

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

НАНОСИСТЕМИ,  
НАНОМАТЕРІАЛИ,  
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**  
**ТОМ 5, ВИПУСК 1**

РВВ ІМФ  
КИЇВ — 2007

PACS numbers: 07.78.+s, 61.14.Dc, 61.14.Hg, 61.14.Lj, 61.43.-j, 61.85.+p, 68.37.Nq

## **«Нульове» розсіяння в електронографії неупорядкованих наноматеріалів**

В. В. Іваницький, В. П. Іваницький, М. М. Рябошук, В. І. Сабов

*Ужгородський національний університет,  
вул. Підгірна, 54,  
88000 Ужгород, Україна*

Виконано теоретичну аналізу нульового розсіяння в електронографії наноматеріалів. Показано, що на відміну від рентгенографії, в електронографічних дослідженнях просте нехтування нульовим розсіянням є неправомірним. Його інтенсивність в області векторів розсіяння електронів  $s < 15 \text{ nm}^{-1}$  може складати десятки процентів від величини максимумів структурного фактору об'єкту. В наближенні, коли товщина зразків не перевищує 100 нм, одержано просте співвідношення, яке дозволяє враховувати нульове розсіяння в практичній електронографії.

The theoretical analysis of a 'zero scattering' in an electron-diffraction investigation is carried out. As shown, in contrast to an X-ray analysis, at electron-diffraction examinations, the zero scattering has the considerable quantity in a wide area of the scattering vectors, which covers a structural factor of structural site too. Therefore, the simple neglect this scattering at calculations of radial-distribution functions may give the essential errors and, accordingly, the inadequate analysis of the obtained results.

Проведен теоретический анализ нулевого рассеяния в электронографии наноматериалов. Показано, что, в отличие от рентгенографии, при электронографических исследованиях простое пренебрежение нулевым рассеянием некорректно. Его интенсивность в области векторов рассеяния электронов  $s < 15 \text{ nm}^{-1}$  может составлять десятки процентов от величины максимумов структурного фактора объекта. В приближении, когда толщина образцов не превышает 100 нм, получено простое соотношение, которое позволяет учитывать нулевое рассеяние в практической электронографии.

**Ключові слова:** електронографія, структурна аналіза, неупорядковані наноматеріали, аморфні речовини.

*(Отримано 31 жовтня 2006 р.; після доопрацювання — 29 листопада 2006 р.)*

## 1. ВСТУП

Опис структури речовини передбачає перехід на масштабний рівень, співрозмірний з розмірами окремих атомів. В дифракційних дослідженнях основним структурним параметром виступають функції локальної густини різних структурних елементів  $\rho(\vec{r})$ , де  $\vec{r}$  — радіус-вектор відповідної точки простору в заданій системі відліку [1]. Тобто  $\rho(\vec{r})$  — це локальна густина певного підпервня структури в точці простору з радіус-вектором  $\vec{r}$ . Для одного і того ж об'єкта це може бути електронна густина, атомна густина, ядерна густина, густина електричного потенціалу, спінова густина та інше. Достовірність експериментального визначення даних характеристик методом функцій радіального розподілу (ФРР) визначається точністю вимірювання інтенсивності розсіяння відповідного випромінювання, яке використовується в дифракційній аналізі [2].

Звичайна техніка дифракційних досліджень не дозволяє достовірно визначити інтенсивність розсіяного випромінювання при малих  $s$ , близьких до нуля. Для дифракційних електроннографічних експериментів нижня межа векторів розсіяння  $s_{\min} = 0,3-0,7 \text{ \AA}^{-1}$ . Частину розсіяного дифрагованого випромінювання при  $s < s_{\min}$  називають «нульовим» розсіянням. Це розсіяння не враховується в традиційній процедурі розрахунку ФРР, оскільки вважається, що воно дає несуттєвий внесок в саму ФРР в області близького порядку [3].

В рентгенографії взаємодія зондувального випромінювання відбувається в об'ємі речовини, який можна брати у виді кулі із радіусом в кілька міліметрів. В таких умовах при проведенні дифракційних досліджень дійсно адекватним є використання «нульового» наближення [3]. В електроннографії ж взаємодія електронів з речовиною відбувається в об'ємі, що має форму циліндра діаметром в десятки мікрметрів (діаметер електронного жмута) 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 даній роботі провадиться аналіз особливостей «нульового» електроннографічного розсіяння та аналізується його вплив на точність розрахунків ФРР аморфних речовин.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Розподіл інтенсивності нульового розсіяння випромінювання в просторі векторів розсіяння  $s$  позначимо як  $I_0(s)$ , де  $s = 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta$ ,  $\lambda$  — довжина хвилі зондувального випромінювання,  $\theta$  — кут розсіяння. Нульове розсіяння обумовлюється ідеально однорідним «безструктурним» континуумом з густиною розсіювальних центрів  $\rho_0$  у виді зразка із об'ємом  $V$  та з формою, яка задається функцією форми

$\alpha(r)$ . В загальному випадку це розсіяння математично описується наступним виразом:

$$I_0(s) = \rho_0^2 V \int_V \alpha(r) \exp(isr \cos \theta) dV, \quad (1)$$

де  $r = |\vec{r}|$ , а  $\theta$  — кут між векторами  $\vec{s}$  та  $\vec{r}$ . Введенням функції  $\alpha(r)$  в структурній аналізі враховується лише та частина досліджуваного об'єкту, яка опромінюється. У рентгенографії вважають, що опромінювана область має форму кулі радіуса  $R$ . В таких умовах функція форми має вид [4]

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

Враховуючи аналітичний вираз для функції форми  $\alpha(r)$ , із (1) легко одержати вираз для нульового рентгенографічного розсіяння в наближенні сферичної форми опроміненої області [4].

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

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 (2), спостерігаються лише в області дуже малих векторів розсіяння. Оцінки показують, що величина  $I_0(s)$  в рентгенографії відмінна суттєво від нуля лише для  $s < \pi/R \approx 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ .

Використовуючи методику роботи [4], нами розрахована функція форми  $\alpha(r)$  для типової геометрії електроннографічного експерименту та проаналізовано її вплив на величину та характер розподілу інтенсивності нульового розсіяння в електроннографії.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗА

В електроннографії геометрична форма опромінюваної області являє собою циліндр з висотою  $H$  та радіусом основи  $R$  (рис. 1). Електроннограма такої області є результатом усереднення інтенсивностей розсіяння всіма її  $N$  атомами з врахуванням інтерференційних ефектів між всіма можливими парами атомів в ній. В процесі усереднення по черзі вибирається кожен атом із даної області, розміщений на кінці радіус-вектора  $\vec{r}'$ . Після цього враховуються інтерференційні ефекти розсіяння даного атома з усіма його сусідами, розміщеними на відстані радіус-вектора  $\vec{r}$  від даного (рис. 1).

Оскільки при усередненні ми маємо брати лише атоми, що ле-

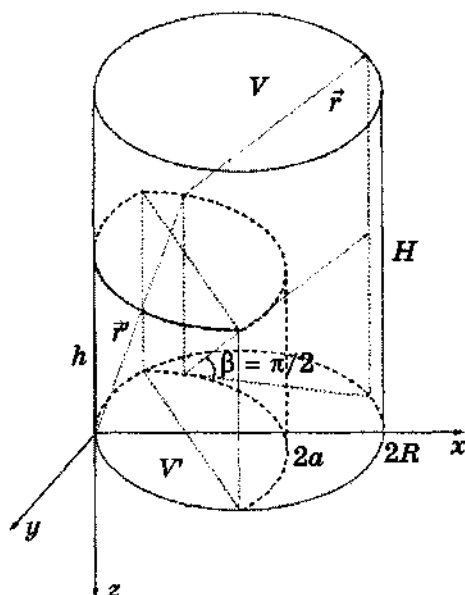


Рис. 1. Геометрія проведення дифракційного експерименту та формування функції форми в електронографії.

жать 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 про 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. 1). Кожна з половин є прямим циліндричним тілом висотою  $h$ , в основі якого лежить сегмент з висотою  $a$  (рис. 1). Величини  $h$  і  $a$  визначаються модулем вектора  $\vec{r}$  та його орієнтацією відносно напрямку поширення зондувального жмута. При падінні зондувального жмута вздовж осі  $z$  цей напрям можемо задати кутом  $\beta$ . В такому випадку

$$h = H - r|\cos\beta| \text{ і } a = R - r|\sin\beta|/2. \quad (3)$$

З врахуванням цих параметрів об'єм області  $V'$  буде функцією двох аргументів  $r$  та  $\beta$ . Аналітично його можна записати як

$$V'(r, \beta) = R^2 (H - r \cos \beta) \left[ 2 \arccos \left( \frac{r \sin \beta}{2R} \right) - \sin 2 \arccos \left( \frac{r \sin \beta}{2R} \right) \right]. \quad (4)$$

Відповідно, за визначенням [4], функція форми зразка в електронографії, —  $\alpha(r, \beta) = V''(r, \beta)/V$ , — теж буде залежною від двох аргументів. Тобто, на відміну від рентгенографії, де вважають, що функція форми залежить лише від модуля вектора  $\vec{r}$ , функція форми в електронографії залежить як від модуля вектора  $\vec{r}$ , так і від його орієнтації відносно зондувального жмута. Це відображає вплив асиметрії форми опромінюваної області зразка в електронографічних методах. Результатом такого впливу є різнний внесок атомів в усереднену функцію атомної густини по різних напрямках досліджуваного об'єкта. Слід відмітити, що в загальному випадку в [3] теж відмічається факт залежності функції форми від напрямку падіння на зразок зондувального випромінювання.

Практичний інтерес представляє розгляд функції форми лише для тих значень  $\vec{r}$ , в межах яких існує близький порядок структури аморфних речовин. Такій ситуації відповідають граничні величини  $r = 4\text{--}5$  нм [5]. При типових для електронографії значеннях  $R = 20$  мкм аргумент  $\frac{r \sin \beta}{2R}$  практично рівний нулю. В результаті в (4) співмножник в квадратних дужках можна прийняти рівним 1. Відповідно, функція форми в електронографії в даному наближенні прийме простий вид:

$$\alpha(r, \beta) = 1 - \frac{r}{H} \cos \beta. \quad (5)$$

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

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

На рисунку 2 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 зондувальному жмуту ( $\beta = 0$ ). 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 по величині стають співрозмірними із типовими похибками електронографічного методу досліджень.

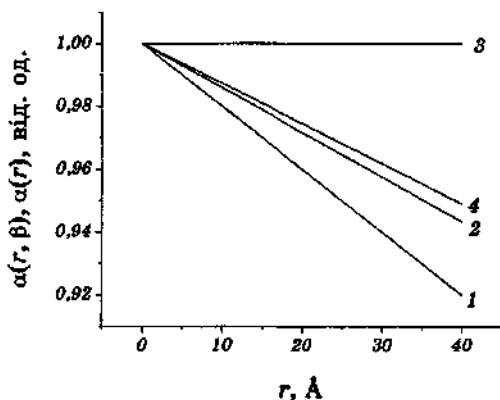


Рис. 2. Функція форми в електронографії для досліджуваних зразків з товщиною  $H = 50$  нм для кутів  $\beta = 0^\circ$  (1),  $\beta = 45^\circ$  (2),  $\beta = 90^\circ$  (3) та усереднена функція форми (4).

В процесі електронографічного експерименту нульове розсіяння формується за рахунок внеску різних орієнтацій по куту  $\beta$ . Тому експериментальне нульове розсіяння буде результатом усереднення по всіх можливих рівно імовірних орієнтаціях напрямку розсіяння відносно зондувального жмуту. Даний результат ми врахуємо, розраховавши середню електронографічну функцію форми

$$\alpha(r) = \overline{\alpha(r, \beta)} = 1 - \frac{r}{H} \overline{\cos \beta} = 1 - \frac{2r}{\pi H}. \quad (6)$$

Проведена аналіза 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 вияснення і можливості використання нульового наближення в даних умовах. Для цього, використовуючи отриманий аналітичний вираз для усередненої функції форми (6), можна розрахувати по (1) електронографічну інтенсивність нульового розсіяння, 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  $r_{\max} = \pi H / 2$ . В результаті інтегрування одержуємо:

$$I_0(s) = \frac{2\pi\rho_0}{s^3} \sin \frac{\pi s H}{2} - \frac{16\rho_0}{s^4 H} \cos \frac{\pi s H}{2} + \frac{16\rho_0}{s^4 H}. \quad (7)$$

Аналіза виразу (7) показує, що переважаючий внесок у нульове розсіяння електронів дає складова  $\frac{2\pi\rho_0}{s^3} \sin \frac{\pi s H}{2}$ . Вона являє собою

високочастотні осциляції інтенсивності з періодом  $s_T = \frac{4}{H}$  і амплітудою  $\frac{2\pi\rho_0}{s^3}$ . Вклади двох інших складових на кілька порядків менші і в першому наближенні ними можна нехтувати. Внаслідок того, що період  $s_T$  на порядки менший роздільної здатності електронно-зондових приладів, то експериментально високочастотні осциляції нульової інтенсивності будуть згладжуватися, даючи усереднені значення  $\frac{\sqrt{2}\pi\rho_0}{s^3}$ .

Таким чином, рентгенівське нульове розсіяння визначається в значній мірі розмірами досліджуваного зразка. Інтенсивність нульового розсіяння електронів при умові  $H \ll R$  практично не залежить від розмірів зразка, а задається лише атомною густиною досліджуваної речовини. Основний внесок в це розсіяння дає ділянка з малими значеннями  $s < 15 \text{ нм}^{-1}$ . Розрахунки показують, що в області  $s = 10 \text{ нм}^{-1}$ , яка відповідає проявам ефектів проміжного порядку аморфних речовин, нульове розсіяння електронів може складати десятки процентів від структурної частини розсіяння. В областях же  $s > 20 \text{ нм}^{-1}$ , де на структурному факторі проявляються ефекти ближнього порядку, вклад нульового розсіяння спадає до кількох процентів, що стає співрозмірним із похибками електроннографічного експерименту. Слід також відмітити, що для речовин, в склад яких входять атоми з легкими хімічними елементами, нульове розсіяння буде відігравати більш суттєву роль за рахунок збільшення їх атомної густини  $\rho_0$ . Для таких об'єктів нульове розсіяння може бути суттєвим і в області прояву на структурному факторі ефектів ближнього порядку.

Просте перенесення висновків теорії розсіяння рентгенівських променів на випадок електроннографії наноматеріалів не завжди правомірне. Зокрема, в електроннографічних дослідженнях не правомірним є просте нехтування нульовим розсіянням. Його інтенсивність в області  $s < 15 \text{ нм}^{-1}$  може складати десятки процентів від величини максимумів структурного фактору об'єкту. В наближенні, коли товщина зразків не перевищує 100 нм, отримано просте співвідношення, яке дозволяє враховувати нульове розсіяння в електроннографії.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов, А. С. Илюшин, С. В. Никитина, *Дифракционный и резонансный структурный анализ* (Москва: Наука: 1980).
2. Я. И. Стецов, Р. Я. Юречко, *Исследование металлических расплавов*



(Свердловск: 1980), ч. 2.

3. В. Н. Филиппович, *Журнал теоретической и экспериментальной физики*, 25: 1604 (1955).
4. Я. И. Дутчак, *Рентгенография жидких металлов* (Львов: Изд. при ЛГУ «Вища школа»: 1987).
5. S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials* (London: Longman Scientific and Technical: 1990).