

УДК 539.24; 539.25

Г.М. Іваницька<sup>1</sup>, В.С. Ковтуненко<sup>2</sup>, Є.І. Боркач<sup>3</sup>, М.М. Рябощук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 13  
e-mail: ivanc@mail.uzhgorod.ua

<sup>2</sup>Черкаський державний технологічний університет, 18006, м. Черкаси, бул. Шевченка, 460

<sup>3</sup>Закарпатський угорський педагогічний інститут, 90200, м. Берегово, бул. Д. Йієша, 1,  
e-mail: barkats@kmf.uz.ua.

## УМОВИ ЗАСТОСОВНОСТІ МЕТОДУ ФУНКЦІЙ РАДІАЛЬНОГО РОЗПОДІЛУ АТОМІВ ДЛЯ НЕВПОРЯДКОВАНИХ НАНОРОЗМІРНИХ ОБ'ЄКТІВ

Проаналізовано вплив поверхневих атомів нанозразків на точність визначення параметрів їх ближнього порядку методом функцій радіального розподілу атомів. Показано, що експериментально достовірні дані цим методом можна отримати лише для об'єктів, розміри яких перевищують певне граничне значення, величина якого залежить від форми нанозразків. Теоретично розраховані граничні розміри нанооб'єктів у вигляді тонких плівок (гранична товщина 20 нм) та сферичних зерен (граничний діаметр 60 нм).

**Ключові слова:** електронографія, аморфні речовини, функція радіального розподілу атомів.

### Вступ

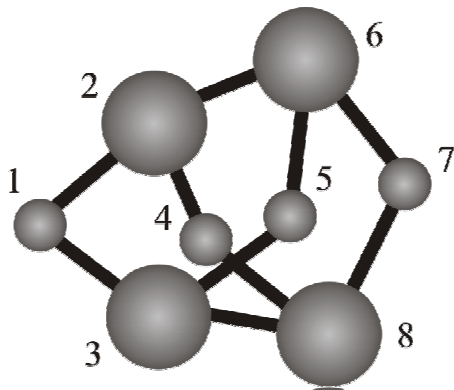
Розсіяні на речовині рентгенівські промені, електрони або нейтрони містять цінну інформацію про просторову структуру атомної сітки, амплітуду теплових коливань атомів та інші властивості конденсованих систем. Основним завданням методів дифракційних досліджень полягає в розробці надійних способів вилучення цієї інформації. Але результати таких досліджень різних авторів навіть для однієї і тієї ж речовини не завжди добре узгоджуються між собою. Особливо це проявляється у випадку вивчення структури ближнього порядку зразків нанометрових розмірів. Детальний аналіз показує, що такі розбіжності зумовлені як недоліками методики експериментальних дифракційних досліджень, так і ігноруванням важливих особливостей вивчення структури атомних сіток маленьких наномірних об'ємів речовин [1]. Одна із таких особливостей полягає у суттєво різному вкладі в загальну дифракційну картину атомів поверхні і об'єму зразків. Для неупорядкованих речовин це буде впливати на параметри розрахованих

функцій радіального розподілу атомів. Дослідженню фізичних умов, при яких починає суттєво проявлятися вплив поверхневих атомів на функції радіального розподілу нанооб'єктів присвячена дана робота.

### Теоретична основа досліджень

Найбільш близьким до реального фізичного процесу формування дифрактограм аморфними речовинами є математичне співвідношення, вперше отримане Дебаєм [2]. Воно визначає розподіл інтенсивності дифрактограми, отриманої від газу, що складається з однакових  $N$ -атомних молекул. Пронумеруємо всі атоми однієї молекули газу від 1 до  $N$  (рис. 1). Тоді міжатомні відстані в молекулі позначатимемо через  $r_{ij}$ , де  $i$  та  $j$  – номери двох атомів молекули, розділених даною відстанню. Провівши усереднення інтенсивності розсіювання електронів за всіма орієнтаціями молекул газу у просторі, отримують відому формулу Дебая:

$$I(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N F_i(s) F_j(s) \cdot \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}.$$

Рис. 1. Одна з можливих молекул  $As_4S_4$  із  $N = 8$ 

У отриманій подвійній сумі можна виділити  $N$  членів, кожен із яких відповідає одному і тому ж атому. Для них  $i = j$ ,  $r_{ij} = 0$  та  $\sin(sr_{ij}) / r_{ij} = 1$ . Тоді можна записати:

$$I(s) = \sum_{i=1}^N F_i^2(s) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N F_i(s) F_j(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}.$$

Перший доданок правої частини отриманого співвідношення визначає почерговий вибір кожного атома молекули в якості центрального для аналізу процесів розсіювання з його участю. Одночасно цей доданок задає некогерентну складову розсіювання електронів атомами молекули, як незалежними розсіюючими центрами. Інтерференційні ж ефекти між розсіяними на атомах молекули хвилями визначає другий доданок. Саме він несе в собі інформаційну частину дифрактограми від молекулярного газу. Вказані вище математичні співвідношення можна використати і для аморфних речовин. Але у випадку зразків з нанометровими розмірами, це можна робити при виконанні кількох важливих умов. Визначимо їх із аналізу відмінностей вкладів в інтерференційні ефекти електронних хвиль, розсіяних атомами із різним положенням в атомній неупорядкованій сітці малих розмірів.

### Результати досліджень та їх аналіз

Для спрощення аналізу розглянемо найбільш поширений тип нанорозмірних неупорядкованих об'єктів – тонкі аморфні плівки. Виділимо в них ту частину

досліджуваного зразка, яка опромінюється зондуємим пучком при дифракційних дослідженнях. В електроннографії дана частина, як правило, має форму циліндра (рис. 2). Його висота рівна товщині досліджуваного зразка  $d$ , а діаметр  $D$  дорівнює діаметру зондуємого електронного пучка. У виділеній циліндричній області, з точки зору умов утворення дифракційної картини, слід розрізнити дві різні підобласті: граничну  $\Gamma$  та внутрішню базову  $B$  (рис. 3).

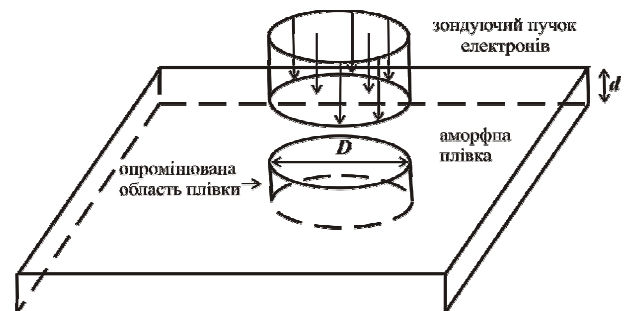


Рис. 2. Форма опромінюваної зондуємим електронним пучком області плівки

Гранична підобласть охоплює тонкий зовнішній шар всієї циліндричної ділянки. Товщина цього шару має бути приблизно рівною радіусу кореляції  $R_k$  топологічного структурного упорядкування атомної сітки або радіусу кореляції ближнього та проміжного порядків. Величина цього радіуса для аморфних речовин відповідає  $\sim 1$  нм [3]. Вся інша частина виділеної циліндричної ділянки буде тепер відноситися до внутрішньої підобласті  $B$ .

Фізичною основою виділення даних двох підобластей є різний їх вклад у формування дифрактограм. Всі атоми внутрішньої підобласті беруть участь у формуванні дифракційної картини без всяких обмежень і на «рівноправних» умовах. Атоми ж граничної підобласті, з точки зору їх вкладу в дифракційну картину, знаходяться в різних умовах (рис. 4). Зокрема, атоми в центрі сегмента (1) та в центрі півкулі (2) обумовлюють різні інтерференційні ефекти із своїми найближчими сусідами. Це зв'язано з тим, що чим ближче до границь циліндричної ділянки знаходиться атом, то тим меншим буде його вклад у загальну дифракційну картину. Наприклад, атом, розміщений у

середині підобласті Г, буде формувати дифракційну картину за рахунок інтерференції електронних хвиль, розсіяних на всіх атомах сегменту 1 (рис. 4). Атом же, розміщений на границі опромінюваної області, буде формувати дифракційну картину за рахунок інтерференції електронних хвиль, розсіяних лише на всіх атомах півкулі 2. Зрозуміло, що вклад другого атома в загальну дифракційну картину буде значно меншим, ніж першого.

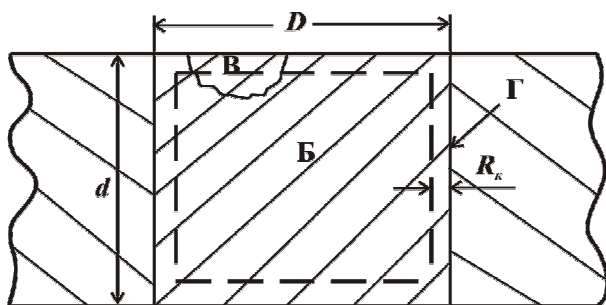


Рис. 3. Переріз опромінюваної циліндричної області площиною, яка проходить через діаметр цієї області і перпендикулярна до поверхні плівки

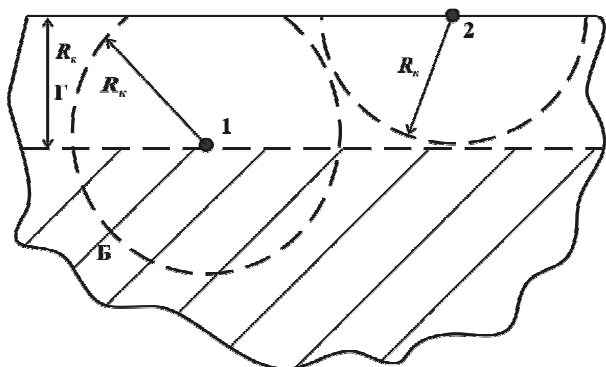


Рис. 4. Збільшена картина частини перерізу В з рис. 3

Знайдемо відношення  $\gamma$  кількостей атомів, які знаходяться в підобластях Г та Б. Для макрооднорідних зразків воно буде рівним відношенню об'ємів цих підобластей. При товщині граничного шару  $R_k$  об'єм області Б буде рівним:

$$V_B = \pi \cdot (D - 2R_k)^2 (d - 2R_k) / 4.$$

Відповідно, об'єм області Г знайдемо як:

$$V_G = \pi \cdot D^2 d / 4 - V_B.$$

Тоді відношення  $\gamma$  буде рівне:

$$\gamma = \frac{V_G}{V_B} = \frac{D^2 d}{(D - 2R_k)^2 (d - 2R_k)} - 1.$$

У типових умовах електронграфічного експерименту можна прийняти  $D = 10 - 40$  мкм, а  $d = 10 - 100$  нм. Тоді, враховуючи, що  $D \gg R_k$ , запишемо:

$$\gamma = \frac{d}{(d - 2R_k)} - 1 = \frac{2R_k}{(d - 2R_k)}.$$

Врахуємо також, що, як мінімум, атоми граничної області на 50 відсотків дають такий же вклад у дифракційну картину, як і атоми базової області Б. Тоді можна прийняти, що відносна частина атомів  $\gamma_1$ , вклад яких у дифракційну картину спотворюється граничними ефектами, не буде перевищувати величину  $\gamma/2$  (рис. 4). Відповідно:

$$\gamma_1 = \frac{R_k}{(d - 2R_k)}.$$

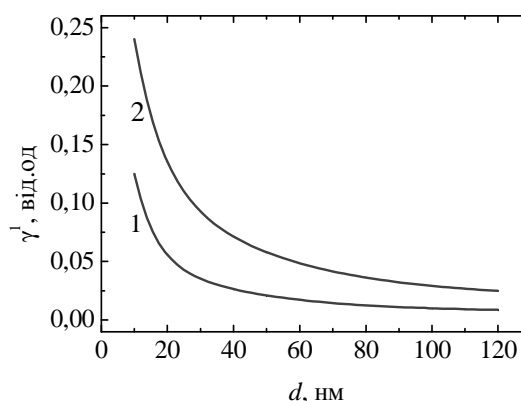


Рис. 5. Залежність параметра  $\gamma_1$  від товщини аморфної плівки (крива 1) та аморфних сферичних зерен (крива 2) при типовому значенні кореляційного радіуса БП  $R_k = 1$  нм

Як слідує із отриманого виразу, величина  $\gamma_1$  визначається фактично товщиною досліджуваного зразка  $d$ , оскільки радіус кореляцій ближнього та проміжного порядків атомних сіток більшості аморфних речовин можна вважати постійним і близьким до 1 нм. На рис. 5 (крива 1) наведено залежність параметру  $\gamma_1$  від товщини досліджуваного зразка при  $R_k = 1$  нм. Аналіз цієї залежності показує, що, в межах похибки типового дифракційного експерименту на невпорядкованих тонких плівках 4 – 5%, впливом атомів граничної підобласті Г на загальну дифракційну картину можна нехтувати, якщо товщина досліджуваного зразка перевищує 20 нм.

У випадку наномірних об'єктів з

іншою геометричною формою математичні вирази для параметра  $\gamma_1$  будуть іншими. Їх легко можна отримати, провівши прості математичні розрахунки, аналогічні проробленим вище. Зокрема, отримана нами залежність  $\gamma_1$  для зразків сферичної форми від їхнього діаметра  $d$  визначається таким математичним співвідношенням:

$$\gamma_1 = \frac{3R_k}{d} - \frac{6R_k^2}{d^2}.$$

Графік отриманої залежності у випадку  $R_k = 1$  нм наведений на рис. 5 (крива 2). Із його аналізу слідує, що для сферичних нанозразків використання традиційного методу функцій радіального розподілу атомів є виправданим при їх діаметрах  $d > 60$  нм.

## Висновки

1. При застосуванні формули Дебая та експериментального методу функцій радіального розподілу атомів у дослідженнях структури ближнього порядку неупорядкованих нанооб'єктів слід враховувати суттєво різний вклад у загальну дифракційну картину атомів поверхні і об'єму зразків.

2. Для достатньо точного визначення параметрів ближнього порядку атомних сіток даних нанооб'єктів, їх розміри мають перевищувати певне граничне значення.

3. Граничні значення розмірів нанозразків суттєво залежать від їх форми. Зокрема, для тонких аморфних плівок гранична товщина рівна 20 нм, а для аморфних сферичних зерен граничний діаметр рівний 60 нм.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Стеців Я.И., Юречко Р.Я. Дифракционные исследования структуры расплавов. I. Определение и нормирование структурных факторов // Исследование металлических расплавов: Научные сообщения IV Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1980. – С. 16-19.
2. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов / Дутчак Я.И. – Львов: Вища школа, 1977. – 162 с.
3. Cockayne D.J.H. 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.

Стаття надійшла до редакції 26.11.12

G.M. Ivanitska<sup>1</sup>, V.S. Kovtunenکو<sup>2</sup>, E.I. Borkach<sup>3</sup>, M.M. Ryaboschuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, 13 Kapitulna Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

e-mail: ivanc@mail.uzgorod.ua.

<sup>2</sup>Cherkasy State Technological University, 460 Shevchenko Str., 18006, Cherkasy, Ukraine

<sup>3</sup>Transcarpathian Hungarian Pedagogical Institute, 1 D. Iyasha blvd., 90200, Beregovo, Ukraine

## CONDITIONS OF APPLICATION OF THE METHOD OF FUNCTIONS OF RADIAL DISTRIBUTION OF ATOMS FOR DISORDER NANOSAMPLES

Influence of superficial atoms amorphous nanosamples on accuracy of definition of parameters of their near order is analysed by a method of functions of radial distribution of atoms. It is shown that experimentally authentic given by this method it is possible to receive only for the objects which sizes exceed boundary value. The size of boundary value depends on the form nanosamples. The boundary sizes nanosamples at a kind of thin films (a boundary thickness of 20 nanometers) and spherical grains (boundary diameter of 60 nanometers) are theoretically calculated.

**Keywords:** electron diffraction, amorphous state, radial distribution function.

Г.М. Іваницька<sup>1</sup>, В.С. Ковтуненко<sup>2</sup>, Е.І. Боркач<sup>3</sup>, М.М. Рябощук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, ул. Капітульна, 13

e-mail: ivanc@mail.uzgorod.ua.

<sup>2</sup>Черкаський державний технологічний університет, 18006, Черкаси,

бул. Шевченко, 460

<sup>3</sup>Закарпатський венгерський педагогічний інститут, 90200, Берегове, бул. Д. Ійеша, 1

## УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ФУНКЦИЙ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ДЛЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ

Проанализировано влияние поверхностных атомов аморфных нанобъектов на точность определения параметров их ближнего порядка методом функций радиального распределения атомов. Показано, что экспериментально достоверные данные этим методом можно получить только для объектов, размеры которых превышают граничное значение. Величина граничного значения зависит от формы нанобъектов. Теоретически рассчитаны граничные размеры нано образцов в виде тонких пленок (граничная толщина 20 нм) и сферических зерен (граничный диаметр 60 нм).

**Ключевые слова:** электронография, аморфное состояние, функция радиального распределения атомов.