М. М. Рябощук**, В. І. Сабов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 971–973.
3. **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.
4. **Рябощук М. М.** Розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини в електронграфії / М. М. Рябощук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 4. – С. 844–849.
5. Іваницький В. В. „Нульове” розсіювання в електронграфії неупорядкованих наноматеріалів / В. В. Іваницький, В. П. Іваницький, **М. М. Рябощук**, В. І. Сабов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, № 1. – С. 219–226.
6. 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.

7. **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.
8. **Рябощук М. М.** Вплив виду атомів на параметри розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини / М. М. Рябощук // Матеріали Міжнародної конференції “Наноструктурні системи: технології – структура – властивості – застосування” (НСС – 2008). – Ужгород, 2008. – С. 163.
9. **Рябощук М. М.** Моделювання процесу дифракції електронів на аморфних речовинах / М. М. Рябощук // ІЕФ-2007: конференція молодих учених й аспірантів, 14 - 19 травня 2007 р.: програма та тези доповідей. – Ужгород, 2007. – С. 187.
10. Іваницький В. П. Вплив орієнтації міжатомних відстаней та їх вклад в формування електронограм від аморфних речовин / В. П. Іваницький, **М. М. Рябощук** // Матеріали X Міжнародної конф. “Фізика і технологія тонких плівок” (МКФТТП-Х). Т.1. – Ів. Франківськ (Україна), 2005. – С. 377.

## АНОТАЦІЯ

**Рябощук М.М. Закономірності розсіювання електронів при електронографічних дослідженнях аморфних речовин. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. - Сумський державний університет, Україна, Суми, 2011.

На простих структурних моделях теоретично досліджено закономірності процесів формування електронограм від аморфних речовин та наноматеріалів. Проаналізовано вплив різних наближень, які використовуються у традиційному методі функцій радіального розподілу, на достовірність та точність отримуваних кількісних параметрів структури ближнього порядку.

Розроблено рекомендації для удосконалення методу електронографії при вивченні будови атомних сіток аморфних речовин та наноматеріалів. Виявлені в роботі закономірності можуть також бути покладені в основу методів експериментального визначення параметрів ближнього порядку аморфних речовин безпосередньо із експериментальної інтенсивності

розсіювання електронів без застосування інтегрального фур'є-перетворення.

**Ключові слова:** аморфні матеріали, структура, електронна дифракція, електроннографія, методи функцій радіального розподілу атомів.

## АННОТАЦІЯ

**Рябоцук М.М. Закономерности рассеивания электронов при электронографических исследованиях аморфных веществ. - Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – физика приборов, элементов и систем. - Сумской государственной университет, Украина, Сумы, 2011.

Исследовано рассеивание электронов при дифракционных электронографических исследованиях структуры неупорядоченных атомных сеток аморфных веществ. На простых структурных моделях теоретически исследованы общие закономерности процессов формирования электронограм от аморфных веществ и наноматериалов. Показано, что атомные пары с различной ориентацией в пространстве относительно зондирующего пучка дают существенно неравномерный вклад в интерференционную функцию Дебая. При этом основную структурную информацию в интерференционную функцию дают атомные пары, которые ориентированы в зондирующем пучке под углом  $40^\circ - 90^\circ$ . Важная структурная информация содержится в интерференционных функциях в широком диапазоне задания волновых векторов  $0 < s < 200 \text{ нм}^{-1}$ , что требует регистрации экспериментальных электронограм в данном диапазоне.

Выявлены четкие закономерности поведения параметров электронограм аморфных веществ в зависимости от особенностей структуры их ближнего порядка. Проанализировано влияние различных приближений, используемых в традиционном методе функций радиального распределения, на достоверность и точность получаемых количественных параметров структуры ближнего порядка аморфных веществ методами электронографии. Впервые показано, что этот метод имеет ряд недостатков при его использовании для экспериментального анализа структуры неупорядоченных наносистем.

Установлено, что в методе функций радиального распределения атомов методологическая замена реальной неупорядоченной дискретной атомной сетки континуальной непрерывной функцией радиального распределения атомов есть достаточно "грубым" приближением, которое существенно ухудшает достоверность и точность метода. С целью

устранения этого недостатка предложено основой анализа ближнего и промежуточного порядка аморфных веществ электронографическим методом взять интерференционную функцию Дебая для одной дискретной пары атомов неупорядоченной сетки.

Впервые показано, что в электронографии наноматериалов проявляется существенное "нулевое" рассеивание, которым, в отличие от рентгенографии, нельзя пренебрегать. Получено математическое соотношение, описывающее интенсивность нулевого рассеивания электронов на однородных тонких пленках.

Отмечено, что достоверные с точностью до 3 - 5% функции радиального распределения получаются только при фурье-преобразовании интерференционных функций аморфных веществ, в которых дисперсии распределения межатомных расстояний в координационных сферах превышают  $0,001 \text{ нм}^2$ .

Разработаны рекомендации для усовершенствования метода электронографии при изучении строения атомных сеток аморфных веществ и наноматериалов. Для этого предложено заменить процедуру интегрального фурье-преобразования при расчетах параметров БП аморфных веществ прямым анализом интерференционных функций Дебая разных дискретных пар атомов неупорядоченной сетки. Показано, что основная информация про структуру атомной сетки аморфных веществ содержится уже в первом максимуме интерференционных функций, который формируется рефлексами первого та второго порядков дифракции электронов на атомных парах. На этом основании обосновано возможность извлечения достоверной информации об атомной структуре аморфных веществ из интерференционных функций, определенных экспериментально в узком диапазоне волновых векторов рассеяния электронов от 5 до  $100 \text{ нм}^{-1}$ . Выявленные в работе закономерности могут быть положены в основу методов экспериментального определения параметров ближнего порядка аморфных веществ непосредственно из экспериментальной интенсивности рассеивания электронов без применения интегрального фурье-преобразования.

**Ключевые слова:** аморфные материалы, структура, электронная дифракция, электронография, методы функций радиального распределения.

**SUMMARY****Ryaboschuk M.M. Electron scattering regularities at electron diffraction investigation of amorphous materials. - Manuscript.**

Thesis for a completion of candidate science degree in physics and mathematics, specialty - 01.04.01. - physics of devices, components and systems. - Sumy State University, Ukraine, Sumy, 2011.

In simple structural models theoretically explored general regularities of the electron patterns formation for-amorphous materials and nanomaterials. The influence of various approximations used in the traditional method of radial distribution functions are analyzed on the reliability and accuracy of quantitative short order structure parameters of amorphous materials.

The recommendations for improving the method of electron diffraction in the study of atomic structure of amorphous materials and nanomaterials are made. Revealed in this work regularities may also be the basis of the experimental determination of short-range order parameters of amorphous materials directly from the experimental electron scattering intensity without the use of the integral Fourier transform.

**Keywords:** amorphous materials, structure, electron diffraction, methods of radial distribution functions.



Підписано до друку 15.09.2011.

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 1,0.

Зам. № 45. Наклад 100 прим.

Видавництво УжНУ «Говерла». м. Ужгород, вул. Капітульна, 18. Тел.: 3-32-48.

*Свідоцтво про внесення до державного реєстру видавців, виготівників  
і розповсюджувачів видавничої продукції – Серія Зт №32 від 31 травня 2006 р.*