

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АМОΡФНИХ РЕЧОВИН

Поняття про функцію радіального розподілу

Тверді тіла залежно від розміщення атомів чи молекул бувають кристалічними або аморфними. У кристалах атоми або молекули розміщені в строго визначеному порядку. Це дає змогу, знаючи закономірність розташування частинок в елементарній комірці, методом трансляції побудувати весь кристал.

В аморфних тілах таких закономірностей в розміщенні частинок не спостерігається. Тут можна говорити тільки про ближній порядок, який характеризується числом атомів, що оточують даний атом на певній відстані.

Аморфні тверді тіла мають ту особливість, що вони метастабільні і з часом переходять в кристалічний стан. Перехід від метастабільного до рівноважного кристалічного стану здійснюється шляхом теплових дифузійних процесів, які в твердому тілі при кімнатних температурах проходять дуже повільно.

Одержання метастабільного аморфного стану полегшується при конденсації атомарно-молекулярних пучків на холодні підкладки. Цим методом, охолоджуючи температуру підкладки до рідкого гелію, одержимо плівки вісмуту з аморфною структурою. Домішки газів, які потрапляють у процесі випаровування та конденсації атомарно-молекулярного пучка в плівку, стабілізують аморфну фазу.

Кількісний опис структури аморфних тіл проводиться за допомогою радіальної функції міжатомних відстаней $W(R)$ та функції радіального розподілу атомної густини $\rho(r)$. Розглянемо фізичний сенс цих функцій. Якщо система з N атомів займає об'єм V , то ймовірність знаходження фіксованих атомів (тобто пронумерованих атомів $1, 2, \dots, N$) у певних, строго визначених частинах об'єму (V_1, V_2, \dots, V_N), визначається добутком

$$d_p = \frac{V_1 \cdot V_2 \cdot \dots \cdot V_N}{V^N}. \quad (1)$$

У випадках реальних рідин і аморфних речовин, що складають з взаємодіючих атомів і молекул, які мають власний об'єм, ймовірність знаходження молекули або атома в об'ємі V_N залежить від того, де можуть перебувати інші атоми і молекули. Отже, для пари молекул існує ймовірний зв'язок, що кількісно описується функцією $W(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$. Тут \vec{R}_1 і \vec{R}_2 - вектори, що фіксують положення пари молекул відносно початку координат.

Для однорідного ізотропного середовища функція W залежить тільки від скалярної відстані між молекулами

$$W(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = W(\overrightarrow{R_1 - R_2}) = W(\vec{R}_{12}) = W(R) \quad (2)$$

і має назву радіальної функції міжатомних (міжмолекулярних) відстаней.

Очевидно, що функція $W(R)$ підлягає умові нормування

$$\frac{1}{V} \int_{(V)} W(R) dV = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} 4\pi R^2 W(R) dR = 1 \quad (3)$$

Функція $W(R)$ пов'язана з функцією атомної густини $u(r)$. Нехай у сферичному шарі dR між R та $R+dR$ знаходиться dN молекул. Тоді кількість молекул в одиницях об'єму $\rho = \frac{dN}{4\pi R^2 dR}$.

Зрозуміло, що значення u змінюється від одного шару до іншого залежно від радіуса сферичного шару, тобто u - функція R . Для неперервного середовища з об'ємом V маємо умову нормування

$$\frac{1}{V} \int u(R) dV = \int_0^{\infty} u(R) 4\pi R^2 dR = N - 1 \approx N \quad (4)$$

де N - кількість атомів в об'ємі V .

Порівнюючи $\frac{1}{N} \int_0^{\infty} p(R) 4\pi R^2 dR$ та $\frac{1}{N} \int_0^{\infty} W(R) 4\pi R^2 dR$, можемо записати $\frac{W}{N} = W(R)$, або

$$W(R) = \frac{p}{p_0}, \quad (5)$$

де p_0 - середня кількість молекул в одиниці об'єму. Зазначимо, що функція W має таку саму залежність від R , як і бінарна кореляційна функція.

Теоретичні обчислення бінарної функції складні навіть для випадку найпростіших рідин (наприклад, благородні гази). Однак є можливість пов'язати характер кутового розподілу інтенсивності розсіяння електронів із функцією міжатомної відстані $W(R)$. Виявляється, що у зв'язку з хвильовими властивостями електронів кутовий розподіл інтенсивності розсіяння електронів однорідним ізотропним середовищем виражається через функцію $W(R)$ і допускається Фур'є - перетворення, тобто за кривими розсіяння можна знайти реальний вигляд $W(R)$, і навпаки.

Для повного розуміння обґрунтованості такої операції слід розглянути характер розсіяння електронів в аморфних тілах.

Розсіяння електронів аморфними речовинами

Знайдемо амплітуду розсіяння електронів молекулою, яка складається з N однакових атомів. Положення атомів відносно будь-якого центра (початок координат) визначається радіус-вектором \vec{r}_n . Припустимо, що зразок малий і поглинанням електронів можна знехтувати, тобто на кожний атом падає хвиля де Бройля однакової амплітуди в напрямку S_0 . Амплітуда розсіяних у напрямку S електронів дорівнює сумі елементарних хвиль

$$A = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \sum_{n=1}^N f_n(S) e^{-2\pi i \frac{\vec{S}_1 - \vec{S}_0}{\lambda} \cdot \vec{r}_n} \quad (6)$$

де m - маса електрона; e - заряд електрона; h - постійна Планка; $f_n(S)$ - функція атомного розсіяння електронів для атома n ; $\vec{S}_1 - \vec{S}_0 = S$ - абсолютна величина $|S| = 2 \sin \vartheta$; 2ϑ - кут розсіяння.

Абсолютне значення квадрата амплітуди знайдемо, коли вираз (6) помножимо на комплексно спряжену величину

$$|A^2| = \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2 \sum_n \sum_q f_n(S) f_q(S) e^{\frac{2\pi i (\vec{r}_n - \vec{r}_q) \cdot \vec{S}}{\lambda}} \quad (7)$$

Подвійну суму беремо від 1 до N по всіх атомах молекули, причому спочатку один атом приймаємо за початковий, потім другий і т. д. Якщо n і q рівні, то $\vec{r}_n = \vec{r}_q$ і вираз (7) можна записати у такому вигляді:

$$|A^2| = c \left[\sum_{n=1}^N |f_n|^2 + \sum_{n \neq q} f_n f_q e^{\frac{2\pi i \vec{r}_{nq} \cdot \vec{S}}{\lambda}} \right] \quad (8)$$

де

$$c = \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2, \quad \vec{r}_{nq} = \vec{r}_n - \vec{r}_q.$$

Інтенсивність розсіяння електронів молекулою

$$I = \frac{|A^2|}{c} = \sum_{n=1}^N |f_n|^2 + \sum_{n \neq q} f_n f_q e^{\frac{2\pi i \vec{r}_{nq} \cdot \vec{S}}{\lambda}} \quad (9)$$

Величини f всі дійсні, і подвійна сума у формулі (9) містить лише косинуси з подвійним добутком функції f

$$I = \frac{|A^2|}{c} = \sum_{n=1}^N |f_n|^2 + 2 \sum_{n \neq q} f_n f_q \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \vec{r}_{nq} \cdot \vec{S} \right) \quad (10)$$

Формула (10) дає інтенсивність розсіяння електронів молекулою з деякою орієнтацією. Щоб одержати повну інтенсивність, вираз (10) проінтегруємо по всіх можливих орієнтаціях

$$I = \frac{1}{2} \sum_n \sum_q f_n f_q \int_0^\pi e^{\frac{2\pi}{\lambda} r_{nq} 2 \sin \vartheta \cos \beta} \sin \beta d\beta.$$

У підінтегральний вираз підставимо $S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta$ і візьмемо інтеграл

$$I = \frac{1}{2} \sum_n \sum_q \int_0^\pi f_{nq} e^{-iSr \cos \beta} \sin \beta d\beta = \frac{1}{2} \sum_n \sum_q f_n f_q \frac{2 \sin Sr}{Sr} \quad (11)$$

Ми одержали рівняння Дебая, яке дає змогу за розміщенням максимумів на кривій інтенсивності визначити міжатомні відстані.

***Відомості, які можна одержати без проведення
розрахунку кривої радіального розподілу.***

Існує спрощена методика обробки електронogram від аморфних речовин. Вона застосовується тоді, коли необхідно мати значення міжатомних відстаней, тобто радіуси координаційних сфер. Координаційні числа цим методом обчислювати неможливо.

Функція радіального розподілу для цього способу має такий вигляд:

$$u(r) = \sum_{k=1}^n I_k \frac{\sin S_k r}{S_k r}, \quad (12)$$

де r - міжатомні відстані; k - число дифузійних кілець; I_k - інтенсивність $S = 4\pi \sin \frac{D}{n}$ кільця, що оцінюється візуально.

Сума \sum для кожного значення r , яке задається, складається із стількох доданків, скільки є максимумів на електронogramі.

Вибравши початкове значення r_0 та задавши крок кривої Δr , проводять розрахунки вказаних сум для кожного r у вибраному діапазоні r . Потім зображають графічно залежність $u(r)$ і в точках максимумів кривої знаходять значення радіусів координаційних сфер.

Справді, послідовність максимумів на кривій інтенсивності визначається послідовністю максимумів функції $\frac{\sin Sr}{Sr}$. Наприклад, якщо ця функція має максимуми при значеннях Sr , рівних 7.73; 14.06; 20.46 ..., то можна записати

$$r_1 = \frac{7.73}{S_1} = \frac{14.06}{S_2} = \frac{20.46}{S_3} \quad (13)$$

Формула (13) дає наближене значення міжатомних відстаней і може використовуватися для визначення найкоротшої міжатомної відстані у рідинах з щільною упаковкою сферично-симетричних атомів. У випадку аморфних твердих тіл, в яких переважає ковалентний зв'язок формула (13) дає завищені значення найкоротших міжплощинних відстаней. Цей аналіз ще більш ускладнюється, коли на кривій інтенсивності присутні побічні максимуми, або у випадку молекулярних кристалів.

Метод кривих радіального розподілу

Детальну інформацію про внутрішню будову дає аналіз кривої радіального розподілу атомної густини в аморфній речовині. Для побудови кривих радіального розподілу атомної густини використовують експериментальні значення інтенсивності розсіяних електронів залежно від кута відбивання.

Якщо речовина містить атоми лише одного сорту, то $f_n - f_q = f_i$. Вираз (11) після сумування по всіх атомах запишеться

$$\bar{I} = Nf^2 \left[1 + \frac{\sum \sin Sr}{q Sr} \right] \quad (14)$$

Коли розподіл відстаней між атомами неперервний, то суму в формулі (14) можна замінити інтегралом. Крім того, у вираз (14) введемо поняття атомної густини $u(r)$. Число атомів у сферичному шарі товщиною dr на відстані від r до $r+dr$ від деякого початкового дорівнює $4\pi r^2 u(r) dr$.

Використовуючи рівняння (14), одержимо

$$I = Nf^2 \left[1 + \int_0^R 4\pi r^2 u(r) \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right] \quad (15)$$

де R - радіус об'єму.

Позначимо середню густину атомів u_0 і у формулі (15) віднімемо і додамо u_0 .

$$\bar{I} = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^R 4\pi r^2 [u(r) - u_0] \frac{\sin Sr}{Sr} dr + \int_0^R 4\pi r^2 u_0 \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right\} \quad (16)$$

Обчислимо значення другого інтегралу у виразі (16)

$$\int_0^R 4\pi r^2 u_0 \frac{\sin Sr}{Sr} = \frac{4\pi r^3}{3} u_0 \frac{3}{(Sr)^2} \left(\frac{\sin Sr}{Sr} - \cos Sr \right) \Big|_0^R$$

При $r=0$ інтеграл дорівнює нулеві. Справді, при $r=0$ маємо неозначеність $\left(\frac{\sin Sr}{Sr} - 1 \right)$ при $r \rightarrow 0$; оскільки $\lim_{Sr \rightarrow 0} \frac{\sin Sr}{Sr} = 1$, то нижня границя інтегрування дорівнює нулю. Верхня границя інтегрування при умові $R \gg S$ і не дуже малих значеннях S є неозначеність $\lim_{Sr \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin Sr}{Sr} - \cos Sr \right)$, $Sr \rightarrow \infty$. Розкриваючи неозначеність

$\lim_{Sr \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin Sr}{Sr} - \cos Sr \right)$ за правилом Лопітала, одержуємо

$$\lim_{Sr \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin(Sr)}{Sr} - \cos(Sr) \right) = \lim_{Sr \rightarrow \infty} \left(\frac{\cos Sr}{1} - \cos Sr \right) = 0.$$

Отже, другий інтеграл дорівнює нулеві.

Таким чином, вираз (16) можна записати

$$\bar{I} = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^R 4\pi r^2 [u(r) - u_0] \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right\}$$

або

$$\frac{I}{Nf^2} - 1 = \int_0^R 4\pi r^2 [u(r) - u_0] \frac{\sin Sr}{Sr} dr. \quad (17)$$

В інтегралі (17) замінимо границі інтегрування від 0 до ∞ , що можливе, оскільки функція $u(r)$ швидко наближається до u_0 , якщо r дорівнює декільком атомним діаметрам, тобто при $r \ll R$. Тоді рівняння (17) набуде вигляду

$$Si(S) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [u(r) - u_0] \sin Srd r, \quad (18)$$

де

$$i(S) = \left(\frac{I}{Nf^2} - 1 \right).$$

Шляхом перетворення рівняння (18) за теоремою Фур'є знаходимо

$$4\pi r [u(r) - u_0] = \frac{r}{\pi} \int_0^{\infty} Si(S) \sin Srd S,$$

або

$$4\pi r^2 u(r) = 4\pi r^2 u_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Si(S) \sin Srd S. \quad (19)$$

Формула (19) дає змогу знайти міжатомні відстані та кількість атомів, які оточують вибраний за початковий атом, у першій і наступних координаційних сферах. Середню атомну густину u_0 визначають таким способом:

$$u_0 = \frac{d}{Mm_H}, \quad (20)$$

де d - густина речовини, що досліджується, г/см³; M - молекулярна маса речовини; $m_H = 1.65 \cdot 10^{-24}$ г – маса атома водню.

Величину $i(S)$ визначають із експериментальної кривої інтенсивності пружно розсіяних електронів. У більшості випадків дифракційну картину від аморфних

речовин одержують на приладах, що не дають змоги позбутися непружного розсіяння електронів, і експериментальна крива інтенсивності містить як когерентне, так і некогерентне розсіяння, яке потрібно відокремити.

Побудова кривої інтенсивності розсіяння електронів для аморфних плівок.

Найбільш точно можна розрахувати структурні параметри аморфної речовини за електронограмами, знятими у режимі на “просвіт”.

У всі формули, що застосовуються для побудови кривої радіального розподілу, обчислення міжатомних відстаней, входить значення інтенсивності розсіяного променя. Слід відзначити, що в цих формулах при обчисленнях завжди мають на увазі інтенсивність когерентного розсіяння, тоді як в експерименті отримується значення інтенсивності, яке може значно відрізнятись від когерентної складової. Приймається, що експериментальна інтенсивність складається з когерентної та некогерентної складової і фону, тобто

$$I_{експ} = I_{ког} + I_{неког} + I_{фону} .$$

Для важких елементів частка некогерентної складової низька і, крім того, інтенсивність цієї складової дуже швидко зменшується при збільшенні кута розсіяння. Практично у більшості експериментів частку некогерентного розсіяння у загальній інтенсивності можна вважати рівною нулеві.

Інтенсивність фону, який утворюється внаслідок багатократного розсіяння електронів у речовині зразка, на краях діафрагм та за рахунок інших інструментальних факторів, становлять значну частину від експериментальної інтенсивності і мусить обов'язково враховуватися. Залежно від способу реєстрації розсіяних електронів одержуємо або зображення дифракційної картини на фотоплівці, або дифрактограму на тасьмі самописця. Для більшості приладів, якими обладнані лабораторії структурного аналізу, характерний фотографічний метод реєстрації. Тому подальший виклад буде стосуватися особливостей

Для одержання якісної електронограми перш за все необхідно виготовити досконалий об'єкт – аморфну плівку. Найбільш просто це зробити методом термічного випаровування. Багато речовин (наприклад, Gd, Si, Te, Se) при конденсації на підкладки (кімнатна температура) утворюються аморфні шари. До таких плівок висувається ряд вимог, що зумовлюються характером експерименту. По-перше, аморфна плівка (особливо для речовин з малим атомним номером) мусить бути якомога тонша, щоб звести до мінімуму багатократне розсіяння та вклад некогерентного розсіяння у загальну картину. По-друге, надто тонкі плівки вимагають створення спеціальних утримуючих покриттів на об'єктивних сітках, які можуть спотворювати істинну інтенсивність деформації. Оптимальну товщину плівки та інші параметри термічного наплення у кожному окремому випадку підбирають експериментально.

Для прецизійного вимірювання кутів розсіяння або залежності $I_{експ}(\bar{S})$ необхідно точно знати величину $L\lambda$ для даних умов зйомки. Тому найкраще нанести на частину зразка еталонну речовину і поряд з електронограмою аморфної плівки сфотографувати електронограму еталона. Інтенсивність обчислюється після

мікрофотометрування електронोगрама. Однак на плівці завжди фіксується почорніння, а не істинне значення інтенсивності. Для переводу величин почорніння в значення інтенсивностей необхідно мати денситометричну криву. Прийнято в кожному експерименті будувати криву залежності $f = k \log It$ за методом кривих експозицій. Це пов'язано з тим, що конкретний вид денситометричної кривої дуже чутливий до умов проявлення.

Побудувавши денситометричну криву, проводять перерахунок значень почорніння для кожної мікрофотометричної кривої у відносну інтенсивність. Щоб мати змогу порівнювати отримані значення, треба врахувати час експозиції кожної з профотометрованих електронोगрам, тобто звести їх до одного часу експозиції. Викреслюємо графік $I_{ексн}(\bar{S})$ і підводимо фон за однією з методик праць [1-3].

Після цього, віднімаючи значення інтенсивності фону від інтенсивності, отриманої експериментально, знаходимо інтенсивність когерентного розсіяння. Одержане значення інтенсивності необхідно пронормувати, тобто звести до однакових одиниць з квадратом атомного фактора цієї речовини. Нормування проводимо за методикою, запропонованою Б.К.Ванштейном [1]. Суть методу полягає

в тому, щоб, порівнюючи інтеграл $\int_0^{\infty} f^2(S) dS$ та $\int_0^{\infty} I_{ексн}(S) dS$, знайти множник, який задовільняв би рівність

$$\int_0^{\infty} f^2(S)^2 S dS = k \int_0^{\infty} I_{ексн}(S)^2 S dS .$$

Оскільки в умовах експерименту області значень \bar{S} обмежені, то операцію нормування доводиться проводити в заданому інтервалі значень \bar{S}

$$\int_{S_i}^{S_r} f^2(S) S^2 dS = k \int_{S_i}^{S_r} I_{ексн} S^2(S) dS .$$

Такий метод нормування має простий фізичний зміст. Сумарна енергія, розсіяна атомами чи молекулами об'єкта, не залежить від способу розміщення розсіюючих центрів у просторі, тобто структури об'єкта, а тільки від природи цих центрів.

Часто операцію нормування проводять іншим способом. Вважаючи, що на великих кутах (або при великих значеннях \bar{S}) когерентне розсіяння від структури втрачає осциляційний характер, прирівнюють значення інтенсивності розсіяння до значення квадрата атомного фактора для великих \bar{S} .

Взагалі, ці два методи рівноправні і однаково строгі, оскільки вони ґрунтуються на єдиному принципі.

На практиці корисно буває порівняти значення нормуючих множників, одержаних двома різними методами.

Хід виконання роботи

1. Приготувати об'єкт для досліджень методом термічного випаровування.
2. Отримати електронограму від об'єкта і сфотографувати її методом кратних експозицій.
3. Проявити і просушити сфотографовані пластинки. Записати залежність почорніння від кута для кожної з пластинок, знятих методом кратних експозицій.
4. Побудувати денситометричну криву.
5. Перевести за денситометричною кривою значення почорніння для кожної пластинки в значення відносної інтенсивності.
6. Побудувати графік експериментальної інтенсивності, попередньо звівши отримані дані до одного часу експозиції і обчисливши середнє арифметичне значення.
7. Підвести лінію фона під побудованою кривою.
8. Відняти значення I_p від $I_{експ}$ для кожного значення.
9. Провести операцію нормування.
10. Побудувати залежність інтенсивності когерентного розсіяння від S .

Список літератури

1. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. М., Изд-во АН СССР, 1965.
2. Набитович И.Д., Стецов Я.И., Волощук Я.В. "Кристаллография", 1967, т.12, №4, с.584.
3. Татарина Л.И. Электронография аморфных веществ. М., "Наука", 1972.

Контрольні запитання

1. Що таке крива інтенсивності для аморфних об'єктів?
2. Які умови мусять задовольняти об'єкти для електронографічних досліджень?
3. З яких компонент складається експериментально одержана інтенсивність розсіяних променів?
4. За рахунок яких процесів утворюється фон на електронограмах від аморфних речовин?
5. В чому полягає операція нормування кривої інтенсивності та який фізичний сенс цієї операції?