ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 4 (2007) С. 844-849

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 4 (2007) P. 844-849

PACS: 61.64.+W, 68.37.VJ, 68.65.+K,73.21+B

ISSN 1729-4428

М.М. Рябощук

# Розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини в електронографії

*Ужгородський національний університет. м. Ужгород, вул. Капітульна, 13, тел-614417, E-mail:ivanc@mail.uzgorod.ua*

Досліджено вплив орієнтації пари атомів відносно зондую чого електронного пучка на розподіл інтенсивності дифракції в електронографії. Показано що основну інформацію в електронограмах дають вклади пар атомів орієнтованих під кутом $\alpha = 40°…90°$ до зондую чого електронного пучка. Виявлено загальні закономірності впливу орієнтації атомних пар на дифракційну картину.

**Ключові слова:** електронна дифракція, аморфні матеріали

*Стаття поступила до редакції 04.05.2007; прийнята до друку 14.09.2007*

## Вступ

В дослідженнях будови аморфних речовин все більше виходять з того, що останні не демонструють повної розупорядкованості на локальному структурному рівні. В багатьох випадках виявляється схильність аморфних матеріалів до переважаючого формування одних локальних атомних конфігурацій в порівнянні з іншими. Це виявляється у вигляді цілого ряду таких "тонких" структурних ефектів, як молекулярно фазова сепарація [1], природна та стимульована оптична анізотропії [2,3], проміжкові структурні фази [4], реверсивні "термічні "вікна" [5] та інше. Ці ефекти особливим чином можуть проявлятися в різних аморфних станах, зокрема, у стеклах і тонких плівках, що може послужити важливим доповнюючим моментом для розуміння природи та механізмів реалізації даних ефектів.

З іншого боку, саме тонкоплівковий стан аморфних речовин є найбільш перспективним з точки зору його практичного використання. Тому доцільно розширити експериментальні дослідження аморфних речовин саме у вигляді тонких плівок. А для таких об'єктів особливо ефективними методами структурних досліджень виступають просвічуюча електронна мікроскопія та електронографія [6]. 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 аморфних речовин розроблявся з використанням простого "механічного" перенесення багатьох підходів методу дифракції рентгенівських хвиль з не повним урахуванням суттєвих відмінностей між ними. Така ситуація робить важливим питання детального аналізу достовірності та точності результатів, отримуваних методами електронної дифракції для аморфних речовин. У зв'язку з цим особливого значення набуває правильне розуміння суті процесу інтерференції електронних хвиль на аморфних речовинах, які зумовлюють утворення їх дифрактограми, що значною мірою може впливати на коректність інтерпретації отримуваних експериментальних результатів та на точність визначення структурних параметрів.

## I. Методика досліджень

Конденсована речовина являє собою систему атомів, зв'язаних між собою відповідними хімічними зв'язками. На атомному масштабі така система утворює своєрідну трьохмірну сітку. Вершинами комірок такої сітки є окремі атоми, а сторони комірок утворюються уявними відрізками, на кінцях кожного з яких розміщені два довільні атоми. Саме пару таких атомів зручно вибрати у якості найпростішого базового структурного елементу для дослідження процесів утворення дифракційної картини від аморфних об'єктів [1], оскільки інтерференція хвиль на такій парі відображає в найбільш прозорому виді більшість особливостей процесів електронної дифракції.

Отже, розглянемо ідеалізовану модель у виді двох однакових атомів $A_1$ та $A_2$, взаємне положення яких в просторі задається вектором міжатомної відстані $\vec{r}$ (рис. 1). Орієнтацію осей лабораторної системи координат xyz та положення її початку вибрано таким чином, щоб один із атомів (наприклад $A_1$) знаходтвся в початку координат, а вектор $\vec{r}$ щоб

лежав в площині x0y. Зондуючий електронний пучок у виді плоскої хвилі падає на атоми вздовж осі z. Напрям його падіння задамо хвильовим вектором $\vec{k}_0$, а орієнтацію міжатомного вектора $\vec{r}$ відносно падаючого електронного пучка – кутом $\alpha$.

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 $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$. Напрям поширення розсіяної хвилі відносно зондуючого пучка задамо кутом розсіювання $2\theta$. Для встановлення взаємного розміщення вектора $\vec{r}$ і $\vec{k}$ побудуємо проекцію ОС хвильового вектора розсіяної хвилі на площину x0y. Тоді кут $\varphi$ між проекцією ОС та віссю *x* разом із кутом $\alpha$ задаватимуть в просторі напрямок розсіювання електронів відносно міжатомного вектора $\vec{r}$.

Оскільки ми маємо лише два атоми, то доцільно використати дискретний підхід для аналізу інтенсивності розсіювання електронного пучка такою системою. Відповідно з [2] у випадку двох атомів сумарна інтенсивність розсіювання прийме вид:

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

де $F_i(s)$ – атомна амплітуда розсіювання електронів *i* – им атомом, *C* – константа, яка вираховує умови проведення дифракційного експерименту і надалі її умовою можемо взяти рівною 1, j – умовна одиниця, $\vec{r}_i$ – радіус вектор розміщення i-го атому відносно початку системи координат.

Відповідно із прийнятими нами умовами, вектор $\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0$ має таку ж проекцію на площину x0y, що і вектор $\vec{k}$ (рис.1). Одночасно, вектор розсіювання $\vec{s}$ утворює із цією площиною кут $\theta$, що слідує із геометричних побудов на рис.1 (кут між вектором $\vec{s}$ та відрізком O′′C′′). Крім цього $|\vec{s}| = 2|\vec{k}|\sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta = s$. Врахування всіх введених вище умов та прості перетворення подвійної суми (2.1), дають слідуючий вираз для інтенсивності розсіювання електронів парою атомів у залежності від їх орієнтації у просторі відносно зондуючого пучка:

$$I_2(s) = F_1^2(s)\exp[j\vec{s}(\vec{r}_1 - \vec{r}_1)] + F_1(s)F_2(s)\exp[j\vec{s}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] +$$
$$+F_1(s)F_2(s)\exp[j\vec{s}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)] + F_2^2(s)\exp[j\vec{s}(\vec{r}_2 - \vec{r}_2)] =$$
$$= F_1^2(s) + F_2^2(s) + F_1(s)F_2(s)[\exp(j\vec{s}\vec{r}) + \exp(-j\vec{s}\vec{r})] =$$
$$= F_1^2(s) + F_2^2(s) + 2F_1(s)F_2(s)\cos(\vec{s}\vec{r}).$$

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

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

де $\beta$ – кут між векторами $\vec{s}$ та $\vec{r}$. Для зображення кута $\beta$ на рис.1 зручно здійснити паралельний

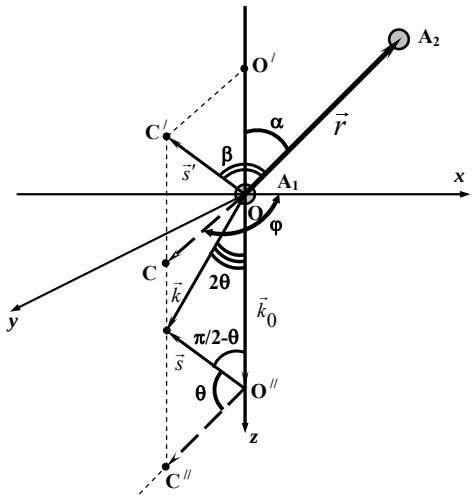



**Рис. 1.** Найпростіший базовий структурний елемент для вивчення формуючих дифракційних процесів в аморфних речовинах.

переніс вектора $\vec{s}$ в положення $\vec{s}\,'$ так, щоб його початок сумістився з початком вектора $\vec{r}$.

Для загального аналізу картини розсіювання електронів при зміні орієнтації пари атомів в просторі слід встановити зв'язок між кутами $\alpha$, $\beta$ та $\theta$. З цією метою більш детально проаналізуємо геометричні особливості процесу розсіювання. Як видно з побудов рис.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 тотожнім йому обертанням вектора розсіювання $\vec{s}$ (або $\vec{s}\,'$) на ті ж самі кути $\varphi$. В результаті вектор $\vec{s}$, виступаючи в ролі твірної, описуватиме свій конус (рис.2). На цей

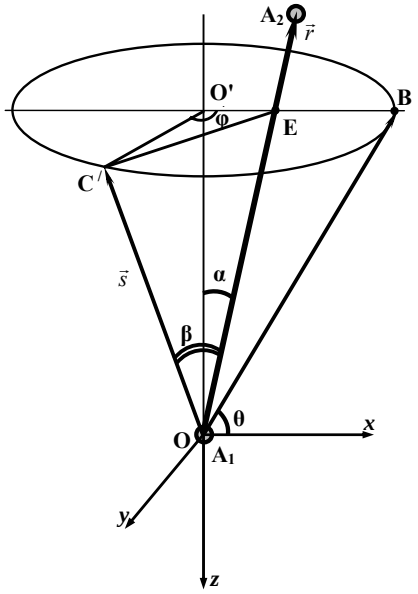



**Рис. 2.** Трансформована модель найпростішого базового структурного елементу.

же рисунок перенесено необхідні побудови із рис.1. З

геометричних співвідношень слідує ряд простих закономірностей: OB=OC′=$s$; O′C′=O′B=$s$·cosθ; OO′=$s$·sinθ; O′E=OO′·tgα=$s$·sinθ·tgα; OE=OO′/cosα= =$s$·sinθ/cosα. Тоді із розгляду трикутників O′C′E та OC′E слідує: $s^2\cos^2\theta+s^2\sin^2\theta\,tg^2\alpha-2s^2\cos\theta\sin\theta\,tg\alpha\cos\varphi=s^2+s^2\sin^2\theta/\cos^2\alpha-2s^2\sin\theta\cos\beta/\cos\alpha$. Зробивши прості перетворення в цьому співвідношенні, отримаємо, що $\cos\beta=\sin\theta\cos\alpha+\cos\theta\sin\alpha\cos\varphi$. Підставивши знайдене значення cosβ в (2.2), отримаємо в явному виді залежність інтенсивності розсіювання електронного пучка від орієнтації пари атомів в просторі (тобто від кута α) та від напрямку розсіювання (тобто від кутів θ та φ):

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

Отримане 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 розсіювання (2.3), яка описується законом косинуса від складного аргумента. Для детального вивчення особливостей такого розсіювання проведемо розрахунки просторового розподілу інтенсивності розсіювання електронів на парі атомів при її різній орієнтації відносно зондуючого пучка. Для конкретності в розрахунках візьмемо $r$=0,2 нм, а λ=0,01 нм, що є типовим для електронографічних досліджень. Відповідно із симетрією картини розсіювання кут α змінюватимемо від 0 до π/2, а кут φ – від 0 до π. Розрахунки проведемо до граничних значень величини $s$=200 нм$^{-1}$, що відповідає реальним умовам електронографічного експерименту.

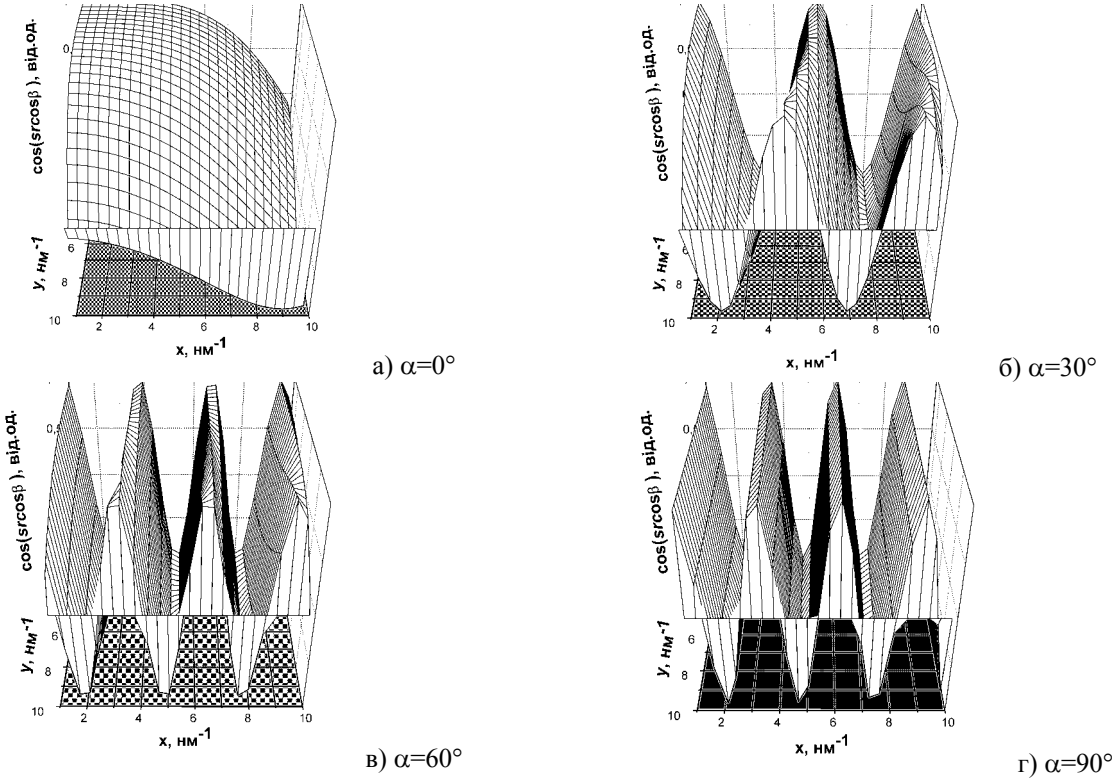
Відповідно з (2.2) інтенсивність розсіювання електронного пучка парою атомів розподіляється в просторі по закону

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

Тобто, при фіксованому положенні міжатомного вектора відносно зондуючого пучка (фіксований кут α) інтенсивність розсіювання електронів в певному напрямку задається двома незалежними кутами: кутом розсіювання 2θ та кутом β між вектором розсіювання $\vec{s}$ і вектором орієнтації молекули $\vec{r}$.

## II. Результати та їх аналіз

Узагальнені результати моделювання функції $\cos(sr\cos\beta)\cos(sr\cos\beta)$ приведені на рис.3. Тут зображено трьохмірні просторові профілі характеру розсіюваня електронів двохатомною молекулою при кутах її орієнтації α=0, 30, 60 та 90 градусів. Враховуючи симетричність функції розподілу інтенсивності відносно осей *ox* та *oy* на рисунках відображена лише їх четверта частина із додатними значеннями координат по цих осях. Як видно, картина розсіювання електронів кардинально змінюється із зміною кута α. При орієнтації




а) α=0° б) α=30°

в) α=60° г) α=90°

**Рис. 3.** Трьохмірні просторові профілі розсіювання електронів двохатомною молекулою із міжатомною відстанню 0,25 нм при різних кутах α її орієнтації відносно зондуючого пучка (λ=0,01 нм).

міжатомного вектора вздовж зондуючого пучка ($\alpha$=0°) на електронограмі практично відсутня структурна частина розсіювання електронів у виді піків інтерференційного підсилення хвиль (рис.3а). Перший такий пік для даної електронограми лежить в околі 150 нм$^{-1}$, що знаходиться за межами звичайної експериментальної електронограми. В масштабі таких реальних електронограм вклад в структурну частину розсіювання починають давати своїм рефлексом першого порядку дифракції пари атомів лише з орієнтацією $\alpha$>10°. Із подальшим збільшенням кута $\alpha$ інтерференційний вклад розсіювання різко зростає (рис.3б). При наближенні ж до орієнтації молекул до $\alpha\approx$90° отримуємо картину розсіювання (рис.3в), у формуванні якої беруть участь вже повні рефлекси трьох різних порядків дифракції.

Цікавими виявилися і геометричні форми окремих рефлексів інтерференції в просторі (рис.3). Особливо звертає на себе увагу сильне збільшення анізотропії електронограм відносно кута $\varphi$ при рості кута $\alpha$ від 0° до 90°. Як видно із наведеного рисунку, для орієнтації молекул із $\alpha$=0° інтерференційна картина являє собою широкий дзвоноподібний циліндрично-симетричний практично безструктурний розподіл. Із збільшенням $\alpha$ інтерференційна картина перетворюється у витягнуті вздовж осі *y* гофри, які наближаються до хвилевидної поверхні із напрямком "руху" хвиль вздовж осі *x* при $\alpha\rightarrow$90°. Одночасно з цим відбувається і суттєве звуження центрального піку розсіювання.

Приведені на рис.3 інтерференційні картини відображають загальний характер розсіювання електронів на парі атомів, любих хімічних елементів із фіксованою відстанню *r*. Для отримання ж реальної інтенсивності розсіювання необхідно врахувати атомні амплітуди $F(s)$ конкретних хімічних елементів, що утворюють досліджувану пару. Такі розрахунки були нами проведені для трьох випадків. Перший випадок відповідає двом "тяжким" атомам германію, другий – двом "легким" атомам сірки, трейтій – одному "тяжкому" і одному "легкому" атомам в парі Ge-S. Результати моделювання для пари Ge-S приведені на рис.4.

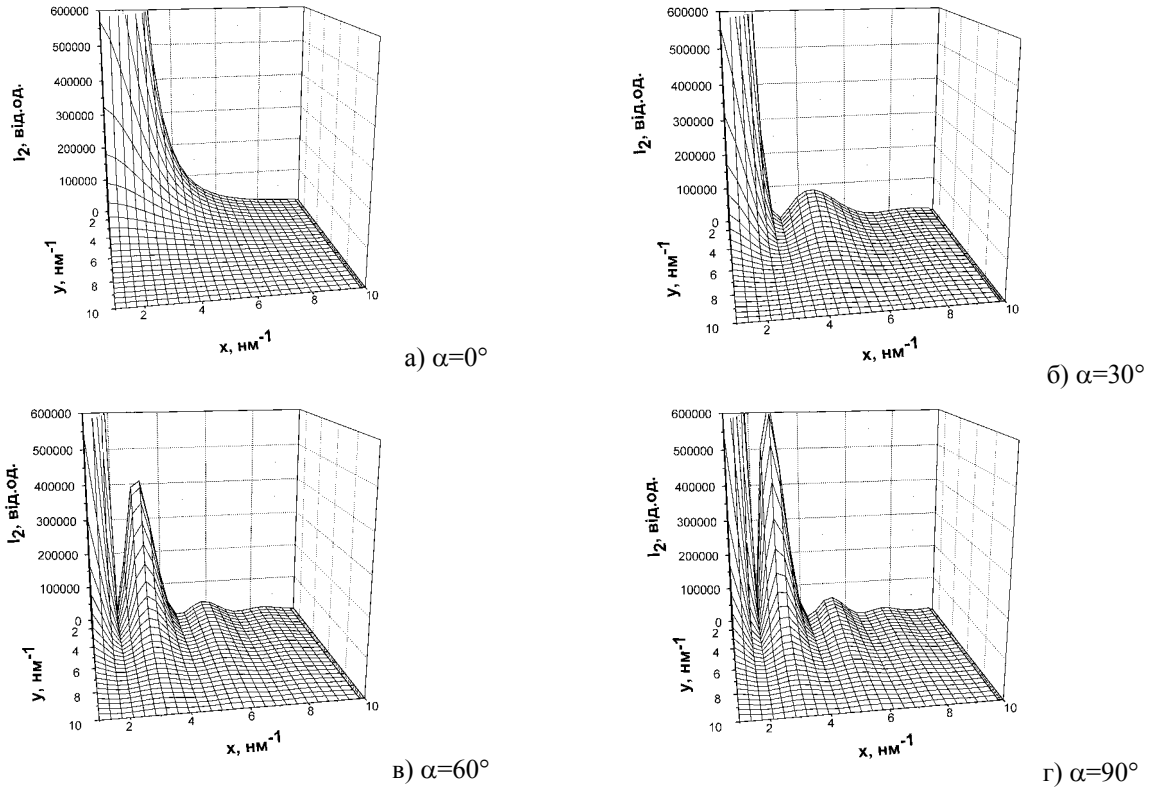
На рисунку чітко проявляється вплив ефекту різкого спадання величини атомних електронних факторів із ростом вектора розсіювання S. В результаті дифракційні піки зосереджуються в області розсіювання, розміщеній вздовш площини *zox*. При віддалені від цієї площини інтенсивність піків дуже швидко зменшується.

Вплив орієнтації атомних пар на дифрактограми із ростом кута $\alpha$ від 0 до 90º проявляється в наступних закономірностях (числові дані виявлених закономірностей для пар із різних атомів приведені в таблиці):

1. Інтерференційні піки все ближче наближаються до центра дифрактограми (положення першого максимуму зміщується від ~140 нм$^{-1}$ до ~30 нм$^{-1}$).

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

3. Поступово зменшується ширина центрального




а) $\alpha$=0° б) $\alpha$=30°

в) $\alpha$=60° г) $\alpha$=90°

**Рис. 4.** Модельна електронограма від пари атомів Ge із *r*=0,25 нм, розміщених під різним кутом $\alpha$ до зондуючого пучка ($\lambda$=0,01 нм).

**Таблиця**

Числові дані виявлених закономірностей для пар із різних атомів.

| Параметри дифрактограми / Вид атомної пари та кут α | Положення першого піку $S_1$, $нм^{-1}$ | Ітенсивність першого піку $I_1$, від.од. | Ширина в основі центрального піку $\Delta S_0$, $нм^{-1}$ | Ширина в основі першого дифракційного піку $\Delta S_1$, $нм^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Ge-Ge, α=0º | 140 | 40 | 120 | 60 |
| Ge-Ge, α=30º | 45 | 80 | 60 | 35 |
| Ge-Ge, α=60º | 30 | 420 | 45 | 25 |
| Ge-Ge, α=90º | 30 | 610 | 35 | 25 |
| Ge-S, α=0º | 150 | 20 | 100 | 80 |
| Ge-S, α=30º | 50 | 40 | 70 | 40 |
| Ge-S, α=60º | 33 | 200 | 50 | 30 |
| Ge-S, α=90º | 28 | 300 | 40 | 25 |
| S-S, α=0º | 160 | 20 | 100 | 90 |
| S-S, α=30º | 55 | 30 | 75 | 40 |
| S-S, α=60º | 35 | 150 | 50 | 30 |
| S-S, α=90º | 32 | 220 | 45 | 25 |

малокутового піку розсіювання від ~120 $нм^{-1}$ до ~40 $нм^{-1}$.

4. Спадають ширини дифракційних піків різних порядків (для першого пику ширина основизменшується від ~60 $нм^{-1}$ до ~25 $нм^{-1}$).

Таким чином ріст кута орієнтації атомної пари відносно напрямку поширення зондуючого пучка у виді загального ефекту веде до все більш чіткої та контрастної дифракційної картини. В такій повідінці прослідковується повна аналогія з характером розподілу інтенсивності дифрагованого на щілині оптичного випромінювання.

Із зміною сортів атомів в парі найбільш сильно змінюються інтенсивність та ширина першого дифракційного піку. 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 забезпечується при кутах α>40°, а такі ж зміни ширини першого піку характерні для кутів α<40°.

Положення першого дифракційного піку та ширина центрального розсіяного пучка електронограм залежить від виду атомів в парі значно менше. При переході від пари з “легких” атомів S–S до пари з “тяжких” атомів Ge–Ge величини даних змін не перевищують 5-7 %.

При утворені із атомних пар з різною орієнтацією єдиної розсіюючої системи її дифрактограма являє собою суперпозицію приведених на рис.3 картин.

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 отриманих результатів, а лише 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 $нм^{-1}$ майже вдвічі. Основна ж частка коротких відстаней бере участь у формуванні інтерференційної функції в області векторів розсіювання більше 100 $нм^{-1}$.

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 інтенсивності осциляцій інтерференційних функцій від таких пар будуть «губитись» на фоні сильних осциляцій, зумовлених парами з більшими *r*.

Таким чином, інтерференційна функція складних аморфних речовин, отримана у звичайних умовах електронографічного експерименту, відображає внески різних міжатомних відстаней не пропорційно їх кількості у реальній структурі. Відповідно, методи ФРРА дають достовірні дані лише для строго ізотропних у структурному відношенні аморфних речовин. Більше того, для отримання достовірних даних по структурі таких речовин методами електронографії необхідне виконання кількох важливих умов.

1. Розширення області реєстрації електронограми до значень не менше 20 $Å^{-1}$, що відповідає рівномірному внеску різних міжатомних пар з точністю до 10 %.

2. Підвищення чутливості методів реєстрації для надійної фіксації на загальній електронограмі більш слабких внесків від атомних пар з малими міжатомними відстанями при великих *s* та від легких атомів.

3. Проведення вимірювань інтенсивності розсіювання електронів з різною орієнтацією досліджуваного зразка відносно зондуючого пучка, з

метою розширення інформативності експериментальних електронограм.

## Висновки

Звідси слідує, що експериментальні електронографічні дані відображають структуру аморфних речовин переважно характерну для напрямків, орієнтованих відносно зондуючого пучка під кутами $\alpha = 40°…90°$. Структура ж в напрямках, близьких до вектора падіння зондуючого пучка фактично не відображається на них.


[1] Cui Liuchun, P. Boolchand. Nanoscale Phase Separation of $GeS_2$ Glass. // *Philosophical Magazine*, **82**(15), pp. 1649-1657 (2002).

[2] M. Frumar, Z. Polak, Z. Cernosek. Raman Specra and Photostructural Changes in the short-range order of Amorphous As-S Chalcogenides. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. **256-257**, pp. 105-110 (1999).

[3] H. Oyanagi, A. Kolobov, K. Tanaka. Local Structure of photo-induced phases probed by X-Ray Absorption Spectroscopy: Photo-induced Anisotropy in Chalcogenide glasses. // *International Journal of Modern Physics*. **6B**(11-12), pp. 1721-1230 (2002).

[4] D.G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut. Rigidity transitions and molecular structure of $As_xSe_{1-x}$ glasses. // *Physical Review*, **62B**(14), pp. R9228-R9231 (2002).

[5] P. Boolchand, D.G. Georgiev, B. Goodman. Discovery of the Intermediate Phase in chalcogenide Glasses. // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. **3**(3), pp. 703-720 (2001).

[6] Ю.А. Куницький, Я.І. Купина. *Електронна мікроскопія: навчальний посібник*. Київ: Либідь, 392с. (1998).


M.M. Ryaboschuk

# Modeling of the Interference of Electron Waves Scattered on the Atomic Pair of the Substance

*Uzhgorod national university, Uzhgorod, 13 Kapitulna str., tel.-614417, E-mail: ivanc@mail.uzgorod.ua*

It was studied how the orientation of the atomic pair of the substance relative to an electron ray influences the general character of the distribution of interference intensity from the given pair as well as the qualitative contribution of atomic pairs with different orientation to the total diffraction pattern of the amorphous substance. It follows from here that experimental electron-diffraction data reflect the structure of amorphous substances which is predominantly characteristic for the directions oriented relative to the probing ray at angles $\alpha = 40°…90°$. The structure in the directions close to an incidence vector of the probing ray is not actually reflected in them.