

D-386

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО: 1999	
ОРГАНИЗ.ЈЕД.	БРОЈ
0603	9/156

Diplomski rad

**STRUKTURNA ISTRAŽIVANJA NEUREĐENIH  
I DELIMIČNO UREĐENIH SISTEMA POMOĆU  
RADIALNE FUNKCIJE RASPODELE**

Mentor  
Prof. Dr Agneš Kapor

Kandidat  
Árpád Bordás

Novi Sad, 1999.

Ovim putem želim da se zahvalim mentoru Dr Agnešu Kaporu, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na sugestijama i podršci.

# SADRŽAJ

Uvod . . . . .	1
1. Radijalna funkcija raspodele . . . . .	3
1.1 RDF, teorijski uvod . . . . .	3
1.2 RDF sa aspekta statističke fizike . . . . .	5
1.2.1 Konfiguraciona statistička suma . . . . .	5
1.2.2 Redukovana funkcija raspodele . . . . .	6
1.2.3 Radijalna funkcija raspodele . . . . .	7
1.3 RDF, gasovi, kristali, tečnosti . . . . .	9
1.4 Dobijanje RDF iz eksperimenta difrakcije X-zraka . . . . .	10
1.5 Mogući problemi i njihovo otklanjanje pri generisanju RDF . . . . .	13
2. Amorfni materijali kao primer neuređenog sistema . . . . .	15
2.1 Opšte karakteristike amornih materijala . . . . .	15
2.2 Halkogenidna poluprovodnička stakla . . . . .	16
2.3 Sinteza ispitivanog materijala . . . . .	17
2.4 Strukturna svojstva amornog sistema Cu-As-Se-I . . . . .	17
3. Generisanje RDF . . . . .	19
3.1 Difrakcioni eksperiment . . . . .	19
3.2 Računarske metode generisanja RDF . . . . .	19
3.2.1 Generisanje RDF pomoću programa RAD . . . . .	20
3.2.2 Generisanje RDF pomoću programa IFO . . . . .	23
4. Diskusija radijalne funkcije raspodele amornog sistema . . . . .	25
4.1 Diskusija položaja maksimuma . . . . .	26
4.2 Diskusija koordinacije . . . . .	28
5. Zaključak . . . . .	30
Dodatak br.1. . . . .	31
Dodatak br.2. . . . .	34
Literatura . . . . .	40

## UVOD

Ovaj rad se bavi neuređenim i delimično uređenim strukturama. Da bi smo uveli pojam neuređenosti moramo prvo definisati uređenost. Kao polaznu tačku uzimamo idealnu kristalnu rešetku hemijski jednakih atoma i tako isključujemo uticaj supstitucije. Sve fizičke karakteristike ove rešetke su strogo periodične. Za sve vektore rešetke  $\{\mathbf{l}\}$  u odnosu na proizvoljnu tačku označenu vektorom  $\mathbf{k}$ , bilo koja posmatrana veličina mora da zadovoljava formalni matematički uslov

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}) &= f(\mathbf{k} + \mathbf{l}) \\ \mathbf{l} &= l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \end{aligned} \quad (1)$$

gde su  $l_1, l_2, l_3$ —celi brojevi,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ —periodi rešetke.

U realnim kristalima postoji slučajno narušavanje idealne rešetke, tako da neki fizički parametri nisu više invarijantni u odnosu na grupu translacija. I pored toga neke posmatrane veličine moraju ostati dovoljno periodične da bi se definisala realna kristalna rešetka. To znači da mora postojati neka fizička procedura koja omogućuje da se uvede skup vektora kristalne rešetke  $\{\mathbf{l}\}$ . Tako opisanu kristalnu rešetku definišemo zadajući koordinate atoma.

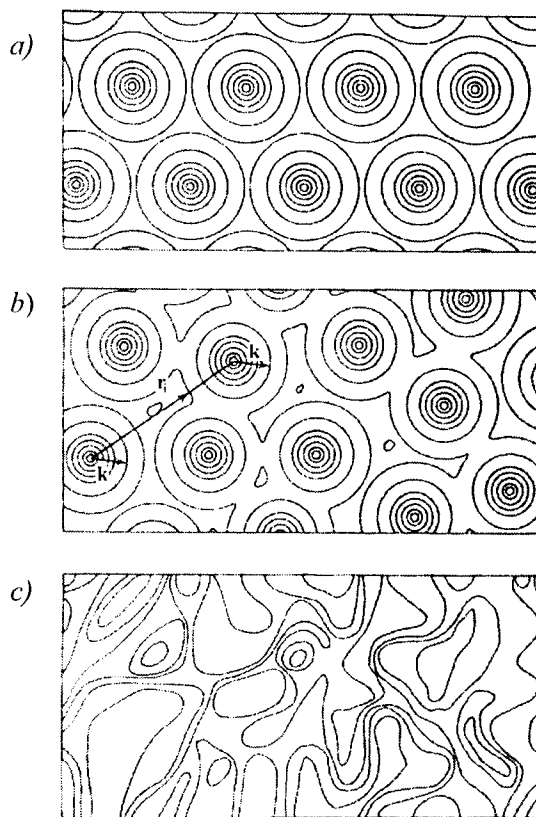
U slučaju da raspored atoma ne odgovara osnovnoj rešetki možemo govoriti o neuređenim ili delimično uređenim sistemima. Uvodimo skup vektora  $\{\mathbf{r}_i\}$ , gde vektor  $\mathbf{r}_i$  ukazuje na položaj  $i$ -tog atoma u konfiguracionom prostoru. Na osnovu ovih položaja se ne može unapred dati odgovor na pitanje periodičnosti konkretnih fizičkih osobina. Za svaki vektor  $\mathbf{k}$ , posmatrana funkcija zadovoljava neki "oslabljeni" oblik jednačine (1)

$$f(\mathbf{k} + \mathbf{r}_i) \approx f(\mathbf{k}) \quad (2)$$

Teorijski model topološke neuređenosti se obično zasniva na određenim pretpostavkama, koje su uvedene da reflektuju upravo izmene, bez detaljne analize skupa fizičkih uslova koji se praktično mogu ostvariti u okolini svake čestice (slika br. 1). Uslov (2) se ne može ni ignorisati, ni isključiti putem usrednjavanja. Za kontinualno neuređene statističke sisteme je karakterističan mnogo veći broj specifičnih osobina koje je potrebno uvesti u teorijski model.

Dozvoljene vrednosti vektora koji karakterišu položaje atoma  $\{\mathbf{r}_i\}$ , bezuslovno su ograničene ostrim uslovima vezanim sa fizičkom prirodom atoma uzorka. U jako malom broju sistema, naprimer idealnim gasovima, vektori  $\{\mathbf{r}_i\}$  se mogu posmatrati kao nezavisne slučajne veličine koje se menjaju u granicama cele zapremine uzorka. Ako se sistem sastoji od dovoljno gusto pakovanih i oštro određenih čestica, statističke osobine ove strukture će u osnovi biti određene stepenom neprobojnosti čestica i interakcijama među njima.





Slika br.1 – Dvodimenzionalna uređenost i tipovi neuređenosti  
 a) uređenost; b) topološka neuređenost; c) kontinualna neuređenost

Na osnovu izloženog možemo zaključiti da je kristalnu strukturu lako opisati, a u odsustvu dalje topološke ili orijentacione uređenosti je neophodno uvesti novi način razmatranja i nove pojmove. Pri tome je pokušaj da se prosto zadaju koordinate svih  $N$  čestica vektorima  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  besmislen, jer broj  $N$  može da bude proizvoljno veliki.

Kvantitativno opisivanje strukture neuređenih ili delimično uređenih izotropnih materijala kao što su tečnosti, amorfni materijali, rastopi ili gelovi se izvodi pomoću radijalne funkcije raspodele (*radial distribution function*, RDF). RDF predstavlja jednodimenzionalnu sliku trodimenzionalne atomske strukture, i obično se dobija iz eksperimenata difrakcije X-zraka, neutrona i elektrona.

Ovaj rad se bavi generisanjem i analizom RDF u oblasti strukturnih istraživanja pokazanom na primeru složenog četvorokomponentnog poluprovodničkog stakla  $\text{Cu}_{0.25}(\text{AsSe}_{1.4}\text{I}_{0.2})_{0.75}$  uz korišćenje informacije dobijene difrakcijom X-zraka. Generisana RDF je poređena sa postavljenim nekristalnim strukturnim modelom gusto pakovanih statistički ravnomerno raspoređenih tvrdih sfera.

U prvoj glavi se uvodi RDF. Opisane su osnovne karakteristike, način generisanja iz podataka eksperimenta difrakcije X-zraka i mogući problemi kao i njihovo otklanjanje pri generisanju RDF. Druga glava je posvećena amorfnom sistemu Cu-As-Se-I. Opisana je sinteza, date su osnovne karakteristike kao i strukturna svojstva ispitivanog materijala. Treća glava govori o izvršenom eksperimentu i računarskom generisanju RDF na osnovu eksperimentalnih podataka, a u četvrtoj glavi se diskutuje dobijena RDF. Rad sadrži dva dodatka koji dopunjuju teorijske delove.

# 1. RADIJALNA FUNKCIJA RASPODELE

## 1.1 RDF, teorijski uvod

Posmatramo sistem od  $N$  jednakih atoma koji zauzima zapreminu  $V$ . Izabraćemo u njoj dva elementa zapremine  $dV_1$  i  $dV_2$  zadate vektorima  $\mathbf{r}_1$  i  $\mathbf{r}_2$  povučenim iz neke tačke  $O$ . U svakom elementu zapremine odabraćemo po jedan atom koje obeležavamo brojevima 1 i 2. Ako je uzajamni položaj atoma haotičan, onda će verovatnoća da se atom 1 nađe u elementu zapremine  $dV_1$ , a atom 2 u elementu zapremine  $dV_2$  istovremeno, usled nezavisnosti njihovih položaja, biti jednaka proizvodu verovatnoća

$$dP(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{dV_1}{V} \frac{dV_2}{V} \quad (1.1)$$

gde je  $dV_1/V$ —verovatnoća da se atom 1 nalazi u elementu zapremine  $dV_1$ ,  $dV_2/V$ —verovatnoća da se atom 2 nalazi u elementu zapremine  $dV_2$ .

Haotičan raspored je moguć samo u idealnim ili razređenim gasovima kada se sopstvena zapremina atoma i sile interakcije među njima mogu zanemariti. Već u tečnostima se atomi ne mogu nalaziti na proizvoljnom rastojanju jedan od drugog, njihovo pakovanje je dosta gusto. Verovatnoća da se neki atom nađe u bilo kojoj tački zapremine  $V$  zavisi od položaja drugog atoma. Takva veza verovatnoće uzajamnih položaja čestica se opisuje funkcijom  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  i izražavamo je u obliku

$$dP(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{dV_1}{V} \frac{dV_2}{V} \quad (1.2)$$

Za izotropne sisteme funkcija  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  zavisi samo od uzajamnog rastojanja para posmatranih atoma

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \equiv g(|\mathbf{r}_{12}|) = g(r) \quad (1.3)$$

Ako postavimo koordinatni početak u centar atoma 1 i opišemo oko njega dve koncentrične sfere radijusa  $r$  i  $r+dr$  jednačina (1.2) dobija drugi oblik. Verovatnoća da se atom 2 nađe u sfernoj ljusci zapremine  $4\pi r^2 dr$  na rastojanju od  $r$  do  $r+dr$  od centra atoma 1 jednaka je

$$dP(r) = g(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V} \quad (1.4)$$

Funkcija  $g(r)$  zadovoljava uslov normiranja

$$\frac{1}{V} \int_0^{\infty} g(r) 4\pi r^2 dr = 1 \quad (1.5)$$

koji pokazuje da je suma verovatnoća nalaženja datog atoma na svim mogućim rastojanjima od referentnog atoma jednaka jedinici, tj. da je reč o sigurnom događaju. Radijalna funkcija raspodele  $g(r)$  određuje verovatnoću nalaženja bilo kojeg atoma na datom rastojanju  $r$  od referentnog. Pretpostavimo da se u sloju  $4\pi r^2 dr$  nalazi  $dn$  atoma, tada je broj atoma u jedinici zapremine određen izrazom

$$\rho = \frac{dn}{4\pi r^2 dr} \quad (1.6)$$

koji predstavlja lokalnu atomsku gustinu. Broj atoma je različit u različitim sfernim slojevima, prema tome lokalna atomska gustina  $\rho$  je funkcija rastojanja  $r$

$$dn = \rho(r) 4\pi r^2 dr \quad (1.7)$$

Ako je broj atoma stalan [23], kao što je slučaj kod uređenih kristalnih struktura, imamo

$$\int 4\pi r^2 \rho(r) dr = N - 1 \quad (1.8)$$

Ako broj  $N$  fluktuiira oko srednje vrednosti  $\langle N \rangle$ , kao što je slučaj kod neuređenih sistema, imamo

$$\int 4\pi r^2 \rho(r) dr = \frac{\langle N^2 \rangle - 1}{\langle N \rangle} \quad (1.9)$$

Prema tome jednačine (1.8) i (1.9) daju broj atoma u zapremini  $V$  uz isključivanje referentnog atoma i određuju uslov normiranja funkcije atomske gustine  $\rho(r)$ . Oblast integracije u ovim relacijama mora biti dovoljno veliki da bi sadržao veliki broj atoma. Pri tome se smatra da atomi koji se nalaze blizu površine sfere integracije imaju isto okruženje kao i atomi koji se nalaze u njenom centru.

Prema statističkoj fizici [25] imamo da je

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} \sim \frac{1}{\langle N \rangle} \quad (1.10)$$

što znači da za  $N$  veliko srednja kvadratna fluktuacija teži nuli pa je  $\langle N^2 \rangle \sim \langle N \rangle^2$  i jednačina (1.9) se svodi na jednačinu (1.8) uz pretpostavku da je  $\langle N \rangle \approx N$ .

Upoređivanjem jednačina (1.8) i (1.5) iz sličnosti podintegralnih funkcija uz pretpostavku da je  $N \gg l$ , znači da možemo smatrati da je  $N-l \approx N$ , dobijamo

$$g(r) = \frac{V}{N} \rho(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (1.11)$$

gde je  $\rho_0 = N/V$ —srednja atomska gustina. Ova interpretacija ima smisla samo za  $N$  koje je veliko.

## 1.2 RDF sa aspekta statističke fizike

U poređenju sa funkcijom raspodele za gasove ili čvrsta tela funkcija raspodele za tečnosti se teško izražava. Problem počiva u međučestičnoj potencijalnoj energiji koja uključuje višestruke interakcije. U gasovima je kinetička energija dominantna i polazi se od modela gasa bez ikakve potencijalne energije, što predstavlja egzaktno rešiv problem. U sledećem koraku pokušavamo da uključimo efekte potencijalne energije na perturbacioni način. U čvrstim telima je dominantna potencijalna energija. Polazi se od idealnog kristala i osobine periodičnosti da bi se egzaktno proučile njegove osobine na apsolutnoj nuli. Tada pokušavamo da na neki razuman način uključimo efekte kinetičke energije. Za tečnosti su i kinetička i potencijalna energija jednako dominantne i postavlja se pitanje polazne tačke u razmatranju. U opisivanju tečnosti značajnu ulogu igra RDF preko koje se mogu izraziti i sve termodinamičke osobine. Da bi uveli pojam RDF neophodno je objasniti pojmove konfiguracione statističke sume i redukovane funkcije raspodele [29].

### 1.2.1 Konfiguraciona statistička suma

Posmatramo klasičnu tečnost koja sadrži  $N$  čestica, čije su mase  $m$ . Hamiltonijan ovog sistema je

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

gde je  $\mathbf{p}_i$ —impuls  $i$ -te čestice,  $\Phi(\mathbf{r})$ —ukupna potencijalna energija centra masa svih čestica, a  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  označava skup vektora položaja svih čestica.

Kanonska statistička suma  $Z$  je data izrazom

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})] d\mathbf{p} d\mathbf{r}$$

$$d\mathbf{p} d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^N dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} dx_i dy_i dz_i \quad (1.13)$$



gde je  $\beta = 1/\theta = kT$ ;  $k$ –Boltzman-ova konstanta,  $T$ –apsolutna temperatura.  
 $3N$  integrala po impulsima su Gauss-ovog tipa, tako da intergracijom dobijamo

$$Z = \frac{1}{N! \lambda_D^{3N}} \int \exp[-\beta \Phi(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \frac{Q_N}{N! \lambda_D^{3N}} \quad (1.14)$$

gde je  $\lambda_D$ –de Broglie-eva talasna dužina.

Funkcija  $Q_N$  se naziva konfiguraciona statistička suma jer se odnosi na konfiguracioni prostor. Konfiguraciona statistička suma zavisi od ukupne potencijalne energije, koja može biti bilo kakva višečestična potencijalna energija interakcije među česticama. U praksi je uobičajeno da se vrši binarna aproksimacija u kojoj se pretpostavlja da se ukupna potencijalna energija sastoji samo od interakcija među parovima čestica i u tom slučaju je

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{i < j} \Phi(r_{ij}) \quad (1.15)$$

gde dvočestični potencijal zavisi samo od uzajamnog rastojanja centara dveju čestica  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ .

### 1.2.2 Redukovana funkcija raspodele

Po analogiji sa kanonskom funkcijom raspodele koja zavisi od impulsa i koordinata čestica, definišemo funkciju raspodele samo za položaje čestica u nekom kanonskom ansamblu

$$\rho^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{Q_N} \exp[-\beta \Phi(\mathbf{r})] \quad (1.16)$$

Ova raspodela je verovatnoća da se čestica 1 nađe u položaju opisanom vektorom  $\mathbf{r}_1$ , čestica 2 u položaju  $\mathbf{r}_2$  itd. Mada data čestica interaguje sa svim drugim česticama u sistemu, iz prakse se zna da je većina korelacija kratkodometna i uključuje datu česticu i mali broj susednih čestica  $n-1$ , gde je  $n \ll N$ . Stoga razmatramo redukovanu funkciju raspodele dobijenu integracijom po nebitnim koordinatama

$$\begin{aligned} \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) &= \int \rho^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \frac{1}{Q_N} \int \exp[-\beta \Phi(\mathbf{r})] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (1.17)$$

Ova funkcija raspodele se odnosi na  $n$ –čestica i normirana je na jedinicu, jer integracija po položajima  $n$ –čestica sa leve strane jednačine (1.17), daje sa desne strane integral po vektorima položaja svih čestica, što je upravo  $Q_N$ .

Pošto ne možemo razlikovati čestice, bilo koja zamena mesta među njima ne menja makrostanje, ali doprinosi degeneraciji konfiguracije. Ova degeneracija nastaje jer bilo koja  $n$  od ukupno  $N$  čestica mogu da zauzmu  $n$  položaja. Ovaj stepen degeneracije se može naći

tražeći kako se  $n$  položaja mogu reaspedirati između  $N$  čestica koje možemo razlikovati. Rešenje je  $N!/(N-n)!$ . Nova funkcija raspodele za čestice koje ne možemo razlikovati, identične su i definišu se kao

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (1.18)$$

Ova funkcija je normirana tako da je njen integral jednak  $N!/(N-n)!$ . Funkcija raspodele (1.18) predstavlja gustinu verovatnoće za jednu, ne konkretnu, česticu u  $\mathbf{r}_1$ , jednu u  $\mathbf{r}_2$  itd. bez obzira na brzine i položaje ostalih  $N-n$  čestica.

U slučaju neinteragujućih sistema ili pod uslovom da se potencijalna energija može zanemariti, kao u slučaju interagujućih sistema u kojima su sva rastojanja među česticama vrlo velika, mogu se izvršiti brojna pojednostavljenja. Konfiguraciona statistička suma postaje jednostavno integral po zapremini koji je jednak  $V^N$  (1.15). Desna strana jednačine (1.17) postaje  $(V^{N-n})/V^N = 1/V^n$ . Redukovana funkcija raspodele definisana sa (1.18) postaje  $N!/V^n(N-n)!$ , za ovaj izraz dobijamo

$$\begin{aligned} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{V^n} &= \frac{N(N-1)(N-2)\dots[N-(n-1)](N-n)!}{(N-n)!V^n} = \\ &= \frac{N(N-1)\dots[N-(n-1)]}{V^n} \end{aligned} \quad (1.19)$$

U termodinamičkom limesu, kada  $N \rightarrow \infty$  za redukovanu funkciju raspodele dodijamo

$$\frac{N(N-1)\dots[N-(n-1)]}{V^n} \approx \frac{N^n}{V^n} = \rho_0^n \quad (1.20)$$

Predloženo je da se bezdimenziona redukovana funkcija raspodele može za interagujući slučaj definisati kao

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)}{\rho_0^n} \quad (1.21)$$

Ona se redukuje na jedinicu u slučaju bez interakcije ili velikih rastojanja, tako da nam njeno odstupanje od jedinice daje neku informaciju o interakciji koje je značajna za kratka rastojanja.

### 1.2.3 Radijalna funkcija raspodele

Iz redukovane funkcije raspodele možemo dobiti radijalnu funkciju raspodele. Za broj čestica  $n=1$  redukovana funkcija raspodele (1.17) je  $\rho^{(1)}(r)$ , koja mora biti konstanta ( $C$ ), jer je sistem homogen. Kako je integral po  $dr_1$  jednočestične redukovane funkcije raspodele jed-

nak ukupnom broju čestica  $N$  [ $N!/(N-1)! = N$ ], a integral konstante po  $d\mathbf{r}_1$  jednak  $CV$ , znači konstanta je  $C=N/V$  i da je

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{N}{V} = \rho_0 \quad (1.22)$$

Za vrednosti  $n > 1$  redukovane funkcije raspodele zavise od potencijala i teško ih je izračunati.

Funkcija  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  za dvočestične interakcije ima posebnu važnost u statističkim teorijama, naziva se RDF i za homogen sistem se obeležava sa  $g(r)$ , gde je  $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ . Na osnovu jednačine (1.21) možemo pisati

$$\rho^{(1)}g(r) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)} \quad (1.23)$$

Izraz na levoj strani izraza (1.23) predstavlja uslovnu verovatnoću

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)g(r) \equiv \rho(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \quad (1.24)$$

Uslovna vrovatnoća  $\rho(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$  je verovatnoća da se neka čestica nađe između  $\mathbf{r}_2$  i  $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ , pod uslovom da se druga čestica nalazi između  $\mathbf{r}_1$  i  $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ . Iz tog razloga radijalna funkcija raspodele RDF je "otežana" sa  $\rho^{(1)}$  gustinom uslovne verovatnoće.

RDF se normira na način koji sledi iz (1.17), (1.18) i (1.21)

$$\int_{V_1} \int_{V_2} g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{\rho_0^2} \frac{N!}{(N-2)!} = \frac{N(N-1)}{\rho_0^2} \quad (1.25)$$

Na osnovu homogenosti sistema i centralne prirode potencijala prelazimo na sistem centra mase,  $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ , i relativne koordinate,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Imamo

$$\int_{V_1} \int_{V_2} g^{(2)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int_V \int_V g(\mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} = \frac{N(N-1)}{(N/V)^2} \quad (1.26)$$

odakle sledi da je

$$\int 4\pi r^2 g(r) dr = \frac{N-1}{\rho_0} \quad (1.27)$$

Ovaj rezultat ima sledeću fizičku interpretaciju. U odnosu na centralnu česticu  $\rho 4\pi r^2 g(r)$  je broj čestica u tankoj sfernoj ljusci debljine  $dr$  na rastojanju  $r$  oko referentne čestice. Ukupan broj čestica u celokupnoj zapremini je

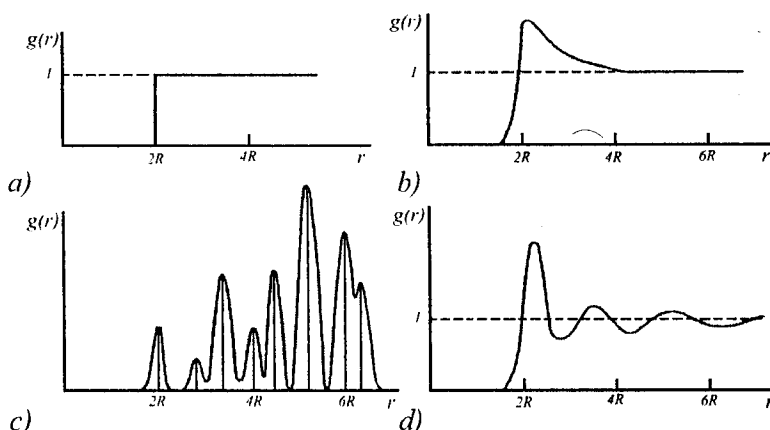
$$\rho_0 \int_r 4\pi r^2 g(r) dr = N - 1 \quad (1.28)$$

Da bismo izračunali  $g(r)$  neophodno je znati oblik potencijala između dve čestice. Jedan od tipičnih potencijala je potencijal tvrdih sfera sa dijametrom sfere  $d$  čije su karakteristike

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r \geq d \end{cases} \quad (1.29)$$

### 1.3 RDF, gasovi, kristali, tečnosti

Ako se kod gasova atomi posmatraju kao tvrde sfere [23, 26] verovatnoća nalaženja dva atoma na rastojanju  $r < 2R$  je jednak nuli, gde je  $R$  radijus sfere (slika br.2 a)). Ako je gustina gasa vrlo mala onda je izvan sfere radijusa  $2R$  raspodela atoma u odnosu na referentni haotična. Broj atoma po jedinici zapremine na ovom rastojanju je jednak srednjoj atomskoj gustini  $\rho_0$ , a RDF  $g(r) = 1$ . Ako je gas dovoljno gust RDF ima maksimum za  $r = 2R$ , za  $r < 2R$   $g(r) \rightarrow 0$ , a za  $r > 2R$   $g(r) \rightarrow 1$  (slika br.2 b)).



Slika br.2 – Radijalna funkcija raspodele  
a) idealni i razređeni gasovi; b) realni gasovi; c) kristali; d) tečnosti

U idealnim kristalima u odsustvu toplotnog kretanja atomi su raspoređeni na fiksiranim rastojanjima jedan od drugog i RDF će imati diskretan karakter. Raspodela atoma u odnosu na referentni se može prikazati u obliku

$$g(r) = \frac{1}{\rho_0} \sum_k \frac{N_k}{4\pi r_k^2} \delta(r - r_k) \quad (1.29)$$

gde je  $\delta(r-r_k)$  Dirac-ova delta funkcija. Toplotno kretanje menja položaje atoma u kristalu, njihovi centri se malo pomeraju od srednjeg ravnotežnog položaja. Vertikalne linije, produkti Dirac-ove delta funkcije se zamenjuju maksimumima Gauss-ovog oblika (slika br.2 c)).

Kod tečnosti amplitude toplotnih oscilacija atoma oko ravnotežnih položaja su mnogo veće nego u kristalima. Pored toga atomi tečnosti neprekidno zamenjuju mesta sa svojim najbližim susedima. Usled stalnog kretanja jedan posmatrani atom će se naći na najrazličitijim rastojanjima od referentnog, usled čega će RDF biti neprekidna. U intervalu  $r > 2R$  ona osciluje oko jedinice sa konstantno opadajućom amplitudom. Maksimumi oscilacija odgovaraju međuatomskim rastojanjima. Niz maksimuma RDF odgovara nizu ravnotežnih međuatomskih rastojanja i tako određuje uređenost na bliskim rastojanjima. Na većim rastojanjima pojava atoma u odnosu na referentni je podjednako verovatan, za  $r \gg R$   $g(r) \rightarrow 1$  (slika br.2 d)).

Odnos lokalne i srednje atomske gustine  $g(r)$  se često naziva radijalna funkcija raspodele parova, iz koje se lako mogu naći neki drugi često korišćeni oblici RDF, kao ukupna radijalna funkcija raspodele

$$g_{tot}(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (1.30)$$

i redukovana radijalna funkcija raspodele

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \quad (1.31)$$

Površina ispod maksimuma ukupne RDF  $g_{tot}(r)$  opisuje koordinaciju određenog reda u odnosu na referentni atom.

#### 1.4 Dobijanje RDF iz eksperimenta difrakcije X-zraka

U ovoj glavi će biti opisan metod dobijanja RDF na primeru najjednostavnije jednoatomske strukture uz napomenu da se proračun modifikuje za višeatomske složenije strukture. Izvođenjem konkretnog difrakcionog eksperimenta se dobija spektar na kojem se vrše odgovarajuće korekcije da bi se izveo strukturni faktor  $S$ , koji je jedini strukturno zavisni deo zabeleženih intenziteta i nosi informaciju stvarnog atomskog rasporeda neuređenog sistema [23]. Iz strukturnog faktora se dobija RDF odgovarajućim numeričkim metodama.

Iz difrakcionih eksperimenata se dobijaju intenziteti u odnosu na jedinični i neophodno je izvršiti normiranje ovih vrednosti, izraziti ih u jedinicama elektrona

$$I_{nor}(q) = kI(q) \quad (1.32)$$

Ovi intenziteti zavise od intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru koji se dobija prema formuli

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (1.33)$$

gde je  $\theta$ —ugao difrakcije,  $\lambda$ —talasna dužina upadnog zračenja.

Koeficijent normiranja  $k$  se nalazi na više načina. Ovde se daje opis normiranja pomoću zakona održanja intenziteta. Prema zakonu održanja intenziteta, intenzitet rasejanja ne zavisi od rasporeda atoma i agregatnog stanja ispitivanog materijala. Interferencija među talasima, rasejanim na datom broju atoma, dovodi samo do preraspodele intenziteta, odnosno dolazi do pojačanja intenziteta u jednom pravcu i slabljenja u drugom, dok se sumarni intenzitet ne menja. Prema tome ako normirane eksperimentalne vrednosti intenziteta sumiramo po svim vrednostima intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru  $q$ , tada je taj integral jednak integralu po vrednostima intenziteta koji daju izolovani atomi. Ako znamo da eksperimentalni intenziteti difrakcije sadrže koherentni deo  $I$  i nekoherentni fon  $I_{inc}$ ,  $I_{exp} = I + I_{inc}$ , možemo pisati

$$k \int_0^{\infty} 4\pi q^2 I_{exp}(q) dq = \int_0^{\infty} 4\pi q^2 [f^2(q) + I_{inc}(q)] dq \quad (1.34)$$

gde je  $f(q)$ —atomski faktor rasejanja.

Iz jednačine (1.34) nalazimo vrednost faktora normiranja

$$k = \frac{\int_0^{\infty} q^2 [f^2(q) + I_{inc}(q)] dq}{\int_0^{\infty} q^2 I_{exp}(q) dq} \quad (1.35)$$

Prema definiciji strukturni faktor za jednoatomski sistem je

$$S(q) - 1 = \frac{I_{inc}(q) - f^2(q)}{f^2(q)} \quad (1.36)$$

Kao kriterijum tačnosti faktora normiranja može poslužiti jednakost

$$\int_0^{\infty} q^2 [S(q) - 1] dq = -2\pi^2 \rho_0 \quad (1.37)$$

Srednja atomska gustina se računa prema formuli

$$\rho_0 = \frac{\rho_m N_A}{M} \quad (1.38)$$

gde je  $\rho_m$ —zapreminska masa,  $N_A$ —Avogadrov broj,  $M$ —molarna masa.

Generisanje redukovne RDF uključuje transformaciju podataka iz recipročnog,  $S(q)$  podaci, u direktni prostor,  $G(r)$  podaci, i vrši se pomoću direktne Fourier transformacija  $[S(q)-1]$  na osnovu teorije rasejanja koja je detaljnije opisana u Dodatku br. 1

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} q[S(q)-1] \sin(qr) dq \quad (1.39)$$

Integral u jednačini (1.39) se rešava grafički ili metodom harmonijske analize [23]. Suština harmonijske analize je u tome da se glatka kriva, u ovom slučaju  $q[S(q)-1]$ , zamenjuje sukcesivnim pravolinijskim odsečcima. Takve odsečke opisuju jednačine

$$\begin{aligned} y_1 &= a_1 q - b_1 \\ y_2 &= a_2 q - b_2 \\ &\dots\dots\dots \\ y_n &= a_n q - b_n \end{aligned} \quad a_n = \frac{y_n - y_{n-1}}{q_n - q_{n-1}} \quad (1.40)$$

gde je  $a_n$ —koeficijent nagiba prave,  $b_n$ —odsečak koji prava odseca na ordinatnoj osi.

Integral u jednačini (1.39) u granicama od 0 do  $\infty$  se zamenjuje se sumom integrala

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} q[S(q)-1] \sin(qr) dq &= \sum_{n=1}^k \int_{q_{n-1}}^{q_n} [a_n q + b_n] \sin(qr) dq = \\ &= \sum_{n=1}^k \left[ \frac{a_n \sin(qr)}{r^2} - \frac{[a_n q + b_n] \cos(qr)}{r} \right] \Big|_{q_{n-1}}^{q_n} = \\ &= \sum_{n=1}^k \left[ \frac{a_n}{r^2} \sin(q_n r) - \frac{a_n}{r^2} \sin(q_{n-1} r) - \frac{1}{r} [a_n q_n + b_n] \cos(q_n r) + \frac{1}{r} [a_n q_{n-1} + b_n] \cos(q_{n-1} r) \right] \end{aligned} \quad (1.41)$$

Pri  $n=1$  drugi i četvrti član teže nuli ukoliko je  $q_{n-1}=0$ . Pri sumiranju od 1 do  $k$  treći i četvrti član se skraćuju pa imamo

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^k \int_{q_{n-1}}^{q_n} [a_n q + b_n] \sin(qr) dq &= \sum_{n=1}^k \frac{a_n \sin q_n r - a_n \sin q_{n-1} r}{r^2} = \\ &= \sum_{n=1}^k \frac{a_n - a_{n+1}}{r^2} \sin(q_n r) \end{aligned} \quad (1.42)$$

Konačno za redukovanu RDF dobijamo

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^L a_n [a_n - a_{n+1}] \frac{\sin(q_n r)}{q_n r} \quad (1.43)$$

Određivanjem koeficijenata  $a_1, a_2, \dots, a_n$  iz eksperimentalne krive i znajući vrednosti  $\sin(x)/x$  računa se  $G(r)$  za bilo koju vrednost rastojanja  $r$ .

## 1.5 Mogući problemi i njihovo otklanjanje pri generisanju RDF

Generisanje RDF uključuje numeričku transformaciju podataka iz recipročnog prostora u direktni prostor što ne bi trebalo da predstavlja problem pod uslovom da su sve veličine  $S(q)$  tačno poznate [16]. U praksi, međutim, izvesni problemi čine direktnu primenu Fourier transformacije prilično neefikasnim.

Prvi problem sledi iz činjenice da nijedan difrakcioni eksperiment ne može da da podatke za  $S(q)$  koji pokrivaju oblast od  $q=0$  do  $q \rightarrow \infty$ . S jedne strane,  $S(q)$  podaci za vrlo niske vrednosti  $q$  se eksperimentalno vrlo teško prikupljaju, jer dolazi do prekrivanja difrakcionog sa primarnim snopom zračenja. S druge strane svaki difrakcioni eksperiment može da da vrednosti samo do neke maksimalne vrednosti  $q_{max}$ . Prema jednačini (1.33) vidimo da je ova vrednost ograničena maksimalnim uglom difrakcije  $\theta_{max}$  i talasnom dužinom  $\lambda$ . Stoga skup podataka za  $S(q)$  koji je na raspolaganju u praksi uvek ostaje ograničen na jedan konačan deo recipročnog prostora. Dok se vrednosti  $S(q)$  koje nedostaju za male vrednosti  $q$  mogu, bez mnogo štete izvesti iz neke mudro smišljene ekstrapolacije ka  $q=0$ , nije moguće jednoznačno reprodukovati nedostajuće vrednosti za visoke  $q$  vrednosti. Pokazalo se da presecanje  $S(q)$  na nekoj vrednosti  $q_{max}$  kviri rezolucij RDF i može da dovede do značajnih lažnih oscilacija, koje su poznate kao vrtlozi presecanja (termination ripples).

Drugi problem je što  $S(q)$  podaci na višim  $q$  vrednostima, čak i kada su dobijeni iz difrakcionih spektara snimljenih najmoćnijim postojećim, sinhrotronskim izvorima zračenja imaju često slabu statističku tačnost. Statistički šum u  $S(q)$  kviri fine karakteritike RDF.

Treći problem predstavlja prisustvo sistematske greške u eksperimentalnim  $S(q)$  podacima, koja uvodi značajne suvišne oscilacije u RDF dobijenu Fourier transformacijom. Ove lažne oscilacije mogu suštinski deformisati oblik RDF i pokvariti tačnost procena rastojanja i koordinacionih brojeva.

Više računskih procedura je razrađeno u pokušaju da se razreše ovi problemi. Da bi se umanjili efekti statističkog šuma i presecanja  $S(q)$  na RDF, često se uključuje funkcija modifikacije  $M(q)$  u direktnu Fourier transformaciju (1.39) tipa



$$M(q) = \frac{\sin\left(\frac{\pi q}{q_{\max}}\right)}{\pi q} \quad \text{ili} \quad M(q) = \exp(-K q^2) \quad (1.43)$$

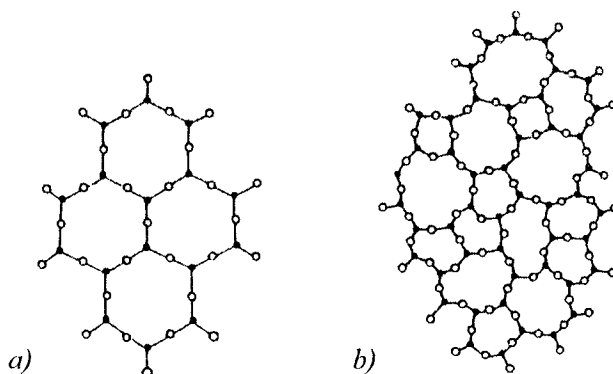
gde je  $K$ —konstanta.

Cena korišćenja modifikujuće funkcije je dodatno zamagljivanje finih detalja RDF. Za eliminisanje sistematske greške u  $S(q)$  i njihovih efekata u RDF predložene su korekzione procedure zasnovane na veštačkom proširivanju podataka za  $S(q)$ . Ovim korekcionim postupkom, međutim, otklanjaju se samo suvišne oscilacije za bliža rastojanja  $r$  od referentnog atoma. Razvijeni su i drugi postupci usmereni na popravljavanje normiranja  $S(q)$  podataka, dobijanje izglađenih RDF korišćenjem analitičkih, numeričkih ili kompjutersko simuliranih aproksimacija Fourier transformacije, ali se nijedna nije pokazala toliko efikasnom da se bori sa svim mogućim problemima. Još uvek nije moguće dobiti pouzdanu RDF na osnovu  $S(q)$  podataka koji su nepotpuni. Slični problemi se često sreću i u drugim oblastima savremene fizike, kada jedna fizička veličina treba da se rekonstruiše iz nedovoljno određenog skupa eksperimentalnih podataka.

## 2. AMORFNI MATERIJALI KAO PRIMER NEUREĐENOG SISTEMA

### 2.1 Opšte karakteristike amorfni materijala

Pod terminom amorfno se podrazumeva specifično stanje kondenzovane materije u nekristalnoj formi [5, 9, 19]. To stanje je okarakterisano prekidima strukture klasičnog čvrstog stanja ali sa sasvim razvijenim površinama. Mikroskopski amorfno stanje karakteriše kratkodometno uređenje strukture bez tačkastih elemenata simetrije, odnosno odsustvo trodimenzionalne periodičnosti. Elementarne ćelije su dezorijentisane, međusobno haotično raspoređene, dužina atomskih veza i uglovi između njih odstupaju od konstantnih veličina koje postoje u kristalnom stanju.



*Slika br.3 – Dvodimenzionalni model  
a) kristalnog i b) amornog materijala*

Prva koordinaciona sfera ima blisku strukturu monokristalu odgovarajućeg sastava, ali što se više udaljavamo od prve koordinacione sfere razlike u odnosu na idealan periodični raspored se nagomilavaju i ne može se više govoriti o uređenosti ni u aproksimativnom smislu. Zbog odsustva daljeg uređenja amorfni materijali nemaju pravilan geometrijski oblik niti određenu temperaturu topljenja. Prirodno je pretpostaviti da će se takvi materijali ponašati kao savršeno homogeni i izotropni, jer je njihova topološka neuređenost već na atomskom nivou. Eventualna odstupanja od ove neuređenosti se pripisuju delovanju spoljašnjih faktora, i time podsećaju na tečnosti. Toplotno kretanje se realizuje u vidu oscilovanja čestica oko ravnotežnog položaja kao kod kristala. Može se smatrati da amorfno stanje čini prelaz između tečnog i kristalnog.

Iz opštih termodinamičkih razmatranja sledi da je amorfno stanje metastabilno bez minimuma unutrašnje potencijalne energije. Ovo specifično stanje se može vremenski očuvati i pri izmenama određenih spoljašnjih uslova, međutim često dolazi i do neželjenog



efekta kristalizacije, iz amornog stanja nastaje polikristalno stanje i pri tome se najčešće oslobađa toplote. Tada se kaže da materijal "stari".

Interesovanje za nekrystalnim, novim materijalima i njihovoj primeni se budi sredinom pedesetih godina na osnovu teorijskih postavki. Razvijanjem tehnologije sintetizovanja dobijeni su novi materijali u amornom stanju. Tako su, na primer, dobijeni amorfni led\* i ugljenik, koji predstavljaju samo zanimljivosti sa naučne strane, nisu još našli značajniju praktičnu primenu u svakodnevnom životu. Nasuprot tome sintetizovan je veliki broj novih materijala koji se koriste zahvaljujući svojim dobro poznatim optičkim, električnim, magnetnim i mehaničkim osobinama.

Amorfni materijali se dobijaju naglim hlađenjem iz rastopa do temperatura koje su niže od temperatura stakljenja za dobijanje masivnih uzoraka, stakla, koja se nazivaju još i faze sa "zamrznutim" rasporedom atoma, ili kondenzacijom iz gasovite faze pri termičkom isparavanju, pražnjenju kroz gasove i raspršivanjem materijala pod kontrolisanim uslovima na odgovarajuću podlogu za dobijanje filmova. Po pravilu, ako se može dobiti amorfni materijal iz rastopa, može se određenim tehnološkim postupkom dobiti i odgovarajući film putem napanjanja.

## 2.2 Halkogenidna poluprovodnička stakla

Grupa amornih materijala u čiji sastav ulazi jedan od halkogenidnih elemenata (S, Se i Te) zovu se halkogenidna stakla [9, 11, 12]. Halkogenidna stakla pokazuju poluprovodnička svojstva, što se danas sa sigurnošću može pripisati postojanju kovalentnih međuatomskih interakcija, odnosno očuvanju uredene strukture u najbližem okruženju. U amornim poluprovodnicima zabranjene zone postoje usled postojanja razlike pokretljivosti nosilaca naelektrisanja, koje su analogne i energetski bliske kao kod kristalnih poluprovodnika.

Halkogenidna stakla su veoma raznolika po sastavu. Dele se na binarna stakla tipa  $A^{IV}-B^{VI}$  ili  $A^V-B^{VI}$ , trokomponentna  $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ ,  $M-A^V-B^{VI}$ , četvorokomponentna  $M-A^V-B^{VI}-C^{VII}$  i još složenija  $A^{IV}-A^V-B^{VI}-C^{VII}$ ; gde je M-bilo koji element periodnog sistema;  $A^{IV}$ -Si, Ge, Pb;  $A^V$ -P, As, Sb, Bi;  $B^{VI}$ -S, Se, Te;  $C^{VII}$ -Cl, Br, I.

Aktuelnost izučavanja halkogenidnih stakala i široka mogućnost aplikacija ogleda se u karakterističnim fizičko-hemijskim osobinama:

veliki indeks prelamanja (1.8–2.95)

široka spektralna oblast prozračnosti (0.5–20  $\mu m$ )

široka oblast elektroprovodljivosti na sobnoj temperaturi ( $10^{-3}$ – $10^{18}$   $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )

efekat optičkog zapamćivanja

visoka hemijska i radijaciona stabilnost.

\*U unutrašnjosti nebeskih tela i kometa zahvaljujući visokom pritisku (6000 bar) led u amornom stanju se stvara i u prirodi. Pronalaskom amornog leda astronomi su mogli da objasne tragove vodenog vulkanizma na Saturnovom mesecu *Enceladusu*. Do tada nije bilo jasno kako može voda da se nađe u tečnom stanju na mesecu na kojoj vladaju veoma niske temperature, objašnjenje je dato oslobađanjem velike količine toplote

Praktični značaj halkogenidnih amorfnih poluprovodnika je zasnovana na činjenici, da se relativno jednostavno mogu menjati karakteristični parametri. Zbog relativno jeftinog i jednostavnog tehnološkog postupka dobijanja oni su sve interesantniji za dalja proučavanja i iztraživanja.

Mi ćemo ovde analizirati složeni halkogenidni sistem Cu-As-Se-I koji se dobija uvođenjem bakra, kao prelaznog elementa, u sastav binarnog eutektika pseudobinarnog sistema  $As_2Se_3-AsI_3$  radi poboljšanja električnih i optičkih osobina.

### 2.3 Sinteza ispitivanog materijala

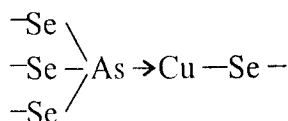
Polazne komponente za dobijanje četvorokomponentnog stakla  $Cu_{0.25}(AsSe_{1.4}I_{0.2})_{0.75}$  [9] po odabranom preseku Cu- $As_2Se_3$ - $AsI_3$  su bile bakar čistoće 99.998%, arsen, selen i jod čistoće 99.9999%. Sinteza je vršena u poluautomatskoj cevastoj horizontalnoj peći stepenas-tim povećavanjem temperature. Hladenje rastopa ostvareno postupkom tzv. kaljenja na vazduhu, koji omogućuje brzo hladenje rastopa i time obezbeđuje da struktura stakla ostane analogna građi rastopa na temperaturi sinteze. Dobijeni masivni uzorak ima tamno sivu boju i metalni sjaj. Difraktometarskom metodom je izvršena kontrola amornog karaktera sintetizovanih uzoraka.

Sinteza materijala i utvrđivanje amornog karaktera je vršena na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije Instituta za fiziku Prirodno–matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

### 2.4 Strukturna svojstva amornog sistema Cu-As-Se-I

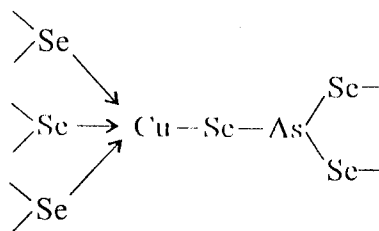
Na osnovu dosadašnjih strukturnih ispitivanja standardnim fizičko–hemijskim metodama može se tvrditi da u složenom sistemu Cu-As-Se-I postoje strukturne jedinice od najelementarnijih (elementarni As i Se), preko binarnih jedinjenja ( $As_2Se_3$ , AsSe) i jednostavnijih trokomponentnih sistema (As-Se-I) do složenih trokomponentnih prostornih strukturnih formi (Cu-As-Se).

Po nekim autorima [4] zbog karakteristične sposobnosti Cu da formira koordinaciono–valentne veze sa As, formira se strukturna jedinica prikazanih na slici br.4.



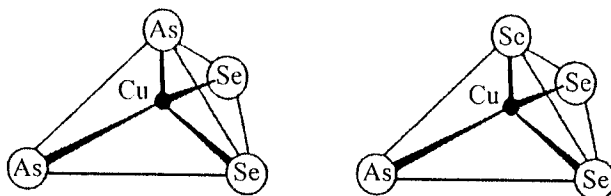
Slika br.4 – Strukturna jedinica

Drugi autori [7] pretpostavljaju da je atom Cu vezan preko četiri kovalentne veze sa atomima Se prikazanih na slici br.5 , pri čemu koordinacioni broj Se raste sa 2 na 4 sa povećanjem koncentracije Cu, dok koordinacioni broj As ostaje nepromenjen 3.



Slika br.5 – Strukturna jedinica

Novija istraživanja pokazuju dominaciju tetraedarskih elementarnih jedinica sa atomima Cu kao centralnim atomima, prikazanih na slici br.6, uz prisustvo drugih tetraedarskih jedinica, sa As kao centralnim atomiom [2, 3]. Te jedinice su povezane direktno ili preko Se u zavisnosti od koncentracije elemenata u jedinjenju.



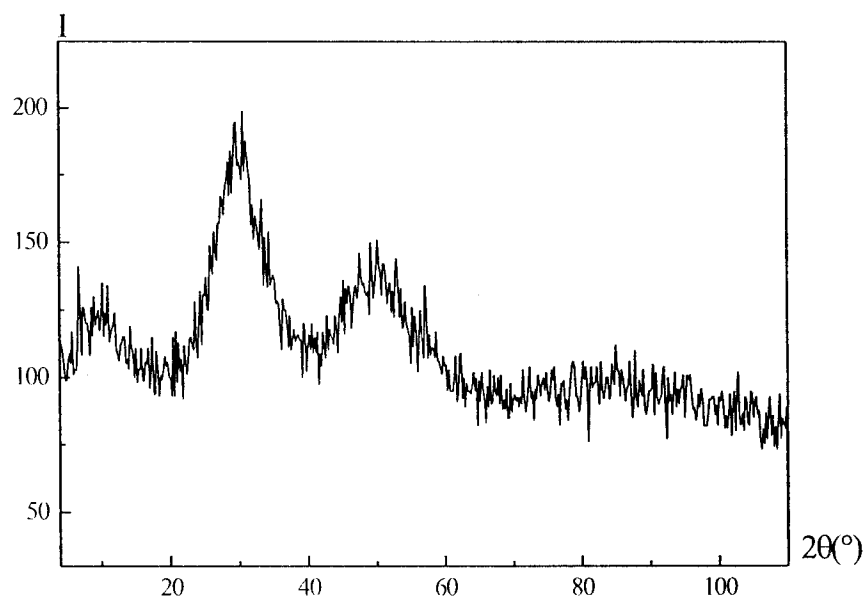
Slika br.6 – Dominantne tetraedarske strukturne jedinice sa atomima Cu kao centralnim atomom

Uobičajene oznake molekulskih strukturnih jedinica  $AB_{4/2}=AB_2$  podrazumevaju da se za centralni atom u tetraedarskoj jedinici bira atom sa najvećim koordinacionim brojem. Tada je relativna koncentracija atoma sa mogućim koordinacionim brojem jednaka odnosu dvaju koordinacionih brojeva atoma i uvek je veći od jedinice. Druga najčešća molekularna strukturna jedinica za amorfno jedinjenje je  $AB_{3/2}=A_2B_3$  i ona predstavlja trigonalnu strukturu. Trodimenzioni raspored molekulskih strukturnih jedinica u opštem slučaju odražava geometriju kovalentne veze centralnog atoma.

### 3. GENERISANJE RDF

#### 3.1 Difrakcioni eksperiment

Difrakcioni spektar X-zraka za staklo  $\text{Cu}_{0.25}(\text{AsSe}_{1.4}\text{I}_{0.2})_{0.75}$ , na osnovu kojeg se dobija RDF, je snimljen na automatskom difraktometru za prah PHILIPS, refleksionom geometrijom, uz korišćenje Cu antikatode i Ni filtra za monohromatizaciju (talasna dužina Cu  $K_{\alpha}$  linije je  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ). Intenzitet difraktovanog zračenja registrovan je pomoću scintilacionag brojača. Merenja su vršena u intervalu od  $2\theta=4^{\circ}$  do  $2\theta=110^{\circ}$  sa korakom  $\Delta 2\theta=0.2^{\circ}$ . Korekcije na fon nisu izvršene, smatrajući da fon ne utiče kvalitativno na rezultate koji se očekuju nakon numeričke obrade. Dobijeni difrakcioni spektar je pokazan na slici br.7.



Slika br.7 – Difrakcioni spektar

Na snimku se vide dosta velike oscilacije intenziteta difraktovanog zračenja, efekti statističkog šuma.

Difrakcioni spektar je snimljen u Institutu "Vinča" u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije.

#### 3.2 Računarske metode generisanja RDF

Obrada eksperimentalnih podataka difrakcije X-zraka i generisanje RDF je vršeno računarskom metodom pomoću programa RAD i IFO na PC računaru. Program RAD [14] vrši generaciju RDF konvencionalnom metodom opisanom u glavi 1.4, s tim da se date jed-

načine modifikuju za višeatomske strukture. Program IFO [16] je razvijen da rekonstruiše RDF ili barem da izvede RDF koja je maksimalno bliska stvarnoj i koja je oslobođena eksperimentalnih i računskih artefakata.

### 3.2.1 Generisanje RDF pomoću programa RAD

Program RAD je napisan je u programskom jeziku Microsoft Fortran 77. Minimalni sistemski zahtevi: PC286, 2MB RAM memorije i CGA/VGA/SVGA gafička kartica i operacioni sistem MS-DOS 3.x.

Program RAD generiše RDF u četiri koraka. U prvom koraku se zadaju uslovi eksperimenta, koji su opisani u glavi 3.1 i karakteriše ispitivani materijal.

Zapreminska masa uzorka dobijena klasičnom metodom hidrostatičkih terazija je

$$\rho_m = (5.323 \pm 0.003) \text{ g/cm}^3$$

Srednja atomska gustina se računa prema formuli (1.38) koja za višeatomske strukture ima oblik

$$\rho_0 = \rho_m \frac{N_A}{\sum_i x_i M_i} \quad (3.1)$$

gde je  $x_i$ —procentualni udeo određene komponente u jedinjenju i ima vrednost

$$\rho_0 = (9.541 \pm 0.005) 10^{-2} \text{ Å}^{-3}$$

Linearni atenuacioni koeficijent ispitivanog materijala je dobijen računski pomoću formule

$$\mu = \rho_m \frac{\sum_i x_i M_i \mu_i}{\sum_i x_i M_i} \quad (3.2)$$

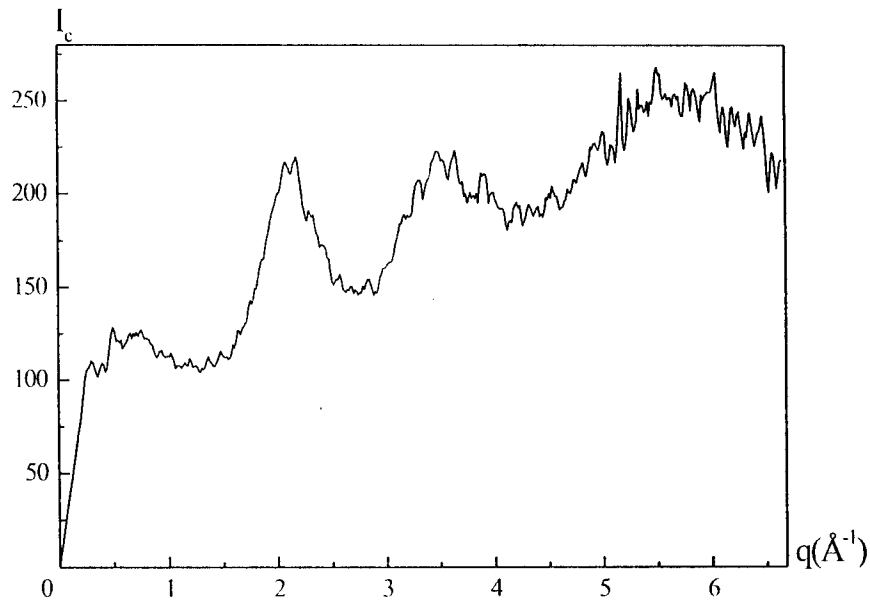
gde je  $\mu_i$ —maseni atenuacioni koeficijent određene komponente.

Dobijena vrednost je

$$\mu = (4.948 \pm 0.003) 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

uz napomenu da se u strukturnim istraživanjima slične prirode ova vrednost dobija uglavnom iz atenuacionih eksperimenata.

Kao drugi korak vrši se korekcija eksperimentalnih podataka intenziteta. Korekcija se vrši na mrtvo vreme brojača, na polarizaciju u zavisnosti od tipa monohromatizacije i na apsorpciju u zavisnosti od geometrije rasejanja. Podaci koji nedostaju za interval između  $2\theta=0^\circ$  i prve merene vrednosti  $2\theta=4^\circ$  su dobijaju metodom linearne ekstrapolacije koju vrši program. Korigovani podaci za intenzitete su računati od  $q=0 \text{ Å}^{-1}$  do  $q_{max}=6.643 \text{ Å}^{-1}$  sa korakom  $\Delta q=0.014 \text{ Å}^{-1}$ , vrednost za  $q_{max}$  se nalazi prema formuli (1.37). Data je programska mogućnost izoštravanja maksimuma i otklanjanja oscilacija u merenim vrednostima. Na slici br.8 je pokazana zavisnost korigovanih intenziteta od intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru posle izoštravanja maksimuma.



Slika br.8 – Zavisnost korigovanih intenziteta od intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru

Treći korak obuhvata nalaženje strukturnog faktora  $S(q)$ . Jednačina (1.36) za višekomponentne sisteme ima oblik [14]

$$S(q) - 1 = \frac{I_{mor} - \sum_i x_i f_i^2(q)}{\left[ \sum_i x_i f_i(q) \right]^2} \quad (3.3)$$

Faktor normiranja  $k$  nalazimo kao

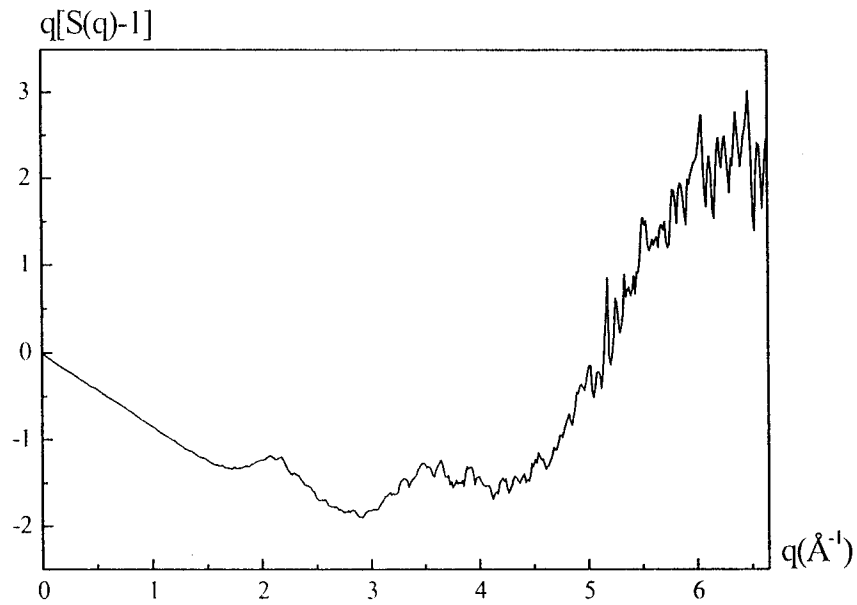
$$k = \frac{\int_{q_{min}}^{q_{max}} q^2 [f^2(q) + I_{inc}(q)] dq}{\int_{q_{min}}^{q_{max}} q^2 I_{exp}(q) dq} \quad (3.4)$$

Vrednost za nekoherentno rasejanje se nalazi programski. Sukcesivnim korigovanjem faktora normiranja odnosno donje granice intergacije  $q_{min}$  u izrazu (3.4) nalazimo strukturni faktor  $S(q)$ . Ovo korigovanje se vrši sve dok se računaska vrednost srednje atomske gustine koju dobijamo prema izrazu

$$\int_{q_{min}}^{q_{max}} q^2 [S(q) - 1] = -2\pi^2 \rho_0 \quad (3.5)$$



ne poklopi sa merenom vrednošću. U ovim jednačinama za donju granicu intergacije  $q_{min}$  postoji dodatni programski uslov ( $q_{max}/2 < q_{min} < q_{max}$ ). Program kao izlazni podatak daje zavisnost redukovano strukturnog faktora od intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru. Dobijeni rezultati su prikazani na slici br.9.



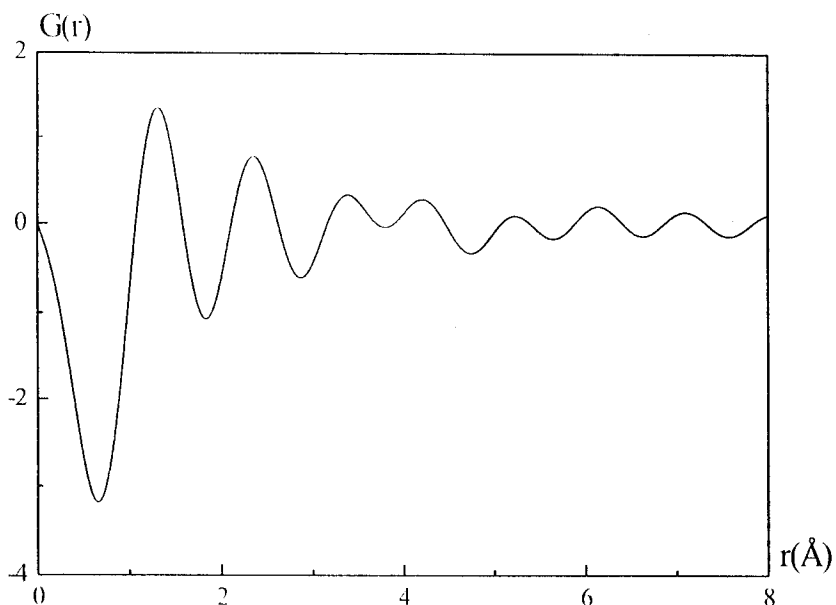
Slika br.9 – Zavisnost redukovano strukturnog faktora od intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru

U četvrtom koraku prelazimo iz recipročnog prostora u direktni. Redukovanu RDF dobijamo prema jednačini

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{q_{max}} q[S(q) - 1] \sin(qr) \exp(-bq^2) dq \quad (3.5)$$

gde je  $b$ –faktor prigušenja.

Redukovana RDF dobijena sa faktorom prigušenja  $b=0.01$  je prikazana na slici br.10. Postoje dodatne programske opcije za nalaženje parne i ukupne RDF.



Slika br.10 – Redukovana radijalna funkcija raspodele

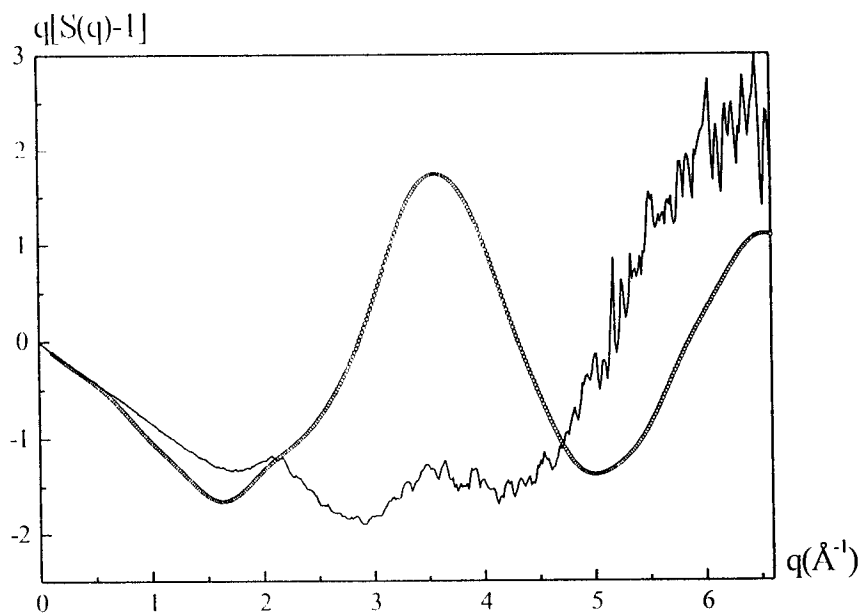
### 3.2.2 Generisanje RDF pomoću programa IFO

Program IFO je napisan u programskom jeziku Borland C++ i zahteva minimalno PC386, 2MB RAM memorije i VGA/SVGA grafičku karticu kao i operacioni sistem DOS 5.0.

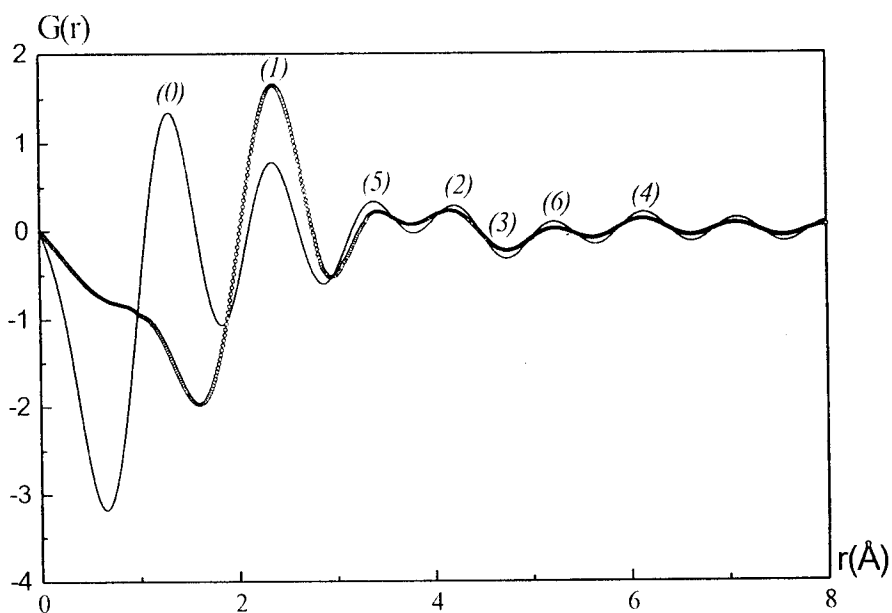
Praksa je pokazala da se problemi koji se javljaju pri generisanju RDF, i koji su opisani u glavi 2.4, mogu sasvim zadovoljavajuće razrešiti korišćenjem tehnike tipa rekonstrukcije slike kao što je metod maksimalne entropije (maximum-entropy method, MEM). Program IFO koristi MEM, koja spada u Monte Carlo (MC) metode modeliranja.

Program polazi od izračunatog redukovanostrukturnog faktora, koji je u ovom slučaju dobijen pomoću programa RAD i teži da rekonstruiše redukovanu RDF blisku stvarnoj. Program istovremeno vrši korekciju RDF i redukovanostrukturnog faktora sve dok se merena i računata vrednost srednje atomske gustine ne poklapaju. Data je programska mogućnost izbegavanja nekih pretpostavljenih lažnih maksimuma na malim rastojanjima  $r$  od referentnog atoma. Teorijske osnove na kojima leži način rada programa su date u Dodatku br.2.

Za navedeni primer amorfnostrukturnog sistema izvršena je korekcija redukovane RDF sa različitim vrednostima Lagrange-evih parametara. Na osnovu poznatih primera [16] pretpostavili smo da će program IFO dati bolje rezultate ukoliko računamo sa manjim vrednostima koeficijenta  $\lambda$ . Ostale koeficijente smo isto birali na osnovu datih primera. Najbrže se do zadovoljavajućih rezultata stiže sa polaznim vrednostima Lagrange-evih parametara  $\lambda=8$ ,  $\mu=5$ ,  $\gamma=10$ ,  $\delta=10$ , posle 5000000 MC koraka. Prvi maksimum redukovane RDF sa slike br.10 je isključen iz fizičkih razloga. Dobijeni rezultati upoređeni sa rezultatima dobijenim pomoću programa RAD su prikazani na slici br.11 za redukovani strukturni faktor i na slici br.12 za redukovanu RDF. Ovi rezultati su dobijeni posle otprilike 60 radnih minuta na PC sa 120MHz 486DX2 procesorom.



Slika br.11 – Redukovani strukturni faktori  
 Eksperimentalni podaci (tanka puna linija);  
 rekonstruisani podaci (isprekidana linija sa simbolima)

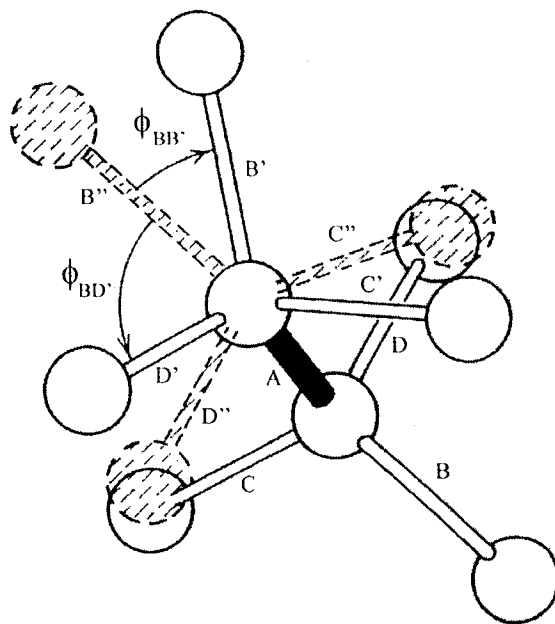


Slika br.12 – Redokovane RDF sa obeleženim maksimumima  
 Direktna Fourier transformacija eksperimentalnih podataka (tanka puna linija);  
 tehnika rekonstrukcije slike (isprekidana linija sa simbolima)

## 4. DISKUSIJA RADIJALNE FUNKCIJE RASPODELE AMORFNOG SISTEMA

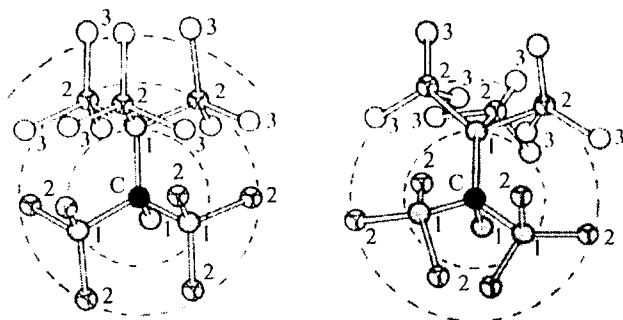
Kada se vrši strukturno ispitivanje amornog sistema postavi se određeni strukturni model i teži se dokazivanju osobina tog modela na osnovu osobina RDF. Model se postavlja na osnovu prethodnih saznanja o strukturi materijala dobijenih nakon njegove kristalizacije ili na osnovu transformacija strukture ispitivanog materijala usled promene temperature (DTA, DSC analiza). Ukoliko dobijamo zadovoljavajuće slaganje generisane RDF i teorijskih pretpostavki za bliže koordinacione sfere kao i broja i vrste najbližih suseda možemo reći da smo strukturu neuređenog sistema na zadovoljavajući način opisali pomoću predloženog modela. Najčešće se amorfni materijali, naročito poluprovodnici modeliraju na mrežu tetraedara koja je manje ili više deformisana.

Polazna tačka kod tetraedarske mreže je obično pretpostavka da su dužine svih veza jednake, a uglovi među susednim vezama isti kao u idealnom tetraedru [30]. Neuređenost nastaje usled slobode izbora azimutalnog ugla  $\phi$  koji definiše razliku u orijentaciji ivica dva tetraedra u odnosu na njihove zajedničke veze kako je prikazano na slici br. 13.



*Slika br.13 – Postizanje neuređenosti usled slobode izbora azimutalnog ugla  $\phi$  koji definiše razliku u orijentaciji ivica dva tetraedra u odnosu na njihove zajedničke veze*

Pokazalo se da su u tetraedarskoj mreži amornog sistema prva i druga koordinaciona sfera skoro identične sa odgovarajućim koordinacionim sferama u idealnim rešetkama dijamanta, rotacija oko veze koja ih povezuje, međutim menja rastojanje do trećih suseda, kao što se vidi na slici br. 14, i tako se delimično ili potpuno gubi treći maksimum na krivoj RDF [30].



Slika br.14 – Deo tetraedarske mreže a) kristalnog i b) amorfno materijala

Spomenuto je već da površina ispod maksimuma ukupne RDF  $g_{tot}(r)$  opisuje koordinaciju određenog reda. Za jednokomponentnu strukturu se koordinacioni broj lako nalazi

$$n = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (4.1)$$

gde je  $n$ –koordinacioni broj.

U slučaju idealne tetraedarske, dijamantske rešetke u prvoj koordinacionoj sferi se nalaze četiri, a drugoj dvanaest atoma. Odstupanja od ovih vrednosti pokazuje meru nesavršenosti kod kristala i meru neuređenosti kod amorfni materijala, odnosno odstupanje od predloženog modela. Odstupanja ukazuju i na složenije strukture neuređenog sistema od pretpostavljenog.

#### 4.1 Diskusija položaja maksimuma

U slučaju ispitivanog četvorokomponentnog amorfno poluprovodničkog sistema Cu-As-Se-I polazimo od pretpostavke dominiranja tetraedarskih elementarnih jedinica, uz evidentno postojanje i drugih strukturnih jedinica (glava 3.4). Tetraedarske jedinice čine atomi Cu kao centralni atomi koji su okruženi sa atomima As i Se (slika br.6) kao i teraedarske jedinica sa atomima As kao centralnim atomom. Smatramo da su dužine veza između parova istih atoma jednake, što znači da se centri tvrdih sfera nalaze na rastojanjima koji odgovaraju zbiru efektivnih atomskih radijusa u kristalima sa popravkom na koordinacioni broj (Goldschmidt-ovi radijusi). Vrednosti Goldschmidt-ovih radijusa atoma koji čine četvorokomponentni sistem su  $R_{Cu}=1.27\text{Å}$ ,  $R_{As}=1.22\text{Å}$ ,  $R_{Se}=1.16\text{Å}$ ,  $R_I=1.35\text{Å}$  [10].

Na osnovu postavljenog modela očekivalo bi se da maksimumima odgovaraju dubleti Cu-As i Cu-Se rastojanja. Dosadašnja ispitivanja su pokazala da korišćenjem Cu  $K_\alpha$  zračenja, dobijamo maksimalnu vrednost intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru  $q_{max} < 8\text{Å}^{-1}$ , i da odnos signal-šum ne obezbeđuje potrebnu rezoluciju koja bi dopustila vizualizaciju razlike između radijusa tvrdih sfera As i Se od  $0.06\text{Å}$  [17]. Za vizualizaciju

razlika od  $0.2-0.3\text{\AA}$  se koristi sinhrotronski izvor zračenja, gde se može postići da maksimalna vrednost intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru bude  $q_{max}=40-45\text{\AA}^{-1}$ .

Iz tog razloga ispitivani složeni četvorokomponentni sistem možemo svesti na dvokomponentni, ako znamo da I može da zamenjuje As ili Se u tetraedrima. Znači da će Cu činiti jednu komponentu a sistem As-Se-I drugu i tako uprostiti kompleksan zadatak analize strukture složenog četvorokomponentnog stakla. Goldschmidt-ov radijus za sistem As-Se-I nalazimo na osnovu procentualnog sastava materijala ( $R_{As-Se-I}=1.20\text{\AA}$ ). Redukovane RDF dobijene pomoću programa RAD i IFO su prikazane na slici br.12 a očekivane teorijske vrednosti za visok i nizak stepen tetraedralizacije [15] i položaji maksimuma dobijeni pomoću programa RAD i IFO su dati u tabeli br. 1, gde su sve vrednosti dati u  $\text{\AA}$ .

maksimum	tetraedar <sup>(1)</sup>	tetraedar <sup>(2)</sup>	RAD	IFO
(0)	*	*	1.31	–
(1)	2.47	2.47	2.36	2.39
(2)	4.30	4.10	4.21	4.17
(3)	4.82	4.92	–	–
(4)	6.67	6.22	6.15	6.14
(5)	*	*	3.39	3.42
(6)	*	*	5.24	5.24

*Tabela br.1 – Položaji maksimuma  
Teorijske vrednosti za nizak<sup>(1)</sup> i visok<sup>(2)</sup> stepen tetraedralizacije, eksperimentalne  
vrednosti dobijeni pomoću programa RAD i IFO*

Položaj maksimuma (0) se značajno razlikuje od prve očekivane vrednosti, zbira radijusa tvrdih sfera, i vidi se samo na krivoj generisanoj pomoću programa RAD. Pri generisanju RDF pomoću programa IFO na osnovu postavljenog modela i teorijskih pretpostavki izbegnuta je pojava ovog maksimuma. Na osnovu objašnjenja datih u glavi 1.5 možemo smatrati da je maksimum (0) proizvod prisutne sistematske greške u eksperimentalnim podacima. Položaj maksimuma (1) samo donekle odstupa od teorijski pretpostavljenih položaja. Odstupanje se može objasniti i prisustvom tetraedarskih jedinica sa As kao centralnim atomom, koje ne uzima u obzir teorijski model, odnosno greškom uproščavanja složenog sistema, programskog eliminisanja lažnog maksimuma i prisustvom sistematske greške. Položaj maksimuma (2) i u slučaju generisanja RDF pomoću programa RAD i pomoću programa IFO se nalazi u granicama između teorijskih vrednosti za visok i nizak stepen tetraedralizacije. Na slici br.12 i u tabeli br.1 sa oznakom (3) je obeležena i data teorijska vrednost poluprečnika treće koordinacione sfere. U saglasnosti sa teorijom maksimum se u ovom slučaju potpuno gubi, što se može pripisati i maloj rezoluciji. Položaj maksimuma (4) daje zadovoljavajuću vrednost za četvrtu koordinacionu sferu ako se zna da se za amorfne sisteme poluprečnik četvrte koordinacione sfere određuje sa velikom greškom.

Maksimum (5) bi mogao da se tumači kao druga koordinaciona sfera za netetraedarske strukturne jedinice, koji su prikazani na slici br.4 i slici br.5, i čiji se položaj dosta dobro slaže

sa teorijski izračunatim vrednostima, na primer za deo strukturne jedinice koji je prikazan na slici br.4 Se-As-2Se teorijska vrednost rastojanja za drugo koordinacionu sferu ukoliko se ova strukturna jedinica dodiruje sa tetraedarskom je  $3.24\text{\AA}$ . Možemo smatrati da maksimum (5) čini dublet sa maksimumom (2) koji opisuje drugu koordinacionu sferu [17]. Maksimum (6) očigledno pripada višoj koordinaciji u kombinaciji različitih netetraedarskih strukturnih jedinica.

Na osnovu analize položaja maksimuma možemo tvrditi da se eksperimentalne vrednosti dosta dobro slažu sa teorijskim vrednostima postavljenog modela, da dominiraju tetraedarske strukturne jedinice uz dokazano postojanje drugih strukturnih jedinica.

## 4.2 Diskusija koordinacije

Pri razmatranju koordinacije, slično kao pri razmatranju položaja maksimuma, posmatramo binarni sistem (Cu, As-Se-I). Jednačina (4.1) za jednokomponentni sistem se modifikuje u slučaju binarnog sistema i za tetraedarske jedinice [23] prvi koordinacioni broj se računa prema

$$n_1 = \frac{A_1}{x_1 K_1 K_2 + x_2 K_1 K_2}$$

$$A_1 = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi \rho(r) dr \quad (4.2)$$

a broj atoma u drugoj koordinacionoj sferi dobijamo prema

$$n_2 = \frac{A_2}{x_1 K_1 K_1 + x_2 K_2 K_2}$$

$$A_2 = \int_{r_3}^{r_4} 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (4.3)$$

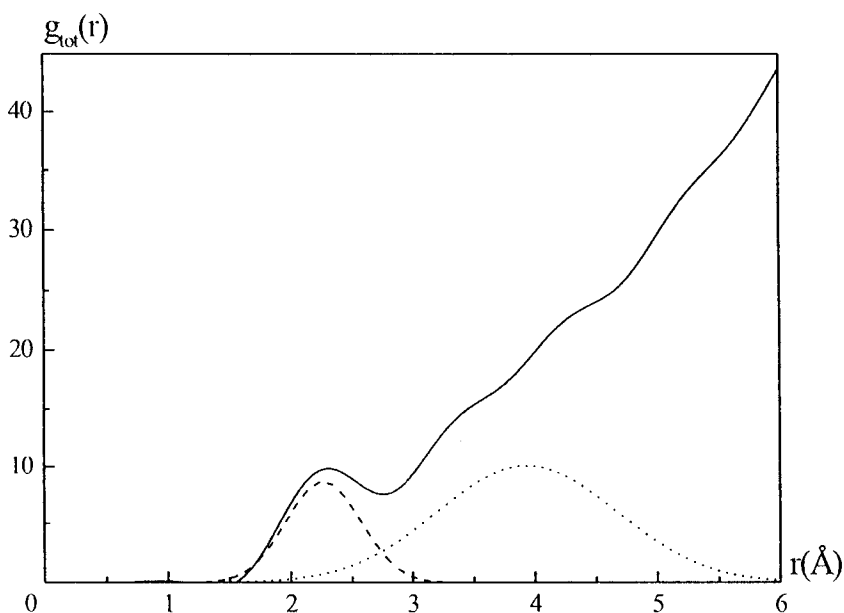
gde su  $K_1$  i  $K_2$ —srednje vrednosti ugaone sposobnosti rasejanja prve i druge komponente,  $x_1$  i  $x_2$ — procentualni udeo komponenti,  $r_1, r_2, r_3, r_4$ —granice integracije, odnosno tačke u kojima posmatrane krive seku apscisnu osu, kao što je prikazano na slici br.15. Na ovoj slici je prikazana zavisnost ukupne RDF od rastojanja  $r$  od referentnog atoma kao i površine ispod maksimuma određenog reda.

$K_1$  i  $K_2$  se računaju prema formulama

$$K_1^2 = \frac{F_1^2}{x_1 F_1^2 + x_2 F_2^2} \quad (4.4)$$

$$K_2^2 = \frac{F_2^2}{x_1 F_1^2 + x_2 F_2^2} \quad (4.5)$$

gde su  $F_1$  i  $F_2$ —srednji atomski faktori rasejanja u intervalu eksperimentalnih vrednosti intenziteta vektora rasejanja u recipročnom prostoru  $q$ .



Slika br.15 – Ukupna RDF sa površinama ispod krive na osnovu kojih se dobijaju prvi (površina ograničena crticama) i drugi (površina ograničena tačkicama) koordinacioni brojevi

Na osnovu izračunatih vrednosti površina i izračunatih vrednosti za  $K_1$  i  $K_2$  iz gornjih relacije (4.2) i (4.3) za prvi koordinacioni broj dobijamo da je

$$n_1 = (5.612 \pm 0.289)$$

a za drugi koordinacioni broj

$$n_2 = (15.283 \pm 3.839)$$

Odstupanje dobijenih vrednosti od teorijskih  $n_1=4$  i  $n_2=12$  za predloženi tetraedarski model ukazuje, na već dokazano, prisustvo i drugih strukturnih jedinica s obzirom da izmerena površina ispod maksimuma odražava ukupan efekat prve koordinacione sfere svih atoma koje možemo uzeti kao centralne. Objašnjenje odstupanja od predviđenog broja suseda u drugoj koordinacionoj sferi, pored toga što se teorijska vrednost nalazi u granicama graeške, je još komplikovanije i nema smisla izvoditi ga s obzirom na kvalitet eksperimentalnih podataka na osnovu kojih je izračunata RDF, odnosno grešku koju taj skup unosi u krajnji proračun. U svakom slučaju odstupanje ide u smislu povećanja broja suseda u drugoj koordinacionoj sferi u odnosu na tetraedarski model, što ponovo potvrđuje prisustvo i drugih strukturnih jedinica.



## 5. ZAKLJUČAK

Ispitivanje strukture neuređenih i delimično uređenih složenih višekomponentnih sistema je veoma komplikovan zadatak i zahteva dobro poznavanje pre svega uređenih kristalnih sistema kao i računarsko-numeričkih metoda koje su neophodne za uspešnu obradu eksperimentalnih podataka. U ovom radu su date teorijske osnove ispitivanja strukture neuređenih sistema sa uvođenjem radijalne funkcije raspodele. Poseban naglasak je dat na računarsku obradu eksperimentalnih rezultata, intenziteta difrakcije X-zraka na amorfnom staklu. Opisani su principi rada programa RAD i IFO, koji različitim metodama generišu RDF, kao i moguće greške usled nesavršenosti eksperimenta i numeričkih metoda koji značajno utiču na oblik i fine detalje dobijene krive.

Na osnovu dobijene RDF moguće je odrediti poluprečnik bližih koordinacionih sfera kao i broj atoma u ovim sferama na osnovu površine ispod određenog maksimuma ukupne RDF. Rezultati analize dobijenih RDF za ispitivano halkogenidno poluprovodničko staklo  $\text{Cu}_{0.25}(\text{AsSe}_{1.4}\text{I}_{0.2})_{0.75}$  pokazuju da je pretpostavka da je u osnovi strukture, mreža deformisanih tetraedara sasvim ispravna, ali da su prisutne i druge strukturne jedinice koje imaju uticaj na oblik RDF što se i moglo pretpostaviti na osnovu dosadašnjih istraživanja.

Današnja istraživanja neuređenih sistema se kreću u tom pravcu da se što više eliminišu nastali problemi u procesu generisanja, i na taj način što bolje definišala RDF kao nosilac svih informacija o strukturi neuređenih sistema. Korišćenjem sinhrotronskih izvora zračenja kao i raznih metoda sakupljanja eksperimentalnih podatak uz kombinovanu primenu postojećih numeričkih metoda moguće je tačnije rešavanje strukture složenih višekomponentnih sistema.

## DODATAK BR.1

Svi difrakcioni ogledi se zasnivaju na merenju intenziteta zračenja  $I(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}')$  rasejanog u stanje opisano funkcijom  $\Psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{r})$  iz upadnog snopa čestica koje su se nalazile u stanju  $\Psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{r})$ . Upadni i rasejani snop se formiraju i prikupljaju u slobodnom prostoru i tako se obe navedene funkcije mogu aproksimirati ravnim talasima

$$\Psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) \approx \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \quad (\text{D1.1})$$

Kod elastičnog rasejanja talasni vektori početnog i finalnog stanja  $\mathbf{Q}$  i  $\mathbf{Q}'$  moraju biti jednaki po intenzitetu, koji zavisi od energije upadnog zračenja.

Za upadni snop uzorak ima ulogu "potencijala"  $U(\mathbf{r})$  koji zavisi od koordinata (za X-zrake ta veličina će biti gustina elektrona). Amplituda rasejanja u realnim procesima se može naći u prvoj Bornovoj aproksimaciji. Imaćemo prosto matrični element

$$\langle \mathbf{Q}' | U | \mathbf{Q} \rangle \equiv \frac{1}{V} \int \Psi_{\mathbf{Q}'}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int U(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{D1.2})$$

koji je normiran na zapreminu uzorka. Ovaj normirani element zavisi samo od vektora rasejanja  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}' - \mathbf{Q}$ .

Matrični element (D1.2) je upravo Fourier lik "potencijala"  $U(\mathbf{r})$ . Kada bi bilo moguće neposredno izmeriti samu amplitudu rasejanja za sve vrednosti vektora  $\mathbf{q}$ , onda bi primenom Fourier analize bilo moguće reprodukovati ovaj "potencijal". Difrakciona aparatura međutim meri intenzitet, koji ne sadrži informaciju o fazi rasejanog zračenja. Za elastično rasejanje, izostavljajući geometrijske faktore, možemo pisati

$$I(\mathbf{q}) = |U(\mathbf{q})|^2 \quad (\text{D1.3})$$

Na osnovu ovog možemo reći da raspodela intenziteta difrakcije zračenja daje meru spektralne "gustine potencijala" u neuređenom sistemu.

Ako razmatramo strukturu moramo odrediti položaje atomskih čvorova  $\mathbf{r}_i$ . U većini slučajeva može se prihvatiti da je  $U(\mathbf{r})$  superpozicija jednakih "atomskih potencijala" sa centrima u navedenim tačkama

$$U(\mathbf{k}) = \sum_i u(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{D1.4})$$

Polazeći od izraza (D1.2) formula za intenzitet rasejanja se može dovesti na oblik

$$I(\mathbf{q}) = \left| \frac{1}{V} \int \sum_i u(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2 =$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \left| \frac{N}{V} \int u(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \right|^2 = \frac{1}{N} S(\mathbf{q}) |u(\mathbf{q})|^2 \quad (\text{D1.5})$$

gde je  $u(\mathbf{q})$  Fourier lik "potencijala" pojedinačnog atoma.

Imamo elementarnu formulu za difrakciju X-zraka na svakom sistemu atoma, bio to kristal, amorfni materijal ili tečnost. Smatra se da je atomski form faktor  $|u(\mathbf{q})|^2$  poznat iz nezavisnih merenja, jer to nije ništa više od preseka za rasejanje posmatranog zračenja na datom atomu. Tada merenu veličinu  $I(\theta)$  možemo interpretirati kao definiciju funkcije interferencije ili strukturnog faktora

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \quad (\text{D1.6})$$

Definicija (D1.6) pokazaje da se sumiranje vrši po svim čvorovima makroskopskog uzorka sa gustinom čvorova  $n=N/V$  (u našem slučaju gustin čvorova  $n$  je jednaka srednjoj atomskoj gustini  $\rho_0$ ). Osnovne pretpostavke, homogenost i ergodičnost, dopuštaju da se ovo sumiranje zameni usrednjavanjem po ansamblu koordinacionih čvorova merenih od nekog standardnog čvora sa  $\mathbf{r}=0$ . Izdvajajući dijagonalne članove, za koje je  $i=j$ , dobijamo

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \langle \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle = 1 + n \int g(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{D1.7})$$

gde je  $g(\mathbf{r})$  parna funkcija raspodele

Obično je uzorak makroskopski izotropan, tako da se  $g(\mathbf{r})$  svodi na RDF  $g(r)$ . Pri tome strukturni faktor može da zavisi samo od intenziteta vektora  $\mathbf{q}$ . Kao rezultat dobijamo

$$S(q) = 1 + n \int_0^\infty g(r) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (\text{D1.8})$$

Kao što se vidi za velike vrednosti rastojanja  $r$   $g(r) \rightarrow 0$ . Za  $q \rightarrow 0$  integral divergira kao što se vidi iz (D1.6) i nastaje singularnost tipa  $(\mathbf{q})$ . Oduzimajući ovu singularnost kao Fourier transform jedinice sa desne strane jednačine (D1.8) i zanemarujući to u oznaci strukturnog faktora dobijamo

$$S(q) = 1 + n \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (\text{D1.9})$$

Za velike vrednosti  $r$  integral sa desna strane jednačine (D1.9) konvergira i tako dobijamo

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 n} \int_0^\infty [S(q) - 1] \frac{\sin qr}{qr} 4\pi q^2 dq \quad (\text{D1.10})$$

Iz formule (D1.9) sledi da  $S(q) \rightarrow 1$  pri  $q \rightarrow \infty$ , bar tako da integral sa desne strane (D1.10) konvergira. Izraz (D1.10) možemo napisati kao

$$g(r) = 1 + \frac{1}{4\pi r \rho_0} \left\{ \frac{2}{\pi} \int_0^\infty q [S(q) - 1] \sin qr dq \right\} \quad (\text{D1.11})$$

ako uzimamo da je gustina čvorova  $n$  jednaka srednjoj atomskoj gustini  $\rho_0$ . Izraz u vitičastoj zagradi jednačine (D1.11) je po definiciji redukovana RDF  $G(r)$ . Kao što se vidi jednačina (D1.11) daje i vezu između parne RDF  $g(r)$  i redukovane RDF  $G(r)$

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] \quad (\text{D1.12})$$

## DODATAK BR.2

Strukturni podaci za neuređene strukture se dobijaju pre svega u recipročnom prostoru kao skup  $S(q_i)$  (obično ekvidistantnih) tačaka, gde su  $q_i$  intenziteti vektora rasejanja u recipročnom prostoru na kojima su intenziteti difrakcije bili zabeleženi. Uzimajući u obzir da mereni  $S(q)$  podaci reflektuju stvarni atomski raspored neuređenog sistema koji se ispituje, a koji se, obično opisuje preko RDF, izraz za direktni Fourier transformaciju (1.38) se može prepisati preko sledeće dve ekvivalentne relacije

$$q_i[S(q_i) - 1] \equiv F(q_i) = \sum_{k=1}^N \sin(q_i r_k) G(r_k) \Delta r (2a)$$

$$F(q_i) = \sum_{k=1}^N T_{ik} G(r_k) \quad (D2.1)$$

gde je Fourier integral aproksimiran diskretnim sumiranjem po  $N$  pravilno odabranih tačaka sa  $r_k$  podacima (obično je  $r_k = k\Delta r$ ;  $k=1, 2, \dots, N$ ;  $\Delta r = \pi q_{max}$ ),  $\Delta q$  je interval uzorkovanja u recipročnom prostoru a  $T_{ik}$  je skraćena oznaka za matricu transformacije od  $G(r_k)$  na  $F(q_i)$ . Glavni cilj tehnike rekonstrukcije slike je da rekonstruiše RDF ili barem da izvede RDF koja je maksimalno bliska stvarnoj, tj. oslobođena presecanja i suvišnih vrtloga i drugih eksperimentalnih ili računskih artefakata, i to polazeći od nepotpunih eksperimentalnih podataka za strukturni faktor sa velikim brojem, koji možda uključuje sistematske grške, pod uslovom da su traženi  $G(r_k)$  i korigovani  $F(q_i)$  podaci povezani nelinearnom (sinusni Fourier) transformacijom ( $T_{ik}$ ). Za postizanje ovog cilja se pozivamo na teoriju informacije. Kako RDF nisu ništa drugo do vremenski i prostorno usrednjena slika strukture neuređenih materijala na atomskoj skali, mogu se smatrati statističkim veličinama. Formalno, informacioni sadržaj bilo koje statističke veličine posmatrane kao skup od  $N$  pozitivnih tačaka podataka  $\{f_i\}$ , koje treba odrediti, može se kvantifikovati pomoću informacione entropije  $H$  definisane kao

$$H = - \sum_{i=1}^N p_i \ln(p_i / b_i) - p_i + b_i \quad (D2.2)$$

gde je  $p_i = f_i / \sum f_i$  a  $b_i$  je naše prethodno znanje o nekim osobinama koje  $\{p_i\}$ , to jest  $\{f_i\}$ , moraju da zadovolje [21, 22, 24]. Može se lako pokazati da je naša informacija o veličini  $\{f_i\}$  maksimalna kada je  $H$  maksimalna. Ova informacija entropije leži u osnovi nekoliko tehnika rekonstrukcije slika, uključujući i metod maksimalne entropije (maximum-entropy method, MEM). Pretpostavimo da raspolažemo skupom eksperimentalnih tačaka  $\{a_k\}$  koje su povezane sa  $\{f_i\}$  preko transformacione matrice  $T_{ik}$ , tj.

$$H = -\sum_{i=1}^N p_i \ln(p_i / b_i) - p_i + b_i \quad (\text{D2.3})$$

MEM odabira skup  $p_i$ -ova (ili odgovarajući skup iz  $\{f_i\}$ ) za koji je  $H$  maksimalna, pod ograničenjem da se, kada se ovaj skup uvrsti u desnu starnu (D2.2), izračunati podaci dobro slažu sa eksperimentalno merenim podacima. Matematički ovo se može izraziti minimalizacijom određenog funkcionala  $Q$ ,

$$Q = \lambda \chi^2 - H \quad (\text{D2.4})$$

gde je

$$\chi^2 = \sum_k (a_k^{\text{exp}} - a_k^{\text{comp}})^2 \quad (\text{D2.5})$$

a  $\lambda$  je množitelj Lagrange-ovog tipa koji unapred određuje koliko treba da izvedeni  $\{p_i\}$  (tj.  $\{f_i\}$ ) reprodukuju raspoložive eksperimentalne podatke  $\{a_k\}$ . Teorijsku podlogu i opravdanje za upotrebu MEM za rekonstrukciju RDF dao je Wei (1986) [28]. Primena MEM pokazala je da se nepouzdana podaci mogu dobiti ukoliko eksperimentalni podaci za  $S(q)$  nisu dobrog kvaliteta [13]. Ovaj nedostatak MEM je delimično posledica činjenice da se, kada eksperimentalni podaci nisu dobrog kvaliteta, odgovarajući Lagrange-ev množitelj,  $\lambda$ , bira vrlo blizak nuli. U takvom slučaju, minimizacija funkcionala  $Q$ , tj. maksimalizacija entropije  $H$ , daje rešenje koje blisko reprodukuje našu prethodnu informaciju, tj. skup  $\{p_i\} = \{b_i\}$ . Ako, međutim, prethodna informacija nije potpuna ili uopšte nije na raspolaganju, što se vrlo često dešava u praksi, rešenje je najneuređenije od svih, tj. to je jednostavno skup ravnomerno raspoređenih  $\{p_i\}$ -ova [8, 22]. Stoga, kada su na raspolaganju podaci za  $S(q)$  slabog kvaliteta, MEM teži da da uniformne RDF, tj. RDF čije su karakteristične crte razmazane i tako ne daje vrlo pouzdane rezultate. Kako MEM, takav kakav je, ne uzima u obzir kontinuitet ("glatkoću") koja leži u osnovi atomske uređenosti u neuređenim materijalima već prisiljava rekonstruisanu RDF da bude manje više bez ikakvih karakteristika, Soper (1990) je obrazlagao da informaciona entropija  $H$  nije funkcija koja najpogodnije reflektuje fizičku informaciju sadržanu u RDF. On je postulirao da će realne RDF koje se traže najverovatnije biti one koje imaju najmanje šuma (najglatkije) između svih drugih mogućih rešenja. Da bi kvantifikovao šum u podacima za  $G(r)$ , Soper (1990) je uveo funkciju šuma  $I$

$$I = \sum_{k=1}^N [G''(r_k)]^2 / G'(r_k) \quad (\text{D2.6})$$

gde su  $G''(r_k)$  i  $G'(r_k)$  respektivno drugi i prvi lokalni izvodi redukovanih RDF, koristeći se pri tome da izvodi funkcije proveličavaju šum u toj funkciji.

Pošto je brojilac u funkciji  $I$  osetljiv na šum dok imenilac smanjuje značaj šuma u onim oblastima gde se  $G(r)$  brzo menja, može se dobiti glatka umesto ravne (uniformne)  $G(r)$  jednostavnim minimiziranjem  $I$ . Tako, po Soperu (1990), funkcional  $Q$  koji treba minimizirati je

$$Q = \lambda \chi^2 + I \quad (D2.7)$$

Proučavanje Soperovog (1990) pristupa i test proračuna pokazalo je, da kada se koristi funkcija šuma  $I$  tipa

$$I = \sum_{k=1}^N \frac{[-G(r_{k-2}) + 16G(r_{k-1}) - 30G(r_k) + 16G(r_{k+1}) - G(r_{k+2}))]^2}{\exp[\text{const} | G(r_k) - G(r_{k-2}) |] - \exp[\text{const} | G(r_{k-2}) - G(r_k) |]} \quad (D2.8)$$

dobijaju se sasvim pouzdani rezultati. Dobre performanse ove funkcije se zasnivaju na pogodnom izboru njenih komponenta. Za izračunavanje lokalnog drugog izvoda  $G(r)$  (brojilac u D2.7) primenjena ja šema sa pet tačaka [20] koja tačno uzima u obzir visokofrekventni šum u podacima. Ako bi se koristile šeme sa tri ili sedam tačaka, šum u podacima bi bio potcenjen ili precenjen, respektivno. Imenilac se sastoji od dva eksponenta čiji su množitelji proporcionalni lokalnom prvom izvodu od  $G(r)$ . Eksponenti su neophodni da bi se brže promene u obliku  $G(r)$  uzele u obzir na odgovarajući način. Kada lokalni prvi izvod  $G(r)$  ne bi množio eksponente, maksimumi u  $G(r)$  bi se pojavili nefizički zaobljeni. Zbog dobro izbalansiranog dejstva komponenta u funkciji šuma, mogu se istovremeno ukloniti visokofrekventni šum iz  $G(r)$  i očuvati fizički relativne oštre crte  $G(r)$ . Zato je funkcija šuma  $I$ , definisana sa (D2.8), ugrađena u program IFO.

Eksperimentalni podaci za  $S(q)$  često uključuju neke sistematske greške koje prouzrokuju pojavu lažnih oscilatorskih karakteristika u odgovarajućoj RDF. Pošto lažne oscilacije obično uključuju korelacije između velikog broja tačaka-podataka u realnom prostoru, funkcija šuma  $I$  predviđena za uklanjanje lažnih karakteristika na visokim frekvencijama ne mora biti osetljiva na njih. Da bi smo se uspešno nosili sa niskofrekventnim artefektima i u recipročnom i u direktnom prostoru, uveli smo dva dodatna ograničenja na traženo rešenje dodajući dva odgovarajuća nova člana funkcionalu  $Q$  koji se minimizira. Ograničenja uključuju sve tačke sa podacima i osiguravaju konzistentno ukupno ponašanje rekonstruisane RDF i njenog Fourier lika  $S(q)$ . Jedno od ovih ograničenja  $SI$ , se zasniva na tzv. "pravilu sume" [27]

$$\int_0^{\infty} q^2 [S(q) - 1] dq = 2\pi^2 \rho_0 \equiv S1^{theo} \quad (D2.9)$$

i odnosi se na eksperimentalne podetke u recipročnom prostoru. Za konačne eksperimentalne  $S(q)$  podatke može se napisati

$$\sum_{q=0}^{q_{max}} q_i^2 [S(q_i) - 1] \Delta q = 2\pi^2 \rho_0 \equiv S1^{theo} \quad (D2.10)$$

Drugo,  $S2$ , se zasniva na relaciji [6]

$$\int_{r=0}^{\infty} \rho(r) 4\pi r^2 dr = N^{at} - 1 \quad (D2.11)$$

koja se lako može redukovati na sledeće “pravilo suma” za konačne podatke iz realnog prostora

$$\sum_{r=0}^{r_{max}} r_i G(r_i) \Delta r = -1 \equiv S2^{theo} \quad (D2.12)$$

(Ovde je  $N^{at}$  broj svih atomskih vrsta u neuređenom materijalu.) Kao rezultat, funkcional  $Q$  korišćen u programu IFO uključuje sledeće članove

$$Q = \lambda \chi^2 + \mu I + \gamma |S1^{theo} - S1^{calc}| + |S2^{theo} - S2^{calc}| \quad (D2.13)$$

čija suma treba da se minimizira. Ovde treba dodati da kako (D2.10) i (D2.12) važe samo za odabrane vrednosti  $q_{max}$  i  $r_{max}$ , respektivno, integralna ograničenja  $S1$  i  $S2$  treba smatrati kao relativno “meko” i koristiti ih za usmeravanje procesa rekonstrukcije slike ka rešenjima koja su konzistentna samo sa njima. Tako, birajući valjane vrednosti za Lagrange-ev množitelje  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  i  $\delta$ , koji su ulazni parametri u IFO program, može se dobiti RDF koja reprodukuje koliko je blisko potrebno eksperimentalne  $S(q)$  podatke (usled člana  $\chi^2$ ) i koja je glatka funkcija tj. bez šuma (usled  $I$  člana); ona se takođe ponaša u skladu sa “pravilom sume” koja se primenjuje na podatke u realnom prostoru (usled  $S2$  člana). Fourier lik ove RDF će biti strukturni faktor onoliko blizak originalnom koliko to dopušta kvalitet eksperimentalnih podataka (usled  $\chi^2$  člana), koji ne unosi lažne oscilacije u odgovarajući  $G(r)$  (usle  $I$  i  $S2$  članova) i koji zadovoljava odgovarajuće “pravilo sume” (usled  $S1$  člana). Stroga minimizacija funkcionala (D2.13) može, u principu, dati i strukturni faktor koji je ispravljen na statističke i sistematske greške i RDF poboljšanog kvaliteta.

Postoji nekoliko računskih pristupa koji se mogu koristiti za minimizaciju ovde razmatranog funkcionala  $Q$ . Kako  $Q$  uključuje članove sa podacima koji su povezani nelinearnom transformacijom i pošto je neizbežno kruženje između realnog i recipročnog prostora tokom procesa minimizacije, kao što je pokazano u praksi, pogodan je neki iterativni postupak [18]. Za minimizaciju  $Q$  u programu IFO je prihvaćen pristup tipa Monte Carlo (MC), koji je u osnovi iterativan i nije sklon da se zaglavi u lokalnim “lažnim” minimumima. U MC pristupu se smatra da postoji ansambl (skup) RDF  $\{G(r)_m\}$  koji obuhvata sve moguće slike (likove)



eksperimentalnih podataka, svaka slika se javlja sa nekom verovatnoćom  $p_m$ , definisanom kao

$$p_m = \exp(-Q_m) \quad (D2.14)$$

gde je  $Q_m$  vrednost funkcionala  $Q$  (D2.13) za odgovarajuću sliku  $G(r)_m$  sa najvišom verovatnoćom javljanja je ona za koju je funkcional  $Q$  minimalan i to je upravo traženo rešenje. Pošto je minimum  $Q$  obično dosta ravan, određen broj  $G(r)_m$ -ova ima visoku verovatnoću pojavljivanja. Kao rezultat, MC pristup daje rešenje koje predstavlja otežano, po ansamblu srednje rešenje svih takvih  $G(r)_m$ ; težine su odgovarajuće verovatnoće  $p_m$ .  $G(r)_m$ -ovi sa visokom verovatnoćom pojavljivanja se traže izvođenjem nasumičnog hoda (random walk) kroz konfiguracioni prostor svih mogućih  $G(r)_m$ . Ovaj nasumični hod, poznat kao "uzorkovanje značaja" (importance sampling) [1] počinje sa izračunavanjem RDF  $G(r)_{old}$ , koja tačno odgovara raspoloživom skupu podataka  $\{S(q_i)\}$  i odgovarajuće vrednosti funkcionala  $Q$ ,  $Q_{old}$ . Onda se jedna proizvoljno odabrana tačka sa podacima iz  $G(r)_{old}$ , podvrgava ovoj promeni (obično reda pomeranja  $\pm 0.05$ ) i izračunava se vrednost funkcionala  $Q$ ,  $Q_{new}$  koja odgovara ovoj već modifikovanoj RDF  $G(r)_{new}$ . Promena se prihvata ako važi sledeća nejednakost

$$\exp(-\alpha\Delta Q) > \eta \quad (D2.15)$$

gde je  $\mu$  proizvoljan broj koji je ravnomerno raspodeljen u intervalu (0, 1) a  $\Delta Q = Q_{old} - Q_{new}$ . Parametar  $\alpha$ , koji je ulazni parametar programa IFO, se ovde koristi da se renormalizuju razlika  $\Delta Q$ , koje su obično vrlo mali brojevi, i da se kontroliše procenat prihvaćenih promena. Kada je promena prihvaćena, upravo generisana  $G(r)_{new}$  se pamti u statističkoj sumi i dalje se smatra kao sledeća  $G(r)_{old}$ . Ako je promena odbačena, tekuća  $G(r)_{old}$  se pamti u statističkoj sumi i ponovo smatra za  $G(r)_{old}$ . Proces se ponavlja sve dok se ne obavi unapred zadat broj promena i funkcional  $Q$  je minimiziran. Konačno,  $G(r)$ , RDF usrednjena po ansamblu se izračunava na osnovu svih  $G(r)_m$ , koje su zajedno sa svojim odgovarajućim verovatnoćama  $p_m$  zapamćeni u statističkoj sumi

$$G(r) = \frac{\sum_{m=1}^S p_m G(r)_m}{\sum_{m=1}^S p_m} \quad (D2.16)$$

gde je  $S$  broj prihvaćena promena. Obično, određen broj  $G(r)_m$  koje su uzorkovane tokom početnih stupnjeva naizmeničnog hoda, nisu uključene u statističku sumu definisanu sa (D2.16) da polazni podaci ne bi jako uticale na rešenje. U skladu sa tim, akumuliranje (prikupljanje podataka) statističke sume u programu IFO počinje tek kada je zaista dostignuto 10% prethodno zadatog broja pokušaja koje treba prihvatiti. Kao opcija, još jedno dodatno, veoma strogo ograničenje se uključuje u program IFO, a ono zahteva da se rekonstruisana  $G(r)$  ponaša kao  $-4\pi r \rho_0$  [27] za vrednosti  $r$  manje od zadatog malog rastojanja u realnom

prostoru. Nađeno je da čak i samo privremeno uključivanje ovog ograničenja tokom procesa rekonstrukcije, značajno redukuje broj MC pokušaja potrebnih da se dostigne globalni minimum funkcionala  $Q$  i štaviše, pomaže uklanjanju nekih zaostalih (rezidualnih) sistematskih grešaka u  $S(q)$  podacima, koje se, ako su prisutni, pokazuju lažne oscilacije u blizini koordinatnog početka realnog prostora.

## LITERATURA

- [1] Binder K., Heerman D., *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Springer-Verlag, Berlin (1992)
- [2] Corb B. W., Wei W. D., Averbach B. L., *J. Non-Cryst. Sol.*, **53** (1982) 29.
- [3] Dominguez M., Vazquez J., Villares P., Jimenez-Garay R., *J. Phys. Chem. Solids*, **52** (1991) 567.
- [4] Гут енев М. С., *ФХС*, **14** (1988) 874.
- [5] Juhász A., Tasnádi P., *Érdekes anyagok anyagi érdekességei*, Akadémia Kiadó, Budapest (1992)
- [6] Klug H., Aleksander L., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York (1974)
- [7] Lademan S., Bienenstock A., Liang K. S., *Solar Energy Mater.*, **8** (1982) 15.
- [8] Linden W., *Appl. Phys.*, **A60** (1995) 155–165.
- [9] Lukić S. R., *Fizičke osobine amorfnih materijala u sistemu Cu-As-Se-I*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (1991)
- [10] Макаров Е. С., *Изоморфизм атомов в кристаллах*, Атомиздат, Москва (1973)
- [11] Milojević S., *Uticaj uvođenja bakra na hemijsku stabilnost halogenidnih stakala As-Se-I*, Diplomski rad, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (1996)
- [12] Мотт Н., Дэвис Э., *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982)  
Mott N. F., Davis E. A., *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979)
- [13] Muñoz A., Cumbreira F. L., Marquez R., *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 2021–2028.
- [14] Petkov V., *J. Appl. Cryst.* **22** (1989) 387–389.
- [15] Petkov V., *J. Non-Cryst. Sol.* **108** (1989) 75.
- [16] Petkov V., Danev R., *J. Appl. Cryst.* **31** (1998) 609–619.
- [17] Petkov V., Jeong I. K., Chung J. S., Thorpe M. F., Kycia S., Billinge S. J. L., *High real-space resolution measurement of the local structure of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As using X-ray diffraction*, Los Alamos Preprint Library (<http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9906099>)
- [18] Press W. H., Teulkovsky S. A., Vatterling W. T., Flannery B. P., *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press (1992)
- [19] Raković D., *Fizičke osnove i karakteristike električnih materijala*, Elektrotehnički fakultet, Beograd (1995)
- [20] Savitzky A., Golay M. J. E., *Anal. Chem.*, **36** (1964) 1627–1640.
- [21] Skilling J., In *Maximum Entropy and Bayesian Methods in Science and Engineering (Vol. 1)*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988)
- [22] Skilling J., Bryan R. K., *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **211** (1990) 111–124.
- [23] Скрышевский А. Ф., *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*, Высшая школа, Москва (1980)
- [24] Soper A. K., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **107** (1990) 57–67.
- [25] Tošić B., *Statistička fizika*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (1978)
- [26] Trevena D. H., *The Liquid Phase*, Wykeham Publications Ltd., London and Winchester (1975)

- [27] Wagner C. N. J., *J. Non-Cryst. Sol.*, **31** (1978) 1–40.  
[28] Wei W., *J. Non-Cryst. Sol.*, **81** (1986) 239–250.  
[29] Wilde R. E., Singh S., *Statistical Mechanics*, Wiley-Interscience Publications, New York (1998)  
[30] Займан Дж., *Модели беспорядка*, Мир, Москва (1982)  
Ziman J. M., *Models of Disorder*, Cambridge University Press (1979)

Korišćeni računarski programi RAD i IFO se mogu naći na web strani autora  
<http://www.phys.uni-sofia.bg/dsspm/users/petkov/>

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:  
RBR
- Identifikacioni broj:  
IBR
- Tip dokumentacije:  
*Monografska dokumentacija*  
TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*  
TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*  
VR
- Autor: *Arpad Bordaš, br.dos. 353/93*  
AU
- Mentor: *Dr Agneš Kapor, redovni profesor, PMF, Novi Sad*  
MN
- Naslov rada: *Strukturalna istraživanja neuredjenih i delimično uredjenih sistema pomoću radijalne funkcije raspodele*  
NR
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*  
JP
- Jezik izvoda: *Srpski*  
JI
- Zemlja publikovanja: *Jugoslavija*  
ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*  
UGP
- Godina: *1999.*  
GO
- Izdavač: *Autorski reprint*  
IZ
- Mesto i adresa: *Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad*  
MA
- Fizički opis rada: *(6/41/30/1/8/7/2)*  
FO
- Naučna oblast: *Fizika*  
NO
- Naučna disciplina: *Fizika čvrstog stanja*  
ND
- Predmetna odrednica / ključne reči:  
*neuredjene strukture, radijalna funkcija raspodele, amorfnost poluprovodnička stakla*  
PO
- Čuva se: *Biblioteka Instituta za fiziku, PMF, Novi Sad*
- Izvod: *Rad se bavi generisanjem i analizom radijalne funkcije raspodele u oblasti strukturalnih istraživanja pokazanom na primeru složenog četvorokomponentnog poluprovodničkog stakla  $Cu_{0.25}(AsSe_{1.4}I_{0.2})_{0.75}$  uz korišćenje informacije dobijene difrakcijom X-zraka. Generisana RDF je poređena sa postavljenim nekristalnim strukturalnim modelom gusto pakovanih statistički ravnomerno raspoređenih tvrdih sfera.*  
IZ
- Datum prihvatanja teme od strane Veća:  
*22.06.1999.*  
DP
- Datum odbrane:  
*15.07.1999.*  
DO
- Članovi komisije:  
Predsednik:  
*Dr Jovan Šetrajčić,*  
*red. profesor, PMF, Novi Sad*  
Članovi:  
*Agneš Kapor,*  
*redovni profesor, PMF, Novi Sad*  
*Dr Željko Škrbić,*  
*vanr. profesor, PMF, Novi Sad*  
KO