

УДК 548.31

АВТОМАТИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОСТРОЕНИЯ ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2020 г. О. И. Васин^а, В. В. Новикова^б, А. К. Кулыгин^{б, *}, А. С. Авилов^{б, **}

^аКраснодарское высшее военное училище им. генерала армии С.М. Штеменко,
Краснодар, 350063 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kuligin57@gmail.com

**e-mail: avilovanatoly@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 04.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

В работе использована предложенная ранее авторами идея о независимости первого координационного числа в структуре аморфного вещества от амплитуды тепловых колебаний атомов около положения равновесия. Разработан соответствующий алгоритм и создана программа, позволяющая вычислять в автоматическом режиме функцию радиального распределения (ФРР) атомов. Программа рассчитывает коэффициент нормировки интерференционной функции, вычитает фон некогерентного рассеяния. Тестирование и отладка программы и алгоритмов осуществлялись методом электронографии на тонких пленках хорошо изученного аморфного германия. В качестве исследуемого вещества были взяты тонкие пленки триоксида вольфрама, полученные пиролизом. Результаты построения ФРР показали необходимость корректирования атомной модели WO_3 . Экспериментальные кривые интенсивностей для обоих веществ получены с помощью, развитой авторами прецизионной системы измерения электронограмм в электронографе ЭМР-102. Развитые алгоритмы и методы расчета не зависят от типа излучения (дифракция электронов, нейтронов или рентгеновских лучей) и позволяют рассчитывать первое координационное число с точностью до нескольких процентов.

Ключевые слова: аморфные материалы, электронография, электронный дифрактометр, функция радиального распределения, ближний порядок.

DOI: 10.31857/S1028096020090204

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные материалы представляют большой научный и практический интерес. Это связано с большим набором их физико-химических свойств и связанных с ним практических применений, а также с особенностями технологий их изготовления, часто более дешевых и простых по сравнению с изготовлением кристаллических объектов. Безусловный научный интерес представляет объяснение реальных физических свойств, напрямую зависящих от атомной и микроструктуры аморфных материалов.

Атомная структура аморфных материалов характеризуется так называемым “ближним порядком”, с которым связана и специфическая дифракционная картина, состоящая из широких

максимумов (гало). Отсутствие узких (как в случае кристаллов) дифракционных максимумов свидетельствует об отсутствии или незначительном проявлении в исследуемой структуре дальнего порядка.

Для кристаллов информацию о структуре дальнего порядка можно получить по дифракционной картине, измеренной даже с очень низкой точностью, например, зарегистрированной на фотопластинке с незначительным динамическим диапазоном и большой нелинейностью (как это было до появления электронных систем регистрации). Это связано с большой избыточностью информации, содержащейся в интенсивности независимых рефлексов, что дает возможность провести уточнение по массиву интенсивности ре-

флексов, выявить и скомпенсировать неточности определения координат и интенсивностей отдельных рефлексов по остальному массиву данных, отбраковать часть рефлексов ввиду низкой точности измерения.

С аморфными структурами ситуация принципиально иная. Здесь для получения значимой информации важен каждый отдельный участок дифракционной картины, и возможность отбраковки части экспериментальных данных и сравнительного анализа дублирующейся информации фактически отсутствует. В этом случае также затруднен анализ и сопоставление разных данных, т.к. структура аморфного вещества (в отличие от кристаллического) с одним и тем же стехиометрическим составом может значительно зависеть от условий получения и после этого изменяться со временем в зависимости от условий хранения. Это делает затруднительным точное воспроизведение условий эксперимента и получаемых результатов даже в рамках одной лаборатории, не говоря уже о сравнении результатов разных авторов. Важной составной частью дифракционного эксперимента является точность измерения дифракционных картин, от которой зависит не только надежность получаемой информации о структуре, но и возможность построения детальной модели (включая дефекты, включения и т.п.) и построения теоретических моделей связи атомной структуры с физическими свойствами.

Теоретические основы анализа дифракционных картин аморфных материалов разработаны давно, однако получаемые экспериментальные данные (межатомные расстояния, координационные числа, тепловые параметры, химический и фазовый состав) имели невысокую точность и большой разброс в разных экспериментах [1–11]. Обычный путь структурного анализа аморфных материалов: получение дифракционных картин (с помощью дифракции электронов, рентгеновских лучей или нейтронов), построение с помощью преобразования Фурье функции радиального распределения (ФРР) или парных корреляционных функций (ПКФ) и построение модели структуры на основе представлений о “ближнем порядке”.

Ранее авторами был предложен метод, позволяющий более точно вычитать некогерентный фон из экспериментальной кривой интенсивности и вычислять коэффициент нормировки при построении ФРР [12, 13]. В данной работе развит новый алгоритм построения ФРР, позволяющий автоматически в процессе одного вычисления вычесть фон, вызванный неупругим рассеянием, всегда присутствующим на дифрактограммах,

уточнить коэффициент нормировки и автоматически вычислять первые координационные числа (число ближайших соседей в первой координационной сфере и межатомные расстояния в ней). Алгоритм не зависит от типа излучения и в этом смысле является общим, теоретически позволяя получать данные о межатомных расстояниях и координационных числах не только в электронографических экспериментах, но и в рентгеновских, нейтронных и др. Это дает возможность сравнить данные между собой и на фоне общих данных выявить тонкую структуру рассеивающей материи, характерную для каждого типа излучения (в частности, распределения электростатического потенциала для электронно-дифракционных данных или электронной плотности для рентгеновских).

Авторами ранее [14, 15] описана разработанная новая система измерения интенсивностей методом электронной дифракции на базе электронографа ЭМР-102, позволяющая существенно повысить статистическую точность измерения и на два порядка по сравнению, например, с Imaging plates (изображающими пластинами) или ПЗС-матрицами (ПЗС – прибор с зарядовой связью) повысить пространственное (угловое) разрешение при измерении. В данной работе развита идея прецизионного построения ФРР и использована новая система измерения для создания автоматизированного метода построения ФРР.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основное уравнение, по которому рассчитывается ФРР аморфных веществ $\rho(r)$ (например, [4, 6]), имеет следующий вид:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{s_1}^{s_2} s i(s) \exp(-bs^2) \sin(sr) ds. \quad (1)$$

Здесь r – расстояние между атомами, $\rho(r)$ и ρ_0 – радиальная и средняя атомные плотности; $\rho_0 = d/(Mm_0)$, где d – массовая плотность, m_0 – масса атома водорода, M – относительная молекулярная масса вещества; $s = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$ – угловой множитель, где 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны излучения, $\exp(-bs^2)$ – температурный множитель, b – температурный коэффициент, характеризующий тепловое движение и среднеквадратическое смещение атомов около положения равновесия, $i(s)$ – нормированная интерфе-

ренционная функция, определяемая из дифракционного эксперимента:

$$i(s) = \alpha_0 \frac{I_{\text{Э}}(s) - I_{\text{С}}(s)}{\sum f^2(s)}, \quad (2)$$

где $I_{\text{Э}}(s)$ — экспериментально измеренная дифракционная кривая, $I_{\text{С}}(s)$ — результат усреднения (сглаживания) кривой $I_{\text{Э}}(s)$ с помощью специально подобранного алгоритма, $f(s)$ — амплитуда атомного рассеяния, а $f^2(s)$ — интенсивность атомного рассеяния или сумма интенсивностей рассеяния входящих в структуру атомов разного сорта в соответствии с известным или предполагаемым (уточняемым) стехиометрическим составом исследуемого вещества, α_0 — коэффициент нормировки, зависящий от условий эксперимента и шкалы представления исходных данных (дробь в правой части формулы фактически представляет собой ненормированную интерференционную функцию). В расчетах используется алгоритм сглаживания, который адаптируется под конкретные параметры системы измерения, тестируется на известных структурах и затем применяется к неизвестным.

Пределы интегрирования s_1 и s_2 определяются условиями эксперимента и соответствуют границам измерения дифракционных интенсивностей. От этих значений зависит качество построения ФРР. Параметр s_1 определяет нижнюю границу измерений и влияет на форму и положение координационных максимумов на ФРР. В то же время значения s_2 значительно влияют на появление и величину ложных максимумов, а также на площадь под координационными пиками. Границу s_2 используют для выявления положения “ложных” максимумов, которые возникают из-за так называемого “эффекта обрыва” и неточностей экспериментальных измерений распределений интенсивностей на дифрактограммах.

Для вычисления интеграла в (1) необходимо определить экспериментальную кривую рассеяния $I_{\text{Э}}(s)$ и предельно точно оценить вклад фона, связанного с некогерентным рассеянием. Средняя кривая $I_{\text{С}}(s)$ включает в себя как фон, вызванный неупругим рассеянием, так и суммарное молекулярное рассеяние, определяемое суммой рассеяния отдельных атомов $f^2(s)$ в соответствии с формулой молекулы. Прием с проведением средней линии использовался в большом количестве структурных исследований аморфных объектов [6–8]. Однако плохое согласие координационных чисел, полученных разными авторами для одного и того же вещества, несмотря на то что положения максимумов на кривых ФРР хорошо совпадают (например, табл. 1 в [7]), свидетельствует об

отсутствии надежного способа нормировки интенсивности в методе ФРР. В [12] была высказана идея метода нахождения точного значения коэффициента нормировки $\alpha = \alpha_0$. При различных, но достаточно малых значениях температурного параметра b , кривые ФРР, рассчитанные по (1), должны давать одинаковые значения координационных чисел. Физически это означает, что структура аморфного или жидкого состояния стабильна в некотором температурном интервале, поскольку параметром b фактически задается приращение среднеквадратичного смещения атомов, а множителем $\exp(-bs^2)$ в (1) учитывается влияние изменения температуры на $I_{\text{Э}}(s)$ и, в конечном счете, на ФРР.

В работе [12] также проведена оценка допустимых границ вариации теплового параметра с использованием соотношений, полученных в [13] на основе теории Дебая–Уоллера. Так, верхняя граница параметра b зависит от характера тепловых колебаний атомов, температуры исследуемого образца T и определяется областью температурной стабильности фазы, которая может быть определена теоретически, если известна температура кристаллизации или структурной перестройки исследуемой фазы T^* .

В изотропном дебаевском приближении для твердого тела интенсивность дифракционных отражений пропорциональна множителю $\exp(-\langle\sigma^2\rangle s^2)$, где $\langle\sigma^2\rangle$ — среднеквадратичное смещение атома. Из условия стабильности фазы следует, что при увеличении теплового параметра b до некоторого большого значения, при котором возможен т. н. “перегрев фазы”, координационное число не изменяется. Это позволяет определить диапазон параметра b и координационное число, как показано в работе [12]. Расчеты, проведенные в [12], показали, что данный подход дает ошибку определения b не более 5%. Описанный алгоритм, в принципе, не зависит от типа излучения и, в этом смысле, является общим.

ТЕСТИРОВАНИЕ ПРОГРАММЫ

Алгоритм проверен на хорошо изученном аморфном веществе (аморфном германии) и использован при уточнении структуры ближнего порядка в аморфном триоксиде вольфрама WO_3 . Одновременно проверяли некоторые соотношения, связанные с процессом построения ФРР, необходимые при анализе качества построения. Дифракционные исследования проводили в электронографе ЭМР-102 при ускоряющих напряжениях 100 и 75 кВ с использованием модифицированных систем позиционирования, реги-

страции и обработки данных, разработанных в [14, 15]. В системе регистрации применен преобразователь напряжения измерительный E20-10 (производства ООО “Л Кард”) со специально разработанной для данной задачи прошивкой. Тонкие пленки аморфного германия были получены методом вакуумного ($\sim 10^{-5}$ Торр) распыления из вольфрамовой корзиночки на подложки из тонкой (~ 5 нм) пленки углерода, нанесенной на медные сеточки. Для угловой калибровки кривых интенсивностей германия были изготовлены калибровочные образцы BaF_2 по такой же методике. Все электронограммы измерены с помощью разработанной авторами системы [14] со статистической точностью не хуже 0.5% и разрешением примерно 0.6 угл. с. Фактически для каждой электронограммы было проведено несколько сотен независимых одномерных сканирований в течение 2–5 ч с автоматическим контролем воспроизводимости результатов. Интенсивность определяли путем подсчета единичных событий регистрации электронов фотоэлектронным умножителем (ФЭУ), что составляло от 10^9 до 10^{10} таких событий на одну электронограмму. Временное разрешение ФЭУ составило 18 нс. В процессе измерений опрос состояния ФЭУ проводился с частотой 60 МГц (т.е. с периодом 16.7 нс, что меньше 18 нс).

К полученным в результате измерения кривым $I_3(s)$ (уравнение (2)) применяли фильтрацию с целью устранения высокочастотных помех различного происхождения, влияющих на регистрируемые значения $I_3(s)$ и s . Использовался двусторонний фильтр Баттерворта (функция *filfilt* из пакета программ SciPy). Функция $I_C(s)$ включает в себя молекулярное рассеяние и некогерентный фон. Вокруг нее осциллирует $I_3(s)$, поэтому $I_3(s)$ рассчитывали путем многократного сглаживания экспериментальной кривой.

Как было сказано выше, суть метода и связанного с ним алгоритма заключается в том, что при точном значении коэффициента нормировки $\alpha = \alpha_0$ кривые ФРП, рассчитанные по (1), должны давать одинаковые координационные числа при различных, но малых значениях b . Значения b для пленок германия при уточнении коэффициента нормировки и первого координационного числа менялось от 0.0055 до 0.010 \AA^2 , т.е. в пределах, которые оценивались в соответствии с критериями, описанными выше. Для известной массовой плотности аморфного германия (5.46 г/см^3) были уточнены значения коэффициента нормировки (0.0153), число ближайших атомных соседей (3.89) и радиус первой координационной сферы (2.53 \AA), которые (с точностью до $\sim 3\%$) совпали с известными в литературе [5–8].

РАСЧЕТ ФРП ДЛЯ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ WO_3

Развитое для рассмотренного алгоритма программное обеспечение было использовано при уточнении атомной структуры аморфного триоксида вольфрама, интерес к которому связан с проявлением в нем электрохромного эффекта. Этот эффект проявляется и в аморфном состоянии. Структура аморфных пленок была изучена в [16]. В работе для аморфных пленок, приготовленных методом пиролиза, было получено первое координационное число, равное 5.5, т.е. несколько меньше по сравнению с кристаллическим состоянием (6).

В настоящей работе было принято решение: повторить структурные исследования аморфных пленок WO_3 , полученных в процессе пиролиза, с помощью развитой методики.

Известно, что в кристаллическом состоянии при комнатной температуре это соединение имеет моноклинную структуру. Аморфные пленки триоксида вольфрама были получены методом пиролиза карбонила вольфрама $\text{W}(\text{CO})_6$. В качестве подложек применяли свежие сколы NaCl . Полученные пленки отделяли в дистиллированной воде от подложек и наносили на медные сеточки. Дифрактограммы измеряли прецизионным методом [14]. Дальнейшая обработка осуществлялась по описанной выше методике. Типичная дифрактограмма тонкой пленки WO_3 приведена на рис. 1. Значения координационных чисел определялись как площадь под графиком в районе соответствующего максимума, ограниченная по горизонтальной оси соседними минимумами. На рис. 2, 3 приведены последовательные результаты построения ФРП с помощью разработанной программы. На рис. 3а ФРП показана изолиниями для соответствующих значений r и b , отложенных по координатным осям, для каждой изолинии указано значение $4\pi r^2 \rho(r, b)$ в единицах $1/\text{\AA}$. Видно, что при изменении b меняется форма координационных пиков, но не их положение на ФРП по оси r . На рис. 3б для каждого пика (интервала между соседними минимумами) построена интегральная кривая (тонкая линия) и подписаны значения интегралов, соответствующие координационным числам. Пунктирной линией для сравнения показана “средняя” кривая радиального распределения $4\pi r^2 \rho_0$, соответствующая средней атомной плотности ρ_0 .

В отличие от результатов, полученных в работе [16], где первое координационное число составляет 5.5, в настоящем исследовании оно существенно ниже и равно 4.03, не смотря на то, что

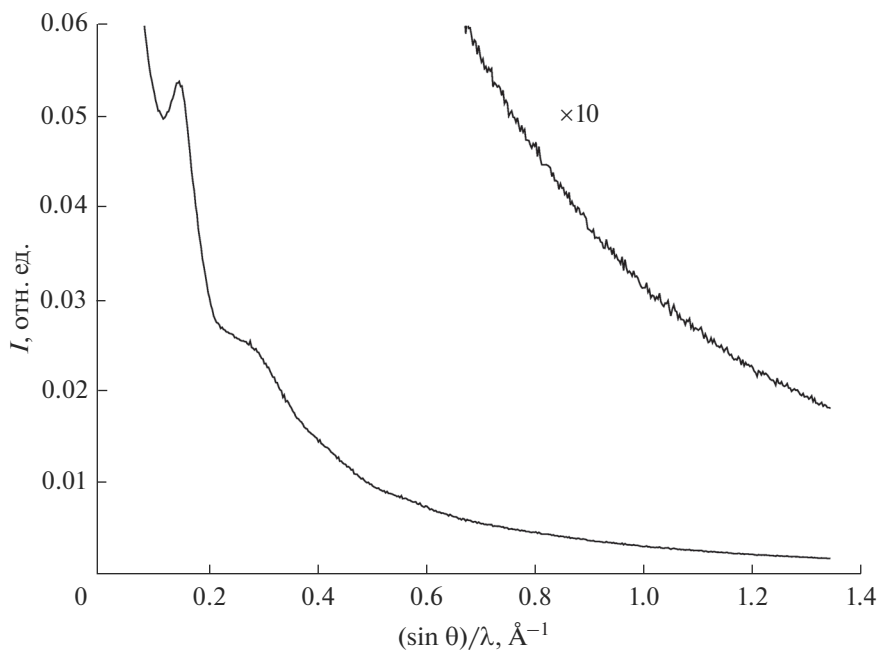


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пленки WO_3 , полученной методом пиролиза.

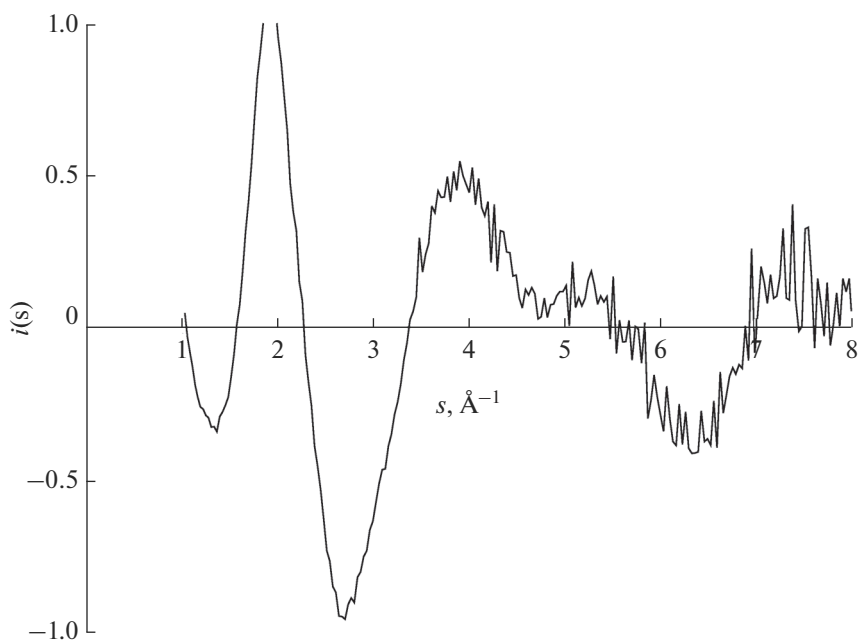


Рис. 2. Нормированная интерференционная функция $i(s)$, полученная в процессе уточнения для аморфной пленки WO_3 .

радиусы первой координационной сферы, соответствующие расстоянию между атомами вольфрама и кислорода (по результатам обеих работ) достаточно близки: 1.95 [16] и 1.79 \AA . Вторая координационная сфера по данным [16] имеет радиус

3.06 \AA (в настоящей работе 2.95 \AA), третье координационное расстояние в [16] равно 3.93 \AA (в настоящей работе 3.72 \AA). Последнее расстояние соответствует межатомному расстоянию атомов W. Известно, что кристаллическая структура

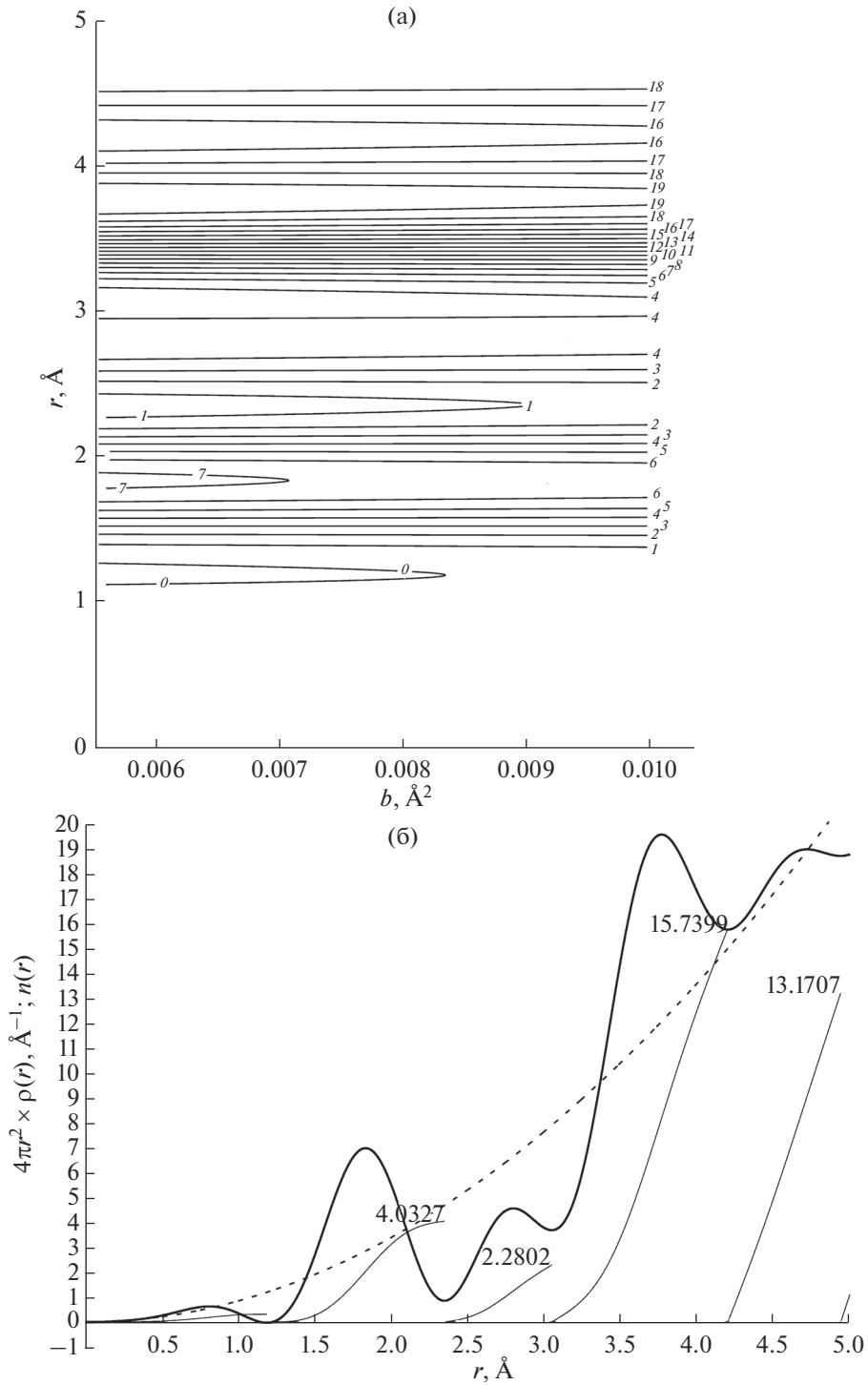


Рис. 3. Функция радиального распределения $\rho(r)$ для аморфной пленки WO_3 , полученной в процессе пиролиза: а – $\rho(r)$ в зависимости от теплового параметра b (числовые значения $\rho(r, b)$ показаны изолиниями, подписи к которым даны в единицах $4\pi r^2 \rho(r, b), \text{\AA}^{-1}$); б – $\rho(r)$ для значения теплового параметра $b = 0.007552 \text{\AA}^2$, ее интегральные кривые ($n(r)$, тонкие линии) и значения интегралов по пикам (равные координационным числам n_1, n_2, n_3, n_4 , значения которых подписаны рядом с интегральными кривыми), а также средняя кривая $4\pi r^2 \rho_0(r), \text{\AA}^{-1}$ – пунктир; масштабы n, r и ρ_0 выбраны так, чтобы числовые значения по оси ординат совпадали.

WO₃ построена из октаэдров WO₆, соединенных между собой вершинами и образующих структуру типа ReO₃. Небольшое уменьшение первого координационного числа 5.5 авторы [16] связывают с тем, что наиболее вероятный элемент структуры, построенный на основании ФРП, представляет собой линейную ассоциацию, состоящую из трех элементов: двух четырехугольных пирамид и одного октаэдра. В результате нарушения стехиометрии этого оксида образуются структуры сдвига, в которых помимо вершинных контактов октаэдров WO₆ появляются реберные контакты. По-видимому, результаты настоящего исследования позволяют уточнить структуру аморфного WO₃, получаемого методом пиролиза, путем построения модели, включающей в себя изменения наиболее вероятного элемента структуры, полученного в [16] при сохранении стехиометрии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе использована предложенная ранее авторами идея о независимости первого координационного числа в структуре аморфного вещества от амплитуды тепловых колебаний атомов около положения равновесия. Разработан соответствующий алгоритм и создана программа, позволяющая вычислять в автоматическом режиме функцию радиального распределения атомов. Программа автоматически вычитает фон некогерентного рассеяния, рассчитывает коэффициент нормировки и первые координационные числа (число ближайших соседей и радиус первой координационной сферы). Тестирование и отладка программы и алгоритмов осуществлялись методом электронографии на тонких пленках хорошо изученного аморфного германия. В качестве исследуемого вещества были взяты тонкие пленки триоксида вольфрама, полученные пиролизом. Результаты построения ФРП показали необходимость корректирования атомной модели WO₃. Экспериментальные кривые интенсивностей для обоих веществ получены с помощью развитой авторами прецизионной системы измерения электронограмм в электронографе ЭМР-102. Развитые алгоритмы и методы расчета не зависят от типа излучения (дифракция электронов, нейтронов или рентгеновских лучей) и позволяют рассчитывать первое координационное число с точностью до нескольких процентов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035). Авторы выражают также благодарность А.Л. Толстихиной за получение и предоставление образцов триоксида вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warren B.E. // Phys. Rev. B. 1934. V. 45. P. 657.
2. Egami T., Billinge S.J.L. Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials. New York: Pergamon Press, Elsevier Ltd., 2003. 513 p.
3. Petkov V. // Mater. Today. 2008. № 11. P. 28.
4. Вайнштейн Б.К. // Кристаллография. 1957. Т. 2. Вып. 1. С. 29.
5. Набитович И.Д., Стецев Я.И., Волощук Я.В. // Кристаллография. 1967. Т. 12. Вып. 3. С. 584.
6. Татарникова Л.И. Электронография аморфных веществ. М.: Наука, 1972. 104 с.
7. Стецев Я.И. // Кристаллография. 1973. Т. 8. Вып. 2. С. 257.
8. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980. 328 с.
9. Kliava X. J. // Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 7017.
10. Gurman S.J. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 1541.
11. Захаров В.П., Герасименко В.С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Киев: Наукова Думка, 1976. 280 с.
12. Васин О.И., Гладышева Г.И., Дагман Э.И. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 446.
13. Джэймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 572 с.
14. Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 325.
15. Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С. // Труды двенадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара “Актуальные проблемы физики конденсированных сред”, 29–30 октября 2019 г. С. 63.
16. Олевский С.С., Сергеев М.С., Толстихина А.Л. и др. // ДАН СССР. 1984. Т. 275. № 6. С. 1.

Automation of Radial Distribution Function Construction Method for Investigation of Amorphous Substances Structure

O. I. Vasin¹, V. V. Novikova², A. K. Kulygin^{2, *}, A. S. Avilov^{2, **}

¹*Krasnodar Higher Military School named after Army General S.M. Stemenko, Krasnodar, 350063 Russia*

²*Institute of Crystallography named after A.V. Shubnikov FNIC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 111333 Russia*

**e-mail: kuligin57@gmail.com*

***e-mail: avilovanatoly@mail.ru*

The work uses the idea proposed earlier by the authors about non-dependence of the first coordination number in the structure of amorphous substance on the amplitude of thermal oscillations of atoms near the equilibrium position. A corresponding algorithm has been developed and a program has been created, which allows to calculate in automatic mode the radial distribution function (RDF) of atoms. The program calculates the normalization coefficient of the interference function, subtracts the background of incoherent scattering. Testing and debugging of the program and algorithms were carried out by the method of electron diffraction structure analysis on thin films of well-studied amorphous germanium. As the studying substance, tungsten trioxide thin films obtained by pyrolysis were taken. The results of the RDF construction showed the need to correct the atomic WO₃ model. Experimental intensity curves for both substances are obtained using a precision system of measurement electron diffraction patterns developed by the authors of the electron diffractometer EMR-102. Developed algorithms and calculation methods do not depend on the type of radiation (diffraction of electrons, neutrons or X-rays) and allow to calculate the first coordination numbers with accuracy to several percent.

Keywords: amorphous substances, electron diffraction structure analysis, electron diffractometer, radial distribution function, short range order.