

М.М. Рябошук

Розсіювання електронних хвиль парою атомів речовини в електроннографії

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

Досліджено вплив орієнтації пари атомів відносно зонду чого електронного пучка на розподіл інтенсивності дифракції в електроннографії. Показано що основну інформацію в електроннограмах дають вклади пар атомів орієнтованих під кутом $\alpha = 40^\circ \dots 90^\circ$ до зонду 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 анізотропія [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 електроннографія [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.

І. 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 x, y, z та положення її початку вибрано таким чином, щоб один із атомів (наприклад A_1) знаходився в початку координат, а вектор \vec{r} щоб

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

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

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

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 xOy , що і вектор \vec{k} (рис.1). Одночасно, вектор розсіювання \vec{s} утворює із цією площиною кут θ , що слідує із геометричних побудов на рис.1 (кут між вектором \vec{s} та відрізком $O''C''$). Крім цього

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

введених вище умов та прості перетворення подвійної суми (2.1), дають слідуєчий вираз для інтенсивності розсіювання електронів парою атомів у залежності від їх орієнтації у просторі відносно зондуєчого пучка:

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

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

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

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

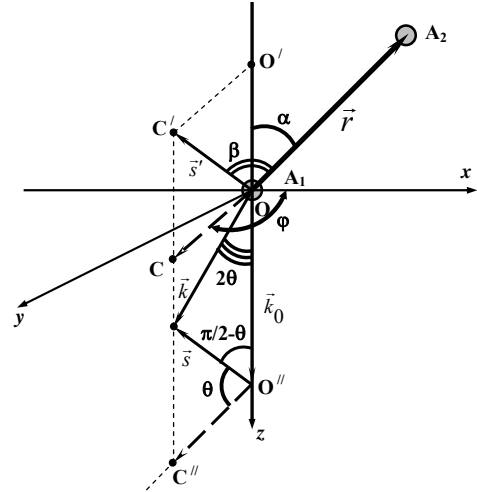


Рис. 1. Найпростіший базовий структурний елемент для вивчення формуючих дифракційних процесів в аморфних речовинах.

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 α , β та θ . З цією метою більш детально проаналізуємо геометричні особливості процесу розсіювання. Як видно з побудов рис.1, одному і тому ж куту розсіювання 2θ відповідає конус розсіяної хвилі, який утворюється шляхом обертання вектора \vec{k} відносно осі z на кут φ від нуля до 360 градусів. Таке обертання вектора \vec{k} можна замінити тотожним йому обертанням вектора розсіювання \vec{s} (або \vec{s}') на ті ж самі кути φ . В результаті вектор \vec{s} , виступаючи в ролі твірної, описуватиме свій конус (рис.2). На цей

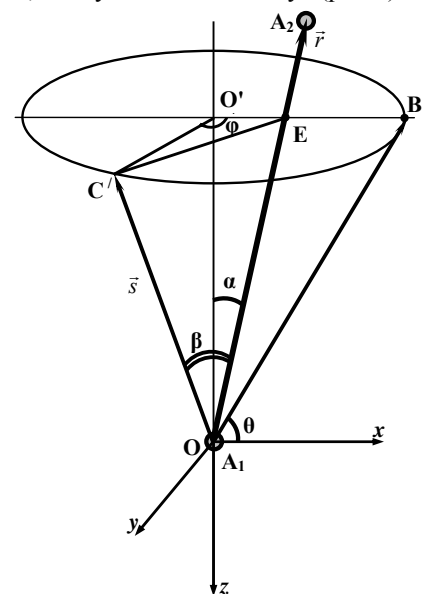


Рис. 2. Трансформована модель найпростішого базового структурного елементу.

же рисунок перенесено необхідні побудови із рис.1. З

геометричних співвідношень слідує ряд простих закономірностей: $OB=OC'=s$; $O'C'=O'B=s\cdot\cos\theta$; $OO'=s\cdot\sin\theta$; $O'E=OO'\cdot\tg\alpha=s\cdot\sin\theta\cdot\tg\alpha$; $OE=OO'/\cos\alpha=s\cdot\sin\theta/\cos\alpha$. Тоді із розгляду трикутників $O'C'E$ та $OC'E$ слідує: $s^2\cos^2\theta+s^2\sin^2\theta\tg^2\alpha-2s^2\cos\theta\sin\theta\tg\alpha\cos\varphi=s^2+s^2\sin^2\theta/\cos^2\alpha-2s^2\sin\theta\cos\beta/\cos\alpha$. Зробивши прості перетворення в цьому співвідношенні, отримаємо, що $\cos\beta=\sin\theta\cos\alpha+\cos\theta\sin\alpha\cos\varphi$. Підставивши знайдене значення $\cos\beta$ 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):

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

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 зонduючого пучка. Для конкретності в розрахунках візьмемо $r=0,2$ нм, а $\lambda=0,01$ нм, що є типовим для електроннографічних досліджень. Відповідно із симетрією картини розсіювання кут α змінюватимемо від 0 до $\pi/2$, а кут

φ – від 0 до π . Розрахунки проведемо до граничних значень величини $s=200$ нм⁻¹, що відповідає реальним умовам електроннографічного експерименту.

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

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

Тобто, при фіксованому положенні міжатомного вектора відносно зонduючого 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 розсіювання електронів двоухатомною молекулою при кутах її орієнтації $\alpha=0, 30, 60$ 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

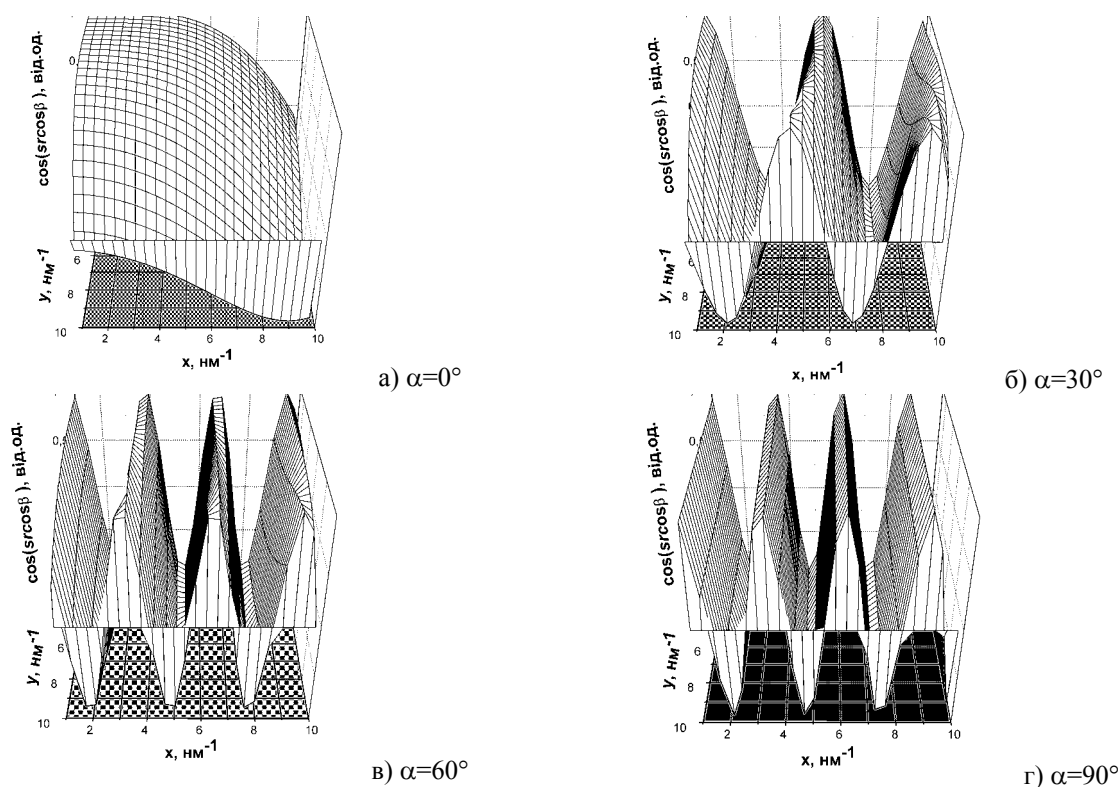


Рис. 3. Трьохмірні просторові профілі розсіювання електронів двоухатомною молекулою із міжатомною відстанню 0,25 нм при різних кутах α її орієнтації відносно зонduючого пучка ($\lambda=0,01$ нм).

міжатомного вектора вздовж зонduючого пучка ($\alpha=0^\circ$) на електронграмі практично відсутня структурна частина розсіювання електронів у виді піків інтерференційного підсилення хвиль (рис.3а). Перший такий пік для даної електронграми лежить в околі 150 nm^{-1} , що знаходиться за межами звичайної експериментальної електронграми. В масштабі таких реальних електронграм вклад в структурну частину розсіювання починають давати своїм рефлексом першого порядку дифракції пари атомів лише з орієнтацією $\alpha > 10^\circ$. Із подальшим збільшенням кута α інтерференційний вклад розсіювання різко зростає (рис.3б). При наближенні ж до орієнтації молекул до $\alpha \approx 90^\circ$ 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 електронграм відносно кута φ при рості кута α від 0° до 90° . Як видно із наведеного рисунку, для орієнтації молекул із $\alpha=0^\circ$ інтерференційна картина являє собою широкий дзвоноподібний циліндрично-симетричний практично безструктурний розподіл. Із збільшенням α інтерференційна картина перетворюється у витягнуті вздовж осі у гофри, які наближаються до хвилявидної поверхні із напрямком “руху” хвиль вздовж осі x при $\alpha \rightarrow 90^\circ$. Одночасно з цим відбувається і суттєве звуження центрального піку розсіювання.

Приведені на рис.3 інтерференційні картини

відображають загальний характер розсіювання електронів на парі атомів, любых 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, третій – 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 вздовж площини zox . При віддаленні від цієї площини інтенсивність піків дуже швидко зменшується.

Вплив орієнтації атомних пар на дифрактограми із ростом кута α від 0 до 90° 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 $\sim 140 \text{ nm}^{-1}$ до $\sim 30 \text{ nm}^{-1}$).
2. Різко росте висота інтерференційних піків (інтенсивність першого максимуму збільшується від ~ 40 від.од. до ~ 600 від.од.).
3. Поступово зменшується ширина центрального

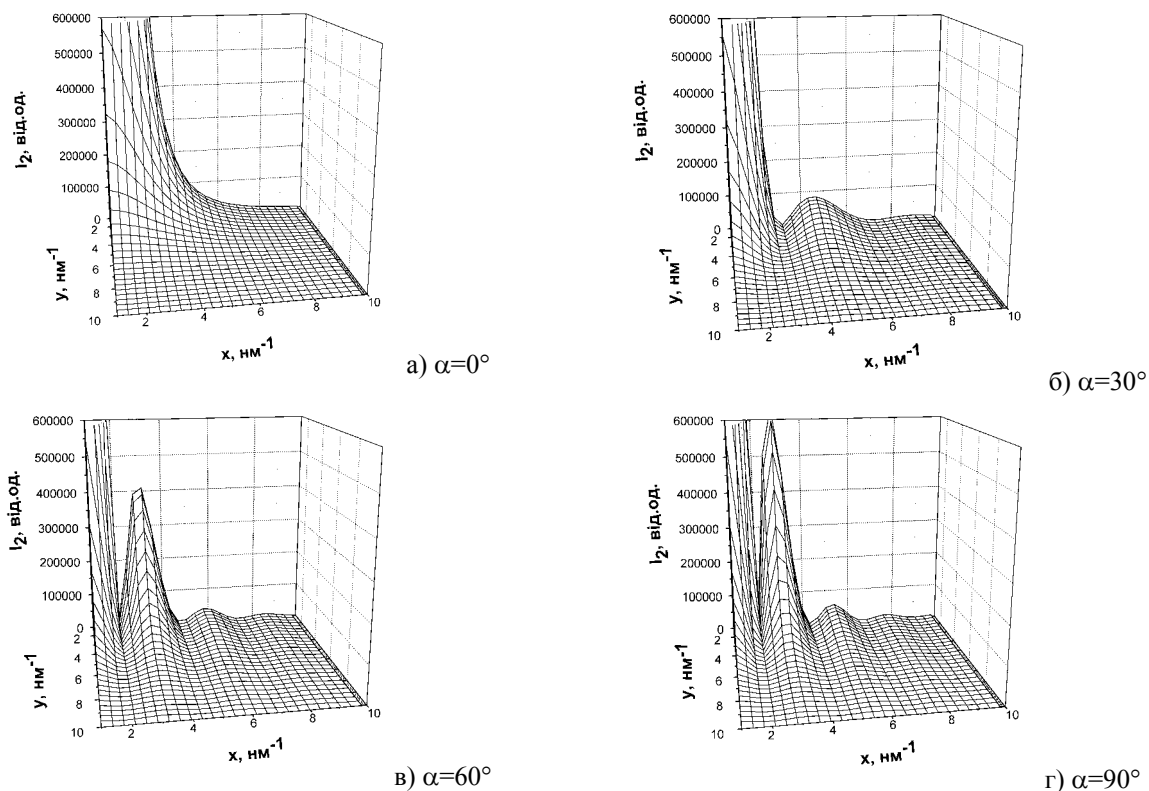


Рис. 4. Модельна електронграма від пари атомів Ge із $r=0,25 \text{ nm}$, розміщених під різним кутом α до зонduючого пучка ($\lambda=0,01 \text{ nm}$).

Таблиця

Числові дані виявлених закономірностей для пар із різних атомів.

Параметри дифрактограми	Положення першого піку S_1 , nm^{-1}	Інтенсивність першого піку I_1 , від. од.	Ширина в основі центрального піку ΔS_0 , nm^{-1}	Ширина в основі першого дифракційного піку ΔS_1 , nm^{-1}
Вид атомної пари та кут α				
Ge-Ge, $\alpha=0^\circ$	140	40	120	60
Ge-Ge, $\alpha=30^\circ$	45	80	60	35
Ge-Ge, $\alpha=60^\circ$	30	420	45	25
Ge-Ge, $\alpha=90^\circ$	30	610	35	25
Ge-S, $\alpha=0^\circ$	150	20	100	80
Ge-S, $\alpha=30^\circ$	50	40	70	40
Ge-S, $\alpha=60^\circ$	33	200	50	30
Ge-S, $\alpha=90^\circ$	28	300	40	25
S-S, $\alpha=0^\circ$	160	20	100	90
S-S, $\alpha=30^\circ$	55	30	75	40
S-S, $\alpha=60^\circ$	35	150	50	30
S-S, $\alpha=90^\circ$	32	220	45	25

малокутового піку розсіювання від $\sim 120 \text{ nm}^{-1}$ до $\sim 40 \text{ nm}^{-1}$.

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

Таким чином ріст кута орієнтації атомної пари відносно напрямку поширення зондуєного пучка у виді загального ефекту веде до все більш чіткої та контрастної дифракційної картини. В такій поведінці прослідковується повна аналогія з характером розподілу інтенсивності дифрагованого на щільні 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 $\alpha > 40^\circ$, а такі ж зміни ширини першого піку характерні для кутів $\alpha < 40^\circ$.

Положення першого дифракційного піку та ширина центрального розсіяного пучка електронів 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 утворенні 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 α . 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 nm^{-1} майже вдвічі. Основна ж частка коротких відстаней бере участь у формуванні інтерференційної функції в області векторів розсіювання більше 100 nm^{-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 електроннографічного експерименту, відображає внески різних міжатомних відстаней не пропорційно їх кількості у реальній структурі. Відповідно, методи ФРПА дають достовірні дані лише для строго ізотропних у структурному відношенні аморфних речовин. Більше того, для отримання достовірних даних по структурі таких речовин методами електроннографії необхідне виконання кількох важливих умов.

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

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

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

метою розширення інформативності експериментальних електроннограм.

аморфних речовин переважно характерну для напрямків, орієнтованих відносно зондуємого пучка під кутами $\alpha = 40^\circ \dots 90^\circ$. Структура ж в напрямках, близьких до вектора падіння зондуємого пучка фактично не відображається на них.

Висновки

Звідси слідує, що експериментальні електроннографічні дані відображають структуру

- [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 Spectra 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 $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ 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.uzhgorod.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 $\alpha = 40^\circ \dots 90^\circ$. The structure in the directions close to an incidence vector of the probing ray is not actually reflected in them.