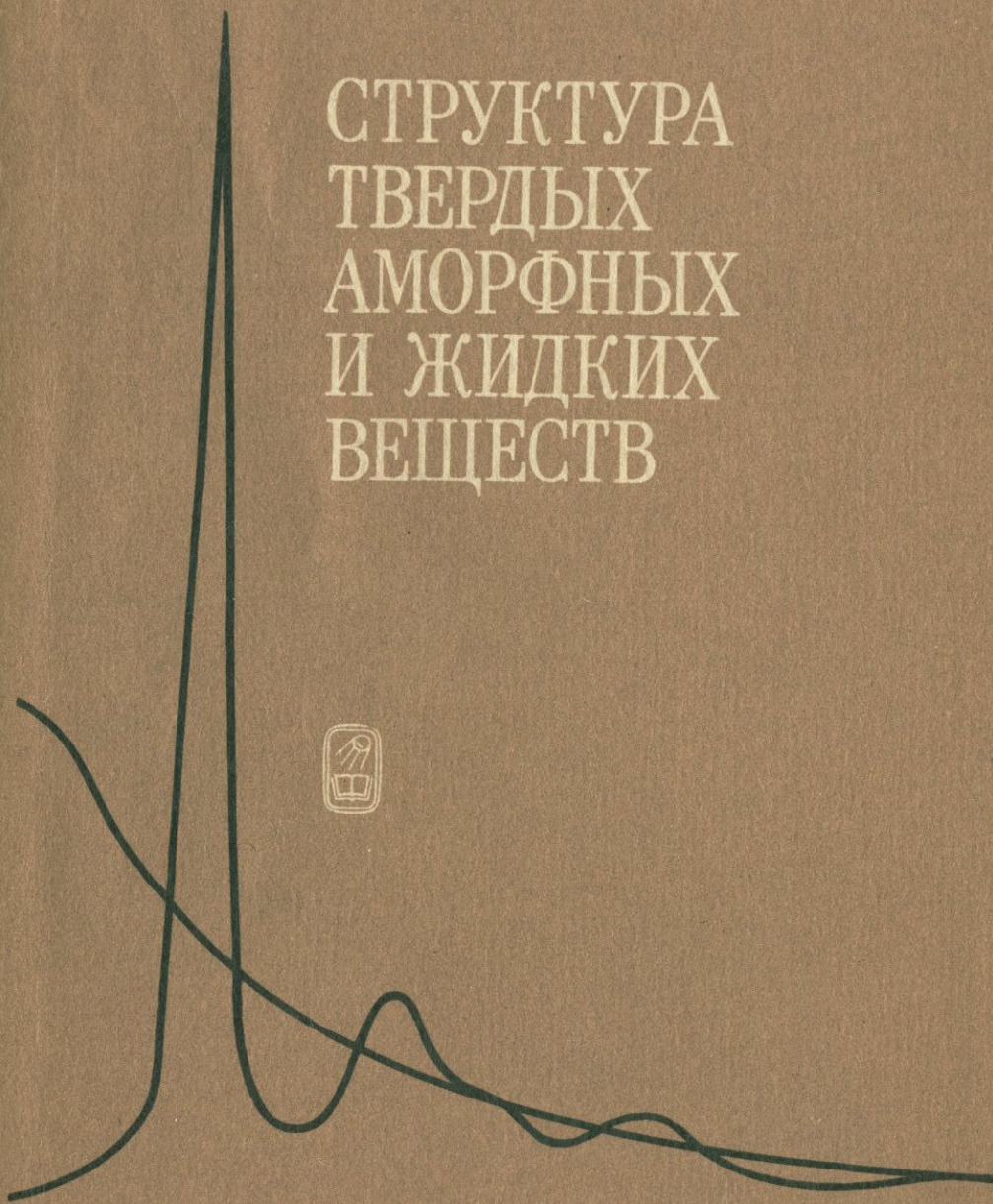


Л. И. ТАТАРИНОВА

СТРУКТУРА
ТВЕРДЫХ
АМОРФНЫХ
И ЖИДКИХ
ВЕЩЕСТВ



Л.И. ТАТАРИНОВА

СТРУКТУРА
ТВЕРДЫХ
АМОРФНЫХ
И ЖИДКИХ
ВЕЩЕСТВ

3976



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1983



Л.И. Т а т а р и н о в а. Структура твердых аморфных и жидких веществ. Монография. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983.

В книге дан краткий обзор работ по исследованию строения твердых аморфных и жидких веществ методами дифракции рентгеновских лучей и электронов. Где было возможно, использованы данные нейтронографии. Приведены результаты фурье-анализа экспериментальной кривой интенсивности по элементам, соединениям и бинарным сплавам. Даны параметры ближнего порядка — межатомные расстояния и координационные числа — и сопоставлены с данными для этих же веществ в кристаллическом состоянии. Указано, что три метода дифракции, взаимно дополняя друг друга, дают также взаимную проверку надежности результатов исследования и возможность использования их для создания и развития теории аморфного и жидкого состояний, для связи структуры вещества с его физическими свойствами, для дальнейшего совершенствования методов исследования аморфного и жидкого состояний.

Таблиц 69. Илл. 63. Библ. назв. 335.

© Издательство "Наука".
Главная редакция
физико-математической
литературы, 1983

Т $\frac{1704060000-082}{053(02)-83}$ 126-83

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	8
Список принятых обозначений и сокращений	10
Формулы, применяемые при расшифровке дифракционных изображений	11
Глава I.	
Структура элементов	15
Группа 1.	15
Ртуть (15). Золото и серебро (17). Алюминий (18). Свинец (21). Талий (23). Цинк, кадмий, магний (25).	
Группа 2. Щелочные металлы.	26
Группа 3. 3 <i>d</i> -переходные металлы.	29
Титан (29). Железо (31). Кобальт (34). Никель (35). Медь (36).	
Группа 4. Редкоземельные металлы.	38
Sc, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Yb (38).	
Группа 5.	41
Индий (41). Олово (43). Галлий (45). Германий (49). Кремний (51). Висмут (52). Сурьма (57). Мышьяк (58). Фосфор и иод (58).	
Группа 6.	61
Сера (61). Селен (62). Теллур (66).	
Глава II.	
Соединения	69
GaSe (69). SiO ₂ (69). BeF ₂ (72). Al ₂ O ₃ (73). CCl ₄ (73). Al ₂ Cl ₆ (74). Иодиды In, Sn, Cd и трииодиды InI ₃ , SnI ₄ , CdI ₂ (76). B ₂ O ₃ (77). TeO ₂ (79). NaPO ₃ (80). Sb ₂ S ₃ (80). GaAs (81). As ₂ S ₃ (81). Соединения A ₂ ^{III} B ₃ ^{VI} (83). Sb ₂ Te ₃ (91). In ₂ Te ₃ (91). InTe (91). Tl ₂ Se (91). Tl ₂ S (92). InSe (92). In ₂ Bi (93). SiCl ₄ (96). GeCl ₄ и SnCl ₄ (96). In ₂ O ₃ (98). TlSe (99). InAs (100). Германиды Fe ₂ Ge ₃ , Co ₃ Ge ₃ , Ni ₃ Ge ₃ (101). GeSe и GeTe (102). GaSb (104). GeAsS (Se) (104). AsS(Se)I (105). BN (105). CdGe(Sn)As ₂ (105). Si ₃ N ₄ (106).	
Глава III.	
Бинарные системы	108
Na-K(108). Al-Cu(108). Pb-Bi(109). Hg-Tl(110). Al-Sn(111). Bi-Sn(111). Al-In(113). Al-Ag, Au-Sn(116). Zn-Hg(116). Cd-Sn(116). Al-Fe(116). Hg-In(118). Cu-Ag(118). Ni-Cr(119). Pd-Si(120). Au-Co(123). Cu-Sn(123). Fe-Ni(123). Ag-Ge(123). FePC(124). Pb-Sb(125). Ni-P(125).	

Mg-Cd (125). Ge-Si (125). Ge-Cu (127). Co-B (127). Pd-Ni-P(128).
Fe-P (128). Sb-Zn (130). Fe-Ge (130). Al₂O₃ (131). SiAs и SiP(131).
Ni-Pt-P (132). Ag-Sn (132). Zr-Cu и Nb-Ni (132). Fe-B, Co-B и
Ni-B (134).

Глава IV.

К вопросу о моделировании аморфных структур	137
Литература	143

ПРЕДИСЛОВИЕ

Часто задают вопрос — что такое аморфное вещество? Вначале при исследовании различных веществ аморфными называли те вещества, которые давали картину дифракции в виде сильно размытых диффузных колец. Когда научились определять параметры ближнего порядка — межатомные расстояния и координационные числа, выяснилось, что некоторые вещества имеют ближний порядок, сходный с ближним порядком в кристалле. Если размер рассеивающих единиц таких веществ имеет порядок 15 \AA , их называют микрокристаллическими. У других веществ ближний порядок в аморфном и кристаллическом состояниях различен.

Аморфным принято называть вещество, у которого существует ближний порядок и отсутствует дальний. В микрокристаллическом веществе имеется определенная рассеивающая единица. Относительно друг друга эти единицы рассеяния — "кирпичики" — располагаются беспорядочно. С точки зрения ближнего порядка это вещество аморфно. Другой вопрос, каков ближний порядок, совпадает он с тем, который имеется в решетке, или отличается от него? И чем этот ближний порядок обусловлен? Почему у аморфного и кристаллического веществ ближний порядок иногда одинаков, а иногда различен? Но это уже другие вопросы, и они не имеют отношения к данному выше определению аморфного вещества.

При совпадении ближнего порядка у аморфного и кристаллического веществ элементарные единицы рассеяния можно называть микрокристалликами, но поскольку они располагаются беспорядочно, вещество в целом является аморфным.

Необходимо обратить внимание на условия получения препаратов и дифракционных снимков от аморфных веществ. Из обзора явствует, что иногда в результате анализа одни и те же вещества в аморфном состоянии характеризуются разными параметрами. Не происходит ли это потому, что условия при выполнении эксперимента были не одинаковы? Однако исследователи далеко не всегда сообщают точно и подробно, как проводился эксперимент. Строго говоря, результаты исследований одного и того же вещества в аморфном или жидком состояниях допустимо сравнивать только в том случае, если препараты приготавливались в одних и тех же условиях, характеризующихся следующими параметрами: степенью вакуума, температурой, скоростью испарения, толщиной препарата, источником возгонки и пр.

Если бы было возможно пересмотреть все выполненные до сих пор работы по определению параметров ближнего порядка у аморфных и жидких веществ с этой точки зрения, скорее всего оказалось бы, что условия

выполнения эксперимента были различны. Поэтому очень важно при исследовании веществ тщательно фиксировать все условия приготовления препаратов и получения дифракционных снимков. Необходимо также указывать интервал получаемых углов и пределы измерений.

При исследовании какого-либо вещества одним из выбранных методов естественно возникает вопрос о сравнении результатов с данными, полученными для того же вещества другими методами. Это дает взаимную проверку надежности результатов и возможность использования их для создания и развития теории аморфного и жидкого состояний, для связи структуры с физическими свойствами вещества и дальнейшего совершенствования методов исследования аморфного и жидкого состояний. Для возможности сравнения результатов работ целесообразно объединить эти работы в одном обзоре. Так появилась мысль о создании настоящей работы. Она не включает теоретических основ методов, которые можно найти в литературе, дает только основные формулы, необходимые при обработке и расшифровке, а следовательно, и для понимания рентгенограмм и электронограмм аморфных и жидких веществ.

Заметим, что не раз делались попытки классифицировать элементы в жидком состоянии по тому или иному признаку — по изменению физических свойств при плавлении, вблизи точки плавления (ТП), по их структуре в кристаллическом состоянии, по характеру связи между атомами. Однако до сих пор никем не предложена классификация, которая охватывала бы все элементы или большую их часть. Не претендует на это и настоящий обзор.

В данной работе принят следующий порядок изложения.

Вначале разбираются работы по элементам, затем по соединениям и, наконец, рассматриваются бинарные системы и сплавы.

В первой главе разобраны элементы. Они разбиты на группы. В первой группе приведены металлы, располагающиеся в первых четырех группах периодической системы элементов Менделеева и обладающие плотной упаковкой в кристаллическом состоянии. Исключение представляет ртуть, имеющая ромбоздрическую структуру решетки. Работы по ртути разобраны первыми, поскольку исторически это был первый элемент, для исследования которого был применен метод интегрального анализа экспериментальной кривой интенсивности и построения функции радиального распределения. В эту группу входят элементы: Hg, Au, Ag, Al, Pb, Tl, Zn, Cd, Mg.

Вторую группу составляют щелочные металлы: Li, Na, K, Cs, Rb, занимающие первую группу периодической системы элементов и имеющие в кристаллическом состоянии объемно-центрированную кубическую структуру.

В третью группу включены 3d-переходные металлы: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, занимающие в четвертом ряду периодической системы элементов группы I, IV–VIII. В кристаллическом состоянии титан и кобальт имеют ГПУ, ванадий, хром — ОЦК, железо — ОЦК-структуру и ГЦК, кобальт, никель, медь — ГЦК и марганец — тетрагональную структуру.

В четвертую группу входят редкоземельные металлы: Sc, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Yb, занимающие III группу периодической системы.

Пятую группу составляют элементы с рыхлой упаковкой в кристаллическом состоянии: In, Sn, Ga, Bi, Ge, Si, Sb, As, P, I, у которых коэффициент упаковки меньше 0,74 и отвечает плотнейшей упаковке. Металлы этой группы располагаются в III, IV, V и VII группах периодической системы элементов и, теряя металлические свойства, приближаются к металлоидам.

К шестой группе отнесены элементы S, Se, Te из VI группы периодической системы элементов.

Во второй и третьей главах, где приведены данные по структуре соединений и бинарных сплавов, эти соединения и сплавы размещены, по возможности, в хронологическом порядке.

Нам кажется, что сведения, собранные в данной работе по структуре твердых аморфных и жидких элементов и соединений, будут полезны тем, кто изучает аморфное и жидкое состояния веществ, т.е. научным работникам исследовательских институтов и сотрудникам лабораторий на промышленных предприятиях.

Автор выражает глубокую признательность М.П. Шаскольской, чьи замечания способствовали улучшению книги.

Л.И. Татарина

ВВЕДЕНИЕ

Твердые аморфные и жидкие вещества по своему строению представляют собой неупорядоченные системы, в которых отсутствует дальний порядок и трехмерная периодичность. Однако в них существует ближний порядок, при котором расположение атомов вокруг любого из атомов системы можно охарактеризовать радиальной функцией распределения $W(r)$. Эта функция, имеющая статистический характер, обозначает вероятность встречи с атомом того или иного сорта, находящимся на расстоянии r от отсчетного.

Функция $W(r)$ сферически-симметрична; с ее помощью можно найти величины расстояний r , но не их направление; $W(r)$ имеет несколько максимумов, по большей части два-три, которые соответствуют первым, вторым, третьим ближайшим соседям. Максимумы функции $W(r)$ размыты, что свидетельствует о некотором наборе расстояний r около наиболее вероятного расстояния, отвечающего этой функции. При некотором $r = r_{\text{макс}}$ функция $W(r)$ максимумов уже не имеет и переходит в постоянную величину, равную единице.

Параметрами, характеризующими ближний порядок, являются величины ближайших расстояний — первых, вторых, третьих, определяющих координационные сферы, — и число атомов вокруг атома, выбранного за начальный, в первой, второй, третьей координационных сферах, т.е. координационное число (КЧ). В любой точке аморфного или жидкого вещества этот порядок сохраняется на протяжении до десяти или немного больше ангстрем от отсчетного атома. За этими расстояниями все другие расстояния равновероятны и распределение атомов определяется средней атомной плотностью, иными словами, числом атомов в единице объема.

Проводя фурье-анализ кривой экспериментальной интенсивности одним из методов дифракции — рентгенографическим (Р), электронографическим (Э), нейтронографическим (Н), можно найти функцию $W(r)$ без каких-либо предварительных предположений о строении вещества.

Выявление ближнего порядка и является целью исследования структуры аморфных и жидких веществ. Особый интерес представляет сопоставление данных для одного и того же вещества в трех состояниях — твердом кристаллическом, твердом аморфном и жидком. Этот интерес вызван необходимостью создания моделей структуры и теории аморфного и жидкого состояний вещества.

Твердые аморфные и жидкие вещества сходны по наличию в них и других ближнего порядка и отсутствию дальнего. Тем не менее твердые аморфные вещества резко отличаются от жидких тем, что в них атомы в основном

остаются на одних и тех же местах, если отвлечься от теплового движения вблизи некоторых положений равновесия, в то время как в жидком они перемещаются, изменяя свое положение и меняясь местами с другими атомами. Эти перемещения несколько меняют конкретный ближний порядок, но статистически, по всем возможным конфигурациям, он в среднем сохраняется, если неизменны термодинамические условия существования жидкости: температура и давление. При изменении этих внешних условий, при повышении или понижении температуры и давления ближний порядок может измениться. Температурная зависимость для многих элементов и веществ исследована, но, к сожалению, при высокой температуре резко возрастают экспериментальные трудности; температуру исследования, в частности жидких металлов, весьма трудно сильно повысить, например, до точки кипения, когда параметры ближнего порядка сильно изменяются. Поэтому большинство металлов и соединений в жидком состоянии исследуются или вблизи точки плавления, или при температуре, на несколько сот градусов выше этой точки.

Сопоставление параметров ближнего порядка для элементов и соединений, накопление данных по структуре аморфных и жидких веществ являются необходимой стадией для выявления структурных закономерностей, классификации элементов по параметрам упорядоченности, установления зависимости физических свойств от структуры и построения теории аморфного и жидкого состояний.

За годы существования метода фурье-анализа экспериментальной кривой интенсивности, получаемой для аморфных, стеклообразных и жидких веществ, достигнуты определенные успехи в выполнении эксперимента и проведении расчетов. Тем не менее требуется дальнейшее совершенствование метода, ибо, как можно заключить из данного обзора, результаты исследований порой оказываются несогласованными и даже противоречивыми.

Основной вопрос, на который следует обратить внимание; — это получение экспериментальной кривой интенсивности по возможности с малыми погрешностями. Если это удастся, все остальные ошибки, вводимые при учете фона некогерентного рассеяния, нормировании экспериментальной кривой интенсивности, обрыве ряда, нахождении площади под максимумами КРР и др., как правило, оказываются незначительными.

Поскольку интерес к исследованию стеклообразных веществ заметно вырос в связи с их возможным использованием, в частности в микроэлектронике и оптике, необходимо накапливать результаты и расширять круг исследуемых веществ, совершенствуя методику.

Три метода исследования — рентгеновский, электронографический, нейтронографический — взаимно дополняют друг друга. Основное различие этих методов состоит в том, что рентгеновские лучи рассеиваются электронной оболочкой атома; электроны же рассеиваются суммарным потенциалом атома, т.е. в рассеянии участвуют и электронная оболочка атома, и ядро; нейтроны рассеиваются ядрами атомов. Наиболее развит и наиболее широко употребляется для изучения жидкого состояния веществ метод дифракции рентгеновских лучей. Однако его применение сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, связанными в основном с большими временами экспозиции, иногда достигающими нескольких дней. Такое затруднение отпадает в электронографии, где экспозиции

измеряются секундами, и, кроме того, количество исследуемого материала может быть весьма малым. Нейтронография, по сравнению с рентгеновским и электронографическим методами, выигрывает в том отношении, что факторы рассеяния для нейтронов изотропны, т.е. отсутствует угловая зависимость атомных факторов рассеяния нейтронов. Недостатком методов электронографии и нейтронографии является трудность учета фона.

Работ по исследованию элементов и соединений в жидком состоянии появляется в литературе очень много. Данный труд не может претендовать на полный охват этих работ.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

f^2 — атомный фактор рассеяния.
 I — интенсивность рассеяния, получаемая из опыта.

$i(s) = I(s)/Nf^2 - 1$, N — число атомов.

$s = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$.

K_m — эффективная рассеивающая способность атома m .

$W(r)$ — радиальная функция распределения или функция вероятности.

r — межатомное расстояние.

$\rho(r)$ — функция атомной плотности.

$U(r) = g(r) = G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$.

СФ — структурный фактор $S(s) = I(s)/Nf^2$.

КРР — кривая радиального распределения.

ФРР — функция радиального распределения.

ФАР — функция атомного распределения.

КАР — кривая атомного распределения.

ОЦК — объемноцентрированная кубическая (структура).

ГЦК — гранецентрированная кубическая (структура).

ГПУ — гексагональная плотная упаковка.

КЧ = N — координационное число.

ТП — точка плавления.

Р — метод рентгенографический.

Э — " электронографический.

Н — " нейтронографический.

ПФК — парная функция корреляции.

ПФР — парная функция распределения.

ПФРР — парная функция радиального распределения.

ПБУ — плотная беспорядочная упаковка.

М — металл.

ПМ — переходный металл

ФОРМУЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ РАСШИФРОВКЕ ДИФРАКЦИОННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

В настоящее время имеется достаточно широко разработанный метод нахождения параметров ближнего порядка — межатомных расстояний и координационных чисел ближайших к начальному атому соседей. Метод не дает возможности определения направлений, полученных из анализа связей, а только их величину; поэтому он носит название метода построения функции радиального распределения. В ряде случаев на основании полученных результатов возможно построение модели структуры аморфного или жидкого вещества.

В основе метода лежит формула, определяющая кривую радиального распределения (КРР) [1]:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(rs) ds. \quad (1)$$

Здесь $\rho(r)$ — функция атомной плотности на расстоянии r от начального атома, $4\pi r^2 \rho(r) dr$ выражает число атомов в сферическом слое толщиной dr на расстоянии от r до $r+dr$ от начального атома, ρ_0 — средняя атомная плотность, выраженная числом атомов в единице объема ($\text{ат}/\text{\AA}^3$),

$$s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}, \quad i(s) = \frac{I(s)}{Nf^2} - 1;$$

N — число атомов, участвующих в рассеянии, f^2 — атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов.

Рассеяние применяемого излучения в исследуемом веществе дает экспериментальную кривую интенсивности $I(s)$, на которой имеется несколько максимумов и которую после внесения соответствующих поправок нормируют к электронным единицам в случае рассеяния рентгеновских лучей или к кривой f^2 в случае дифракции электронов и нейтронов. Величину ρ_0 для аморфных веществ определяют из выражения

$$\rho_0 = \frac{d}{Mm_{\text{H}}},$$

где d — плотность аморфного вещества в $\text{г}/\text{см}^3$, M — его молекулярная масса, $m_{\text{H}} = 1,65 \cdot 10^{-24}$ г — масса атома водорода.

Кривая радиального распределения (1) имеет один или более максимумов, осциллирующих около кривой $4\pi r^2 \rho_0$, представляющей собой среднюю атомную плотность. Положения максимумов КРР отвечают набору межатомных расстояний для данного вещества, а площадь под ними — числу соседей около начального атома.

Одним из недостатков такого метода построения КРР является ограниченность эксперимента, в силу которой приходится получать кривую интен-

сивности в определенных пределах s . Интеграл в формуле (1) должен иметь пределы 0 и ∞ . На практике нижний предел $s_{\text{мин}}$ интенсивности, входящей под знак интеграла, не может быть нулем. Однако в настоящее время имеются способы экстраполяции кривой экспериментальной интенсивности к области $s=0$, хотя многие исследователи отмечают очень незначительное влияние этой области на окончательные результаты исследования — параметры ближнего порядка. Что же касается верхнего предела, то ограниченность эксперимента (применение секторного метода при получении кривой интенсивности значительно повышает этот предел — до $s=40 \text{ \AA}^{-1}$) может вызвать ошибку обрыва ряда, что приводит к появлению на КРР ложных или побочных максимумов, наличие которых осложняет исследование и мешает интерпретации полученных результатов. Эти ложные максимумы можно выявить и затем вычесть из КРР. Положения побочных максимумов вычисляются по следующим формулам [2]:

$$\Delta = 2,5\pi/s_0, \quad \Delta' = 2\pi/s_0,$$

где Δ — расстояние от побочного максимума до главного (влево и вправо от него), Δ' — расстояние между соседними побочными максимумами, s_0 — максимальное значение s в опыте. Если ошибка обрыва проявляется в незначительной осцилляции в области малых значений r до первого максимума КРР, эту ошибку часто не учитывают, считая ее пренебрежимо малой.

Вероятность, или функция распределения, осциллирующая относительно единицы, имеет вид

$$W(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{\infty} s i(s) \sin(rs) ds. \quad (2)$$

Во многих случаях исследователи предпочитают пользоваться этой величиной для нахождения межатомных расстояний в аморфном или жидком веществах, поскольку ошибки обрыва ряда не столь заметно ее искажают. В литературе эту функцию называют и обозначают по-разному. Мы будем обозначать ее через $W(r)$ и называть функцией вероятности.

Часто для определения межатомных расстояний используют функцию

$$U(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s i(s) \sin(sr) ds. \quad (3)$$

Для лучшей сходимости интеграла в подынтегральную функцию иногда искусственно вводится температурный фактор $\exp(-Bs^2)$. Его значение принимают равным 0,1 при максимальном опытном значении s . Использование этого множителя дает более быстрое затухание максимумов кривой экспериментальной интенсивности, но влияет на их высоту: максимумы становятся несколько ниже.

Вместо функции $i(s)$ можно пользоваться так называемым структурным фактором

$$S(s) = i(s) + 1 = I(s)/Nf^2.$$

Формула кривой радиального распределения (1) после введения $S(s)$ принимает вид

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s [S(s) - 1] \sin(sr) ds. \quad (4)$$

При исследовании элементарных веществ площадь под максимумами КРР дает непосредственно число ближайших соседей, т.е. координационное число. В случае веществ, состоящих из разных сортов атомов, формула (1) записывается в виде [3]

$$4\pi r^2 \sum_{m,n} K_m \rho_m(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \sum_m K_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s[S(s) - 1] \sin(sr) ds. \quad (5)$$

Здесь K_m представляет собой эффективную рассеивающую способность атома и является постоянной для данного атома величиной. Она определяется как

$$K_m = f_m/f_e,$$

где f_m — атомная амплитуда рассеяния для атома m , а f_e — средняя функция рассеяния на один электрон, определяемая для рентгеновских лучей отношением

$$f_e = \frac{\sum_m f_m^2}{\sum_m Z_m^2},$$

где Z_m — порядковый номер атома m в периодической системе элементов. Для вычисления интенсивности рассеяния имеем

$$i(s) = (I_n - \sum_m f_m^2)/f_e^2,$$

I_n — нормированная кривая экспериментальной интенсивности. В электронографии нормировочная функция $f_{ед}$ называется единичной в соответствии с работой Вайнштейна [4] и определяется соотношением

$$f_{ед}^2 = \frac{\sum_m f_m^2}{\sum_m K_m^2}; \quad K_m = (Z_m/Z_n)^{0,75},$$

Z_n — порядковый номер наиболее легкого атома соединения,

$$i(s) = \frac{I_n - \sum_m f_m^2}{f_{ед}^2} = \sum_m K_m^2 \left(\frac{I_n}{\sum_m f_m^2} - 1 \right).$$

Нормирование экспериментальной кривой интенсивности производится или совмещением ее с кривой f^2 при больших значениях s , или сравнением площадей [5]: $\sum_m f_m^2(s) s^2 = I_{эксп}(s) s^2$.

Для веществ, состоящих из разнородных атомов, площадь под максимумами КРР интерпретируется сложнее, чем в случае одного сорта атомов. Для аморфных и жидких веществ площадь равна удвоенному произведению рассеивающих способностей атомов K_m на число n ближайших соседей и на m_{ab} — число атомов b , находящихся около атома a . Площадь под первым пиком равна $2K_a K_b m_{ab} n$. Вычисленная площадь сравнивается с площадью, измеренной под пиком КРР. Отсюда находят число ближайших соседей n .

В литературе нет единой трактовки вопроса об измерении площади под первым максимумом КРР. Для определения этой площади вычисляют какой-либо из следующих интегралов (I) — (V):

$$\int_{r_0}^{r_1} 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (I)$$

где r_0 — значение r , при котором левая ветвь первого пика КРР пересекает ось абсцисс; r_1 получают при проведении правой ветви первого пика симметрично левой;

$$2 \int_{r_0}^{r_{\text{макс}}} 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (\text{II})$$

$r_{\text{макс}}$ находят, опуская из верхней точки первого максимума перпендикуляр на ось абсцисс;

$$\int_{r_0}^{r_{\text{мин}}} 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (\text{III})$$

$r_{\text{мин}}$ получают, опуская перпендикуляр из первого минимума на ось абсцисс.

Если более или менее выявлена правая ветвь первого максимума КРР, ее продлевают до оси абсцисс и точку пересечения с осью считают верхним пределом интеграла

$$\int_{r_0}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr. \quad (\text{IV})$$

В случае, если с правой стороны от первого максимума КРР имеется малый максимум, то, считая его ложным, иногда сглаживают в этом месте КРР и из полученного минимума опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Точку пересечения с осью принимают за верхний предел r_2 интеграла

$$\int_{r_0}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr. \quad (\text{V})$$

Выбор способа подсчета площади часто зависит от вида КРР. Если первый максимум изолирован, пределы r_0 и r_1 уже определены. Если не изолирован, это значит, что второй максимум налагается на первый. Их надо разделить графическим путем и в большинстве случаев окажется, что лишняя площадь первого максимума снизу компенсируется такой же площадью сверху.

При более или менее выявленной правой ветви первого максимума КРР первый минимум также, видимо, будет отчетливым и вычисление интеграла (3) приводит к результатам, близким к способам (I) и (II). В случае, когда правая ветвь почти не выявлена и максимум оказывается размытым, способы (I) и (II), вероятно, не подходят.

Асимметричность пиков КРР естественно возникает от разброса расстояний в сторону больших значений r . Возможно, что она связана с наличием некоторых атомных группировок. В таком случае проводится тщательный анализ для их выявления. Под симметричный максимум также могут попасть максимумы от различных атомных группировок. Примером анализа в данном случае служит работа Данилова и Скрышевского [6], в которой анализировались КРР для орто- и парадихлорбензола.

Недопустимым представляется вывод среднего для координационного числа, полученного разными способами.

ГЛАВА I

СТРУКТУРА ЭЛЕМЕНТОВ

ГРУППА I

Ртуть. ТП 38,9 °С; решетка гексагональная; $r_1 = 3,009 \text{ \AA}$; КЧ $N = 6$.

Ртуть была первым жидким веществом, исследованным с помощью дифракции рентгеновских лучей. Исследования жидкой ртути в тридцатых годах с помощью модельных представлений и вычисления кривых интенсивности для размытых структур привели к общему выводу о близости структуры жидкой ртути при высоких температурах к плотно упакованной [7].

В работе Данилова и Неймарка [8], изучавших жидкую ртуть при пониженных температурах, также была установлена плотно упакованная структура с КЧ, повышающимся с температурой с 8–10 до 12 при высоких температурах. Вблизи точки кристаллизации структура переходит в другую, близкую к ромбоэдрической решетке твердой ртути.

Бойд и Уокер [9] подтвердили этот вывод, анализируя кривые интенсивности и КРР при температурах от -34 до 250°C . Но обнаруженный ими на кривых интенсивности максимум при $(\sin \theta)/\lambda = 0,1$ был признан ложным [10, 11]. Кэмпбелл и Хильдебранд [12], используя $\text{MoK}\alpha$ -излучение, наблюдали при температурах от -38 до 200°C расщепление главного максимума интенсивности; однако Хендус [13], работая с Cu- и Ag- излучениями при $s_{\text{макс}} = 12 \text{ \AA}^{-1}$, расщепления не нашел. По Хендусу $r_1 = 3 \text{ \AA}$, $N_1 = 6$, как у кристалла, и малый максимум $3,47 \text{ \AA}$; $N_2 = 4$, который совпадает с положением второй линии на рентгенограмме от кристаллической ртути, но в кристалле $N_1 = 6$. Отмечено некоторое сходство между кривыми распределения в жидкости и кристалле.

Скрышевский и др. [14] на КРР от жидкой Hg обнаружили малый максимум между первым и вторым, который оказался ложным. Под первый максимум подходят первый и второй максимумы кристаллической решетки Hg с КЧ 6+6. При плавлении Hg и повышении температуры КЧ уменьшается с 12 до 8,8, это приводит к выводу о том, что ближний порядок в жидкой и кристаллической Hg неодинаков, что расходится с выводом Хендуса [13].

В табл. 1 приведено сравнение данных исследования жидкой Hg разными авторами.

Пфанненшмид [15] предположил существование в одноатомных металлических расплавах линейно расположенных атомов или очень коротких цепочек атомов, причем постоянно происходит распадение и построение этих цепочек. Ввиду отсутствия в таких расплавах характерного для плот-

Таблица 1

Значения межатомных расстояний r_1 и координационных чисел N_1 для жидкой ртути

$T, ^\circ\text{C}$	Излучение	$r_1, \text{Å}$	N_1	Литература
—	CuK α	3,0	6	13
—	AgK α	3,12	8,3	14
20	—	3,06	7,5	15
—	—	3,10	—	2
28	—	3,09	10,0	16
—	—	3,08	7,5	17
Около 20	MoK α	3,06	7,4–8,0	—
Около 20	CuK α	3,07	7,9–9,5	18
–30	—	3,07	10,1 \pm 0,3	—
–10	—	3,07	10,0 \pm 0,3	19
27	—	3,07	9,9 \pm 0,4	—

ной упаковки расстояния $r_1\sqrt{3}$ их нельзя рассматривать как расстроенную плотную упаковку.

Вагнер и др. [16] нашли хорошее согласие r_1 в жидкой Hg с гольдшмидтовским диаметром 3,10 Å.

В табл. 2 даны результаты исследования жидкой Hg при комнатной температуре на Mo- и Cu-излучениях при $s_{\text{макс}} = 16 \text{ Å}^{-1}$ Блека и Кэндалла [18], согласующиеся с результатами других исследований. КЧ определялось с помощью интегралов (I), (III) и (IV). Кривые $r[\rho(r) - \rho_0]$ экстраполировались до $r = 0$ (левая ветвь первого пика продлевается до $r[\rho(r) - \rho_0] = -0,1$ и от полученной точки проводят прямую линию до $r = 0$).

В методической работе по радиальному распределению с излучениями MoK α , CoK α , CuK α Каплов и др. [20] указали на близость ФРП для жидких и кристаллических Hg и Pb.

На кривых интенсивности, полученных Ривлиным и др. [19] рентгеновским методом в вакууме, на правой ветви главного максимума имеется дополнительный максимум (около 0,21 Å⁻¹), что дает основание рассматривать эти кривые как результат двух отдельных картин, наложенных одна на другую и разрешенных только по соседству с главным пиком. Из ФРП $r = 3,07 \text{ Å}$; второе расстояние (около 2,85 Å) выводится из дополнитель-

Таблица 2

Положения пиков интенсивности $(\sin\theta)/\lambda$ и $4\pi r^2\rho(r)$ и координационные числа из ФРП для жидкой ртути

Излучение	Пики интенсивности			Пики $4\pi r^2\rho(r)$		N		
	I	II	III	I	II	I	II	III
MoK α	0,138	0,356	0,521	3,06	6,0	7,9	9,0	7,4
CuK α	0,183	0,357	0,527	3,07	6,0	9,5	8,4	7,9

ного максимума. Эти расстояния соответствуют двум кратчайшим расстояниям в твердых аллотропических видах Hg α и Hg β с $r = 3,005$ и $2,825$ Å соответственно. Предполагаются группировки атомов, существующие, вероятно, кратковременно со средним межатомным расстоянием $2,85$ Å и находящиеся в динамическом равновесии с соседними атомами. где кратчайшее расстояние равно $3,07$ Å. Кру и др. [17] также обнаружили дополнительный максимум на правой ветви главного максимума КРР. Васеда и др. [21] измеряли температурную зависимость СФ жидкой Hg между -35 и 250 °С и установили, что СФ не чувствителен к изменениям температуры в этой области.

Золото и серебро. ТП, °С: Au 1063,4; Ag 960,5. Кристаллизуются в ГЦК-структуру; Au: $r_1 = 2,875$, Ag: $r_1 = 2,884$ Å, $N_1 = 12$ для обоих элементов.

Полученная Хендусом [22] кривая интенсивности жидкого Au имеет максимумы, с которыми можно сопоставить линии рентгенограммы порошка Au, что свидетельствует о сходстве строения этого вещества в жидком и кристаллическом состояниях. Измерение КРР дало подтверждающие этот вывод результаты: $r_1 = 2,86$ Å, $N_1 = 11$.

Рихтер и Брайтлинг [23–26], Леонхардт и др. [27], Брозель и др. [28] использовали так называемый метод r_1 -кривых. Метод применим исключительно к элементам с плотной упаковкой в кристаллическом состоянии. С его помощью можно вычислить положения интерференционных максимумов в кривой рассеяния для некоторых аморфных и жидких элементов. Ход кривых рассеяния для них определяется кратчайшим расстоянием в решетке. Положения максимумов устанавливаются немногими интерференционными функциями [29] $(\sin x)/x$ при $x = ksr$. $s = 2\pi \sin \theta$; $k = 2\pi/\lambda$, $r = 7,725$; $14,064$; $20,371$; $26,666$ и т.д. В одноатомных металлических расплавах представляется возможным найти два близких межатомных расстояния, которые методом фурье-анализа разделить очень трудно или даже невозможно. Усовершенствование метода r_1 -кривых достигается использованием не только положений максимумов и минимумов, но также нулевых положений кривой $i(s)$ [25].

Методом r_1 -кривых для жидкого Au было найдено расстояние r_1 , соответствующее плотной упаковке, и r'_1 , соответствующее плоскостной структуре. Аналогичные результаты были получены для Ag [30].

На КАР жидких Au и Ag Пфанненшмид [15] рентгеновским методом получил три равноотстоящих максимума. Отсутствует расстоя-

Таблица 3

Значения r_1 и N_1 для жидкого Ag из ФРР

T, °C	$s_{\text{макс}}$, Å ⁻¹	r_1 , Å	N_1	Литература	Метод
—	—	2,86	10	15	Р
1050	12,0	2,85	11,5		
1050	7,5	2,96	11,5		
1050	12,0	2,87	11,5 ^{*)}		

^{*)} Введен фактор затухания 0,005.



3976

Таблица 4

Значения r_1 и N_1 для жидких Au и Ag [31]

Элемент	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{ат}/\text{\AA}^3$	СФ, \AA^{-1}		ФРР	
			I	II	$r_1, \text{\AA}$	N_1
Au	1150	0,0525	2,66	4,90	2,86	10,9
	1300	0,0522	2,66	4,90	2,86	10,6
	1500	0,0517	2,65	4,92	2,85	10,3
Ag	1000	0,0517	2,61	4,86	2,87	11,3
	1150	0,0500	2,61	4,87	2,87	11,0
	1300	0,0501	2,60	4,90	2,86	10,8

ние $r_1\sqrt{3}$. Для Au $r_1 = 2,85 \text{\AA}$ согласуется с КЧ 12. Такой же вывод следует для Ag (табл. 3). Предполагается линейная форма расположения атомов в очень малых областях.

Модель в виде размытой упаковки, а также модель расстроенной решетки не подходят, так как они не совместимы с наблюдением равноотстоящих максимумов.

Значение $r_1 = 2,96 \text{\AA}$ (табл. 3), несколько большее двух других из работы Вагнера и др. [16], вероятно, можно связать с меньшей величиной $s_{\text{макс}}$.

Из приведенных данных следует, что ближний порядок у жидкого Ag сходен с ближним порядком в решетке кристаллического Ag.

Рентгеновские данные работы Васеда и Отани [31] для жидких Au и Ag представлены в табл. 4. Авторы делают вывод: структуру благородных металлов в жидком состоянии можно представить как структуру жидкости с беспорядочным расположением атомов.

На основании Р, Э и Н исследований расплава Au Рихтер и Брайтлинг [32] отмечают, что все рассмотренные элементы, согласно фурие-синтезу, делятся на две группы: I) Au, Ag, Al, Pb, Tl, Cd, Mg и II) In, Sn, Ga, Ge, Sb, Bi. В первой группе r_1 отклоняется к меньшим значениям по сравнению с расстоянием в решетке, во второй группе — к большим.

Алюминий. ТП $659,8^\circ\text{C}$; ГЦК-структура; $r_1 = 2,86 \text{\AA}$; $N_1 = 12$.

В 1937 г. Рэндал и Руксби [33] показали, что первый максимум на кривой интенсивности жидкого Al совпадает с первой линией на рентгенограмме кристаллического Al.

Сходство со строением кристалла было отмечено и Гамертсфельдом [34]. Он нашел, что распределение атомов в жидком Al почти плотнейшее.

Методом Э Бублик и Бунтарь [35, 36] исследовали жидкий Al при разных температурах. Толщина пленок составляла $2 - 3 \cdot 10^{-6}$ см. Кривая интенсивности при $\sim 670^\circ\text{C}$ имеет четыре максимума (рис. 1); при 720°C второй максимум исчезает. Примерно при 850°C остаются два максимума. С повышением температуры положение максимумов почти не меняется, но высота пиков становится меньше. При высокой температуре второй максимум сильно расширен и снижен и вся кривая заметно приближается к кривой f^2 . На КРР выделяются два максимума, положение которых

смещается в сторону больших расстояний при повышении температуры, а КЧ уменьшается, что можно видеть также из табл. 5. Эти данные согласуются с данными Гамертсфельдера [34].

Исследование жидкого Al методом Р при разных температурах Дутчком и др. [38, 39] дало следующие результаты:

$T, ^\circ\text{C}$	670	700	730	760	790	820
N	10,8	10,5	9,9	9,8	9,5	9,2

Авторы применили метод размывания идеальной структуры [40]. Сравнение экспериментальных КРР с теоретическими показало, что структура жидкого Al описывается ГЦК-решеткой.

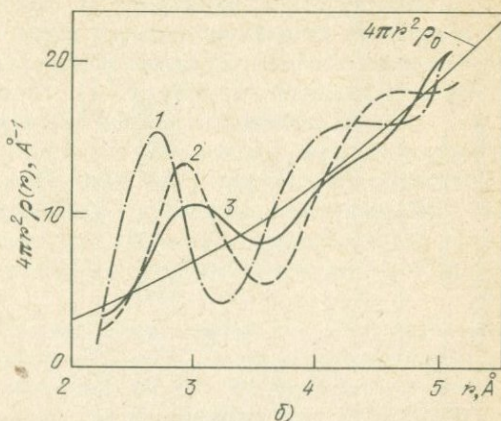
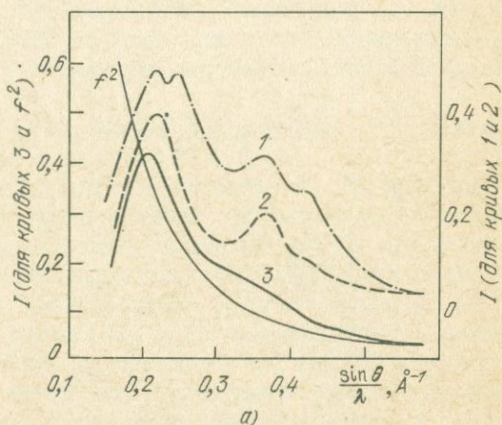
Видно, что тенденция изменения КЧ с температурой в работах [35, 36, 39] одинакова: КЧ с повышением температуры уменьшается.

Сравнение с решеткой привело Руперсберга и Зеемана [37] к заключению, что в величине термических колебаний никаких различий у жидкого и кристаллического Al нет.

Блек и Кэндрл [18] приводят рентгеновские данные для жидкого Al при $s_{\text{макс}} = 16 \text{ \AA}^{-1}$ (табл. 6). КЧ определялось способом (I). Как видно из таблицы, КЧ изменяется в сторону уменьшения значительно медленнее, чем в работах [36, 38, 39].

Итак, для положения главного пика КРР жидкого Al получены разные значения: 2,70 Å в работе [35], 2,96 Å в работе [34], 2,84 Å в работе [37] вблизи ТП и 2,94 Å в работе [18] при 670–700°C. У Бублика и Бунгаря [35, 36] два значения расстояний 2,94 Å при 720°C и 2,98 Å при 850°C близки к значениям 2,94 Å (700 – 800°C) из работы [18], полученным на монохроматическом медном излучении. На молибденовом излучении r_1 для первого пика КРР при температурах от 670 до 800°C равно 2,84 Å.

Ватолин и др. [41] нашли,



Р и с. 1. Кривые интенсивности рассеяния электронов (а) и радиального распределения атомов (б) в жидком алюминии:

1 – 670, 2 – 720, 3 – 850 °C (f^2 – кривая атомного фактора рассеяния электронов) [35, 36].

Таблица 5

Значения r , N и s для жидкого алюминия

$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{Å}^{-1}$		$r, \text{Å}$		N_1	N_2	Метод	Литература
	I	II	I	II				
659	—	—	2,96	—	10,6	—	P	34
670	—	—	2,7	4,2	11,4	—		
720	—	—	2,94	—	10	—	Э	35, 36
850	—	—	2,98	—	9	—		
Вблизи ТП	—	—	2,84	—	8,3	—	P	37
680	2,66	3,0–3,2	2,88	—	9,2	9,8	P	41
800	2,73	3,8–4,1	2,82	—	8,1	9,6		

Таблица 6

Значения s , r и N для жидкого Al [18]

Излучение	MoK α	CuK α	MoK α	CuK α	MoK α	CuK α
$T, ^\circ\text{C}$	670–700	670	800	800	1000	1000
$s_1, \text{Å}^{-1}$	2,66 ₃	2,66 ₃	2,64 ₃	2,64 ₃	2,64 ₃	2,64 ₃
$s_2, \text{Å}^{-1}$	4,78 ₈	4,70 ₈	4,80 ₈	4,75 ₈	4,84 ₈	4,82 ₈
$r_1, \text{Å}$	2,84 ₃	2,94 ₃	2,83 ₈	2,93 ₈	2,82 ₈	2,91 ₃
$r_2, \text{Å}$	5,35 ₂₀	5,63 ₂₀	5,25 ₂₀	5,55 ₂₀	5,6 ₂	5,6 ₂
N	8,7 ₅	10,8 ₈	8,7 ₅	10,8 ₈	8,3 ₅	9,4 ₈

что при повышении температуры все максимумы интенсивности жидкого алюминия незначительно сдвигаются к небольшим углам, исчезает плечо на правой ветви первого пика и при $s = 4,0 \text{ \AA}^{-1}$ появляется новый пик. Сравнение параметров ближнего порядка жидкого и кристаллического Al вблизи ТП показывает их близость. При дальнейшем повышении температуры выше 800°C изменений в параметрах ближнего порядка не происходит. Поэтому напрашивается вывод о возможной перестройке атомов в жидком Al [41] при $\sim 800^\circ\text{C}$ из ГЦК-структуры в ОЦК-структуру.

Таким образом, можно сделать вывод: в жидком Al вблизи ТП сохраняется ближний порядок, существующий в кристаллической решетке. Однако имеются работы, где данные плохо согласуются друг с другом.

Свинец. ТП 327°C ; ГЦК-структура; $r_1 = 3,49$, $r_2 = 4,95 \text{ \AA}$; $N_1 = 12$, $N_2 = 6$.

Данилов и Радченко [42] нашли, что у жидкого Pb вблизи точки кристаллизации в небольших областях сохраняется упорядоченность, как в кристалле. Иными словами, жидкий Pb имеет структуру плотной упаковки. При повышении температуры структура изменяется, приближаясь к неупорядоченной.

Так, при температуре 375°C по Глокеру и Хендусу [43] КЧ жидкого Pb по сравнению с кристаллом снизилось с 12 до 8.

Жидкий Pb неоднократно исследовался методом Н. Зауэрвальдом и Теске [44] было высказано предположение, что металлы, имеющие плотную упаковку в твердом состоянии, сохраняют ее при плавлении. Этого следует ожидать, так как объем при плавлении изменяется незначительно. Это положение нашло подтверждение в работе Озерова [45] (табл. 7). Кроме совпадения данных из КРР, дифракционные максимумы нейтронограмм жидкого Pb расположены при тех же значениях $(\sin\theta)/\lambda$, что и твердого. Рассмотрение табл. 7 показывает, что КЧ для жидкого Pb по данным работ разных авторов не согласуются друг с другом.

Изучение жидкого Pb методом Н. Хрущевым [52] проводилось при трех температурах. На правой ветви первого максимума интенсивности вблизи ТП наблюдается дополнительный максимум; он исчезает при повышении температуры на 20°C выше ТП. Два первых отражения от кристалла попадают под первый максимум интенсивности жидкого Pb.

Кру [55] отмечает, что r_1 у жидкого Pb меньше, чем у кристалла; его среднее КЧ 12, плотность на 4% ниже, чем у твердого, что объясняется наличием пустых областей, сравнимых с атомными размерами. Это — не расширение твердого вещества; скорее это — разрушение дальнего порядка, что мешает упаковке и оставляет участки незаполненного пространства.

К такому же заключению пришли авторы работ [51, 39], изучавшие жидкий Pb методом Р на медном излучении, монохроматизированном с помощью дифференциальных фильтров. Можно предположить у жидкого Pb наличие пустот, аналогично предположению Кру [55] и Шарра и Смита [48]. Следовательно, каждая координационная сфера в жидкости не только заполнена атомами, но и содержит пустоты. Из КАР можно определить только число атомов в каждой сфере за вычетом пустот, которые не влияют на рассеяние рентгеновских лучей. Чтобы определить точнее структуру жидкого Pb, было предпринято [51, 39] размывание

Таблица 7

Значения r и N для жидкого свинца

$T, ^\circ\text{C}$	$r_1, \text{Å}$	N_1	$r_2, \text{Å}$	N_2	Метод	Литература
375	3,40	8	4,37	4	Р	43
375	3,40	9+4	—	—	Р	22
390	3,40	12+1	—	—	Н	46
—	3,40	12+1	—	—	Н	45
Вблизи ТП	3,43	11	—	—	Р	47
350	3,40	9,4	—	—		
550	3,40	9,5	—	—	Н	48
350	3,40	12,0	—	—		
550	3,40	11,1	—	—	Р	49
331	3,39	12,1	—	—	Р	
350	3,38	11,7	—	—	Н	50
330	3,44	11,4	4,94	—		
450	—	8,9	—	—	Р	51,39
329	3,39	12,60	—	—		
600	3,36	11,10	—	—	Р	20
330	3,3	11,6	—	—		
550	3,35	8,1	—	—	Н	52
830	3,4	7,7	—	—		
340	3,45	—	—	—		
400	3,40	10,7	—	—	Р	53
440	3,39	10,3	—	—		
350	3,40	10,8	—	—	Р	54

решеток ОЦК, ГЦК и ГПУ по формуле

$$g(r) = \sum_s \frac{n_s}{\sqrt{\pi(\alpha + 4 \mathcal{D} r_s)}} \exp \frac{(r - r_s^2)^2}{\alpha + 4 \mathcal{D} r_s}$$

Здесь n_s — количество атомов на расстоянии r_s от отсчетного, \mathcal{D} — коэффициент структурной диффузии, $\alpha = 2kT/F$, k — постоянная Больцмана, F — фактор квазиупругой связи.

Наилучшее согласие экспериментальных и теоретических кривых получено для ГЦК-структуры.

В работе Каплова и др. [20] использовалось $\text{MoK}\alpha$ -излучение с монокристаллом Si в качестве монохроматора. При двух температурах 329 и 600°С функции интенсивности подобны. Они согласуются с данными Пфанценшмида [15], но отличаются от данных Кру и др. [17].

В работе [20] анализировалась функция $U(r)$ (3). Число соседей каждого из пиков определялось по формуле

$$N = \int_{r_1 - \Delta}^{r_1 + \Delta} 4\pi r^2 \rho(r) dr.$$

Таблица 8

Значения r и N для жидкого таллия

$T, ^\circ\text{C}$	$r_1, \text{Å}$	N_1	$r_2, \text{Å}$	N_2	Литература
375	3,30	8	4,22	4	43
—	3,48	—	—	—	22
—	3,46	12	—	—	60
350	3,30	11,5	—	—	
420	3,27	11,4	—	—	
500	3,30	11,3	—	—	61
700	3,30	10,9	—	—	

Авторы приходят к заключению: между жидкой и кристаллической структурами твердого Рb имеется хорошее соответствие.

Жидкий Рb изучался Романовой и Мельником [53] методом Р на медном излучении, монохроматизированном с помощью совершенного монокристалла германия. Максимумы интенсивности повторяют схему расположения линий на рентгенограмме от кристаллического порошка. По уравнению, приводимому в книге Вайнштейна [56],

$$\Delta s_h = 1,58 \cdot 2\pi h^2 / R,$$

где Δs — интегральная ширина максимума, R — радиус области упорядочения, h — порядок максимума, можно оценить величину R при 340°C — она оказалась порядка 26–30 Å. Радиус R определялся по ширине первого и второго максимумов интенсивности; $s_{\text{макс}} = 7,4$ Å. Площадь под максимумом КРР находилась по способу (IV). КЧ 10,8 и 10,7 жидкого Рb близки к КЧ кристалла. При 440°C КЧ меньше 10,3, что согласуется с другими данными [57, 7, 59]. Имеются упорядоченные области большого размера типа упаковки, как в кристалле, но с меньшим r_1 ; между ними образуются локальные разрывы, за счет которых увеличивается объем при плавлении.

Несмотря на некоторое различие в результатах по жидкому Рb, полученных разными авторами, можно отметить общую тенденцию уменьшения КЧ с повышением температуры, причем кратчайшее расстояние между атомами в среднем остается постоянным. С этим заключением, касающимся КЧ, не согласуются результаты работы [53], в которой КЧ почти не изменяется с температурой.

Вывод: строение жидкого Рb сходно со строением его в кристалле.

Таллий. ТП $303,5^\circ\text{C}$; решетка тетрагональная; $r_1 = 3,36$, $r_2 = 3,59$ Å; $N_1 = 12$.

Жидкий Тl изучался методом Р. Из работ [43, 22] среднее расстояние из двух первых координационных сфер жидкого Тl (табл. 8) имеет значение 3,76 Å. Это больше, чем у кристалла, и дает основание предполагать у жидкости наличие разрыхленной структуры твердого Тl.

Рихтер и Брайтлинг [32] на основе анализа первого нуля экспериментальной кривой интенсивности, т.е. точки пересечения кривой $i(s)_{\text{эксп}}$ с кривой f^2 , вычислили расстояние $r_1 = 3,48$ Å, которое согласуется с ли-

Таблица 9

Значения ρ_0 , $(\sin \theta)/\lambda$, r и N для цинка, кадмия, магния (метод Р)

Элемент	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{ат/\AA}^3$	$d, \text{г/см}^3$	$(\sin \theta)/\lambda, \text{\AA}^{-1}$
Zn	20		7,14	0,115
	460	0,0604	6,51	0,228
	460	0,0604	6,51	0,38
Cd	20		8,65	0,203
	350	0,0420	7,98	0,360
				0,55
Mg	20		—	0,193
	675			0,337
				0,493

Таблица 9 (окончание)

Элемент	$r_1, \text{\AA}$	$r_2, \text{\AA}$	N_1	N_2	Литература
Zn	2,66	2,94	6	6	34
	2,94	—	10,8	—	34
Cd	2,98	3,34	6	6	
	3,06		8,3		34
Mg	3,228				
	3,20	5,95 8,65	10,4		66

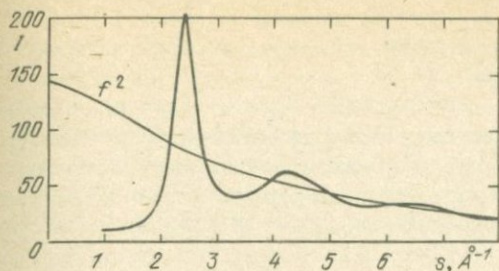
тературными данными для плотной упаковки. Авторы приходят к выводу о существовании в расплаве Ti плотнейшей упаковки. Однако по Хендусу [22] $r_1 = 3,30 \text{\AA}$.

Используя данные трех методов — Р, Э и Н, Леонхардт и Рихтер [60] исследовали расплав Ti при 350, 500 и 650°C и при разных значениях $s_{\text{макс}}$: 11,6; 10,6; $8,6 \text{\AA}^{-1}$. Они установили, что максимумы КРР разрешаются тем лучше, чем больше s .

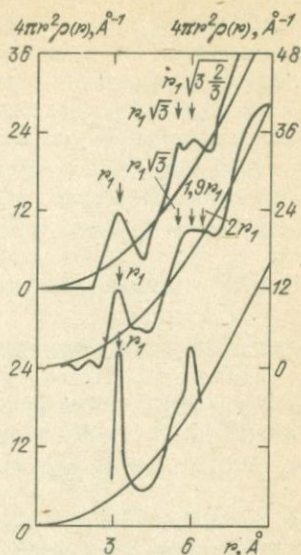
Хальдер и Вагнер [61] исследовали температурную зависимость жидкого Ti , используя ФРП и функцию

$$U(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0].$$

При малых значениях r , когда функция плотности $\rho(r) = 0$, функция $U(r) = 4\pi r\rho_0$. С помощью этого уравнения получена ФРП до $r = 0$ без ложных максимумов. Площадь под первым максимумом вычислялась способом (III). Уменьшение КЧ с повышением температуры можно объяснить теорией свободного объема.



Р и с. 2. Кривая интенсивности $I(s)$ для жидкого магния при 675°C [66] и кривая для f^2 .



Р и с. 3. Кривые радиального распределения для жидкого магния [66]. Правая шкала относится к средней кривой.

Вывод: жидкий Тl имеет плотно упакованную структуру.

Цинк, кадмий, магний. ТП, $^\circ\text{C}$: Zn 419,4; Cd 321; Mg 649. Кристаллизуются в ГПУ.

Жидкий Zn изучался методом Р Гамертсфельдером [34]. КАР согласуется с кривой для кристалла (табл. 9). Подтвердилось мнение Рихтера и др. [49], что металлы с координацией, близкой к 12, в твердом состоянии и в расплаве также имеют КЧ 12.

Измерения СФ методом Н [62] для жидкого Zn при 450°C сильно отличаются от измерений из рентгеновских исследований [34], но разумно согласуются с теоретическим СФ Перкуса – Йевики [63] для жестких сфер с плотностью упаковки 45%.

Мошинский [64] методом Н для жидкого Zn при 743 К проследил при больших углах рассеяния нейтронов зависимость данных анализа кривых интенсивности и радиального распределения от обрыва ряда. Оказалось, что нормирующий множитель слабо зависит от обрыва кривой, r практически не зависит от обрыва ряда и нечувствительно к неправильной нормировке. Однако КЧ сильно зависит от угла обрыва.

Подводя итоги, можно сказать, что надежно воспроизводимых данных о структуре жидкого Zn в литературе нет. Измерения Гамертсфельдера 1941 г. никем не были повторены.

Вывод о сходстве жидкого Zn с кристаллическим, видимо, правилен. Для жидкого Cd существуют только данные Гамертсфельдера [34]. Параметры ближнего порядка определены из ФРП (табл. 9).

На основании рассмотрения энтропии и некоторых физических величин для жидкого Cd Хрушев [65] приходит к заключению о соответствии структур жидкого и твердого состояний Cd вблизи ТП.

На рис. 2 и 3 приведены кривая интенсивности $I(s)$, где $s = (4\pi\sin\theta)/\lambda$, и КРР для жидкого Mg [66]. Параметры ближнего порядка определялись из КРР (табл. 9). Отношение $r_2/r_1 = 1,86$ близко к 1,9 в согласии с мо-

делью Бернала. В решетке Mg $r_2/r_1 = 1,73$. Расплав не является размытой решеткой Mg. Тем не менее авторы [66] приходят к выводу, что в расплаве Mg представлена его решетка.

Хрущев [65], рассматривая конфигурацию внешних электронных оболочек свободного атома Mg, приходит к такому же выводу: при плавлении структура Mg не изменяется, но упаковка может измениться в сторону уменьшения плотности, например, вследствие образования свободного объема, а это приведет к уменьшению N_1 , что и наблюдается в эксперименте.

Вывод: в расплаве Mg представлена его решетка.

ГРУППА 2. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

При комнатной температуре и нормальном давлении щелочные металлы кристаллизуются в ОЦК-структуру с КЧ 8.

ТП, °С: Li 179, Na 97,5; K 63,7; Rb 39; Cs 28,5.

В жидком состоянии щелочные металлы исследовались методами Р и Н. Результаты представлены на рис. 4 и в табл. 10. Оба метода дают согласные результаты.

Если сопоставить данные для жидкого и твердого Li (рис. 5), можно вывести заключение, что в жидком состоянии имеет место сильно разрыхленная структура твердого: три отражения при дифракции на кристалле имеют значения $(\sin \theta)/\lambda$: 0,202; 0,350; 0,495 Å⁻¹, отвечающие плоскостям ОЦК-решетки (110), (211), (222) соответственно. Эти цифры близки к полученным Гамертсфельдером [34]. У жидкого Li r_1 , естественно, больше, чем у кристаллического. Соответственно и плотность жидкого Li (0,46 г/см³) меньше, чем твердого (0,534 г/см³).

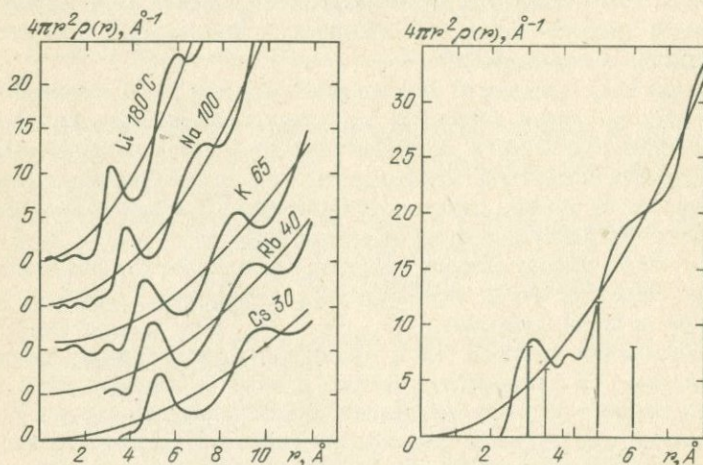


Рис. 4. Кривые радиального распределения атомов в жидких щелочных металлах [54].

Рис. 5. Кривая радиального распределения жидкого лития при 200 °С. Вертикальные отрезки отвечают координационным сферам в твердом литии [69].

У жидкого Na повышение температуры сказывается на расширении максимумов интенсивности, их малом сдвиге к малым углам и почти на исчезновении третьего пика [68]. Рихтер и Оме [70] нашли, что у жидкого Na расстояние $r_1 = 3,82 \text{ \AA}$ соответствует плотнейшей упаковке. Сравнение КЧ показывает, что в расплаве строится скорее структура решетки, чем плотнейшая упаковка. Гринфилд и др. [73] при очень высокой точности измерений рентгеновской дифракции от жидкого Na при 100 и 200 °С получили СФ с относительной средней ошибкой меньше 1,5%. Метод Р предпочтительнее, чем Н при малых значениях s .

Структура жидкого К по данным Томаса и Гингрича [67] отлична от плотной упаковки. Самойлов [74], изучая по литературным рентгенографическим данным изменение КЧ у ряда металлов при плавлении, нашел, что у жидкого К при температуре на 7,7 °С выше точки плавления КЧ для первых двух координационных сфер уменьшается с 14 для кристалла до 8,0. Объем при плавлении увеличивается на 2,6%. Заключение автора [74]: при плавлении появляются локальные разрежения, размер которых достаточно велик, чтобы влиять на уменьшение КЧ.

У жидкого Рb выше 160 °С необычным является расщепление первого пика ФРР. При 360 °С это два пика при 5,0 и 5,8 Å почти равной высоты.

У Cs также появляется дополнительный максимум при 300 °С [69].

Для всех щелочных металлов N_1 равно 9–10; отношение положений первого и второго максимумов ФРР составляет 1,9. При 575 °С максимумы на всех кривых расширяются и снижаются.

Отмечается, что для исследования Li выгоднее использовать метод Н, а для К и Na — метод Р.

Суммируя данные дифракции по щелочным металлам, можно сказать, что все они при плавлении оказываются по структуре ближе к решетке, чем к плотной упаковке.

Рассмотрение электронного строения атома, величины ионизационного потенциала, эффекта Холла и др. для щелочных металлов дает основание Хрущеву [65] сделать тот же вывод о сохранении ближнего порядка, соответствующего ОЦК-структуре.

Исследуя структуру расплавов Li, Na, К, Зей и Хоземан [301] указывают, что ГЦК-решетка может быть исключена. В пределах ошибок эксперимента возможна объемно-центрированная тетрагональная решетка, но отношение c/a должно быть между 0,9 и 1,1. Из значений плотности и r_0 , которые оказались большими, чем в твердом состоянии, можно заключить, что около 2–5% атомов лежат в промежуточных местах или принадлежат к ГЦК-микродоменам. Этот эффект приписан более низкой плотности упаковки ОЦК-решетки, поскольку в ГЦ-расплавах (например, свинец) r_0 не изменяется при точке плавления, но появляются промежуточные атомные вакансии.

В работе [302] выполнены рентгеновские измерения и получены дифракционные картины с $\text{AgK}\alpha$ - и $\text{MoK}\alpha$ -излучениями для жидкого Rb при 40 и 90 °С и жидкого Cs при 65 и 100 °С. $S(s)$ плохо согласуются с измерениями по методу Н, но в хорошем согласии с методом Р в случае цезия. Анализ структуры этих жидкостей будет опубликован.

Рапорт [75] обратил внимание на то, что на кривых зависимости температуры плавления вещества от давления, полученных методом терми-

Таблица 10

Значения ρ_0 , $(\sin \theta)/\lambda$, r_1 и N_1 для щелочных металлов

Элемент	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{ат}/\text{\AA}^3$	$(\sin \theta)/\lambda, \text{\AA}^{-1}$	$r_1, \text{\AA}$	N_1	Метод	Литература
Li	20			3,03; 3,50	8; 6		
	200	0,0402	0,195	3,24	9,8	P	34
	180	0,04373	0,195	3,15	9,5	H	69
Na	20			3,72	8		
	100		0,162	3,83	8		
	400		0,157	3,90	7,2	P	68
	110			3,82			70
	100	0,02430	0,163	3,82	9,0	H	69
	20			4,50	8		
K	70		0,130	4,67	8	P	67
	395		0,126	4,76	8		
	115			4,62		P	71
	100		0,130	4,7	10	P	72
	300		0,127	4,7	9		
Rb	65	0,01276	0,131	4,64	9,0	H	69
	20			4,937	8		
	40	0,01078	0,122	4,97	9,5	H	69
Cs	20			5,253	8		
	30	0,00813	0,117	5,31	9,0	H	69

ческого анализа, для некоторых веществ выявляется максимум. Впервые это было открыто у Rb [76] в 1959 г. и позднее у ряда других элементов и соединений [77–79]. Чтобы понять причину появления этих максимумов, автор [75] считает необходимым знать структуру элемента в жидкой фазе. В неопубликованной работе [75] Клемент указал, что во всех известных случаях появления максимумов на кривых плавления твердого тела при некотором более высоком давлении обнаруживается переход из твердого состояния в твердое же, но с большим изменением объема. Клемент предложил модель, в которой принимается, что жидкость состоит из двух структур с переходом к более плотной упаковке, имеющим место непрерывно с увеличением давления.

В работе по изучению электрического сопротивления в жидком Те Стишовым [80] была получена кривая плавления с максимумом. Было показано, что аномалия свойств — изменение объема — в этом веществе локализована в весьма узких интервалах давлений и температур и носит характер фазового перехода.

По мнению Рапорта [75], разумно ожидать, что в веществах, показывающих максимум на кривой плавления, должна существовать более плотная структура в расплаве при высоком давлении, хотя, вероятно, в малой концентрации. Обнаружить ее трудно, так как эффект этот может маскироваться предельным разрешением или ошибками обрыва. С точки зрения существования в расплаве двух структур интересна работа по дифракции рентгеновских лучей на жидкой Hg Кру и др. [17] и Ривлина и др. [19].

Существованием в жидкости двух видов структур была объяснена [81] структура жидкого олова как содержащая некоторую часть тетраэдров серого Sn в матрице белого, так как наблюдались два расстояния в жидкости — 3,27 и 2,7 Å.

Максимумы на кривых плавления в Hg и Sn не обнаружены.

У Rb и Cs имеется максимум на кривых плавления и дополнительный максимум между первым и вторым максимумами КРР. Можно полагать, что жидкость содержит группировки атомов в ОЦК-координации с КЧ 8 и в ГЦК с КЧ 12. В среднем КЧ 9–9,5. При переходе из ОЦК- в ГЦК-структуру изменение объема у Cs незначительно. Когда температура повышается, ГЦК-структура Cs и Rb снова переходит в ОЦК и этим объясняется появление дополнительных максимумов в ФРР.

ГРУППА 3. *3d*-ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В табл. 11 содержатся данные фурье-анализа элементов в жидком состоянии при температурах, по большей части близких к их температурам плавления, и сравниваются параметры ближнего порядка [82]. Использовалось MoK α -излучение. На рис. 6 представлены кривые СФ и парные функции распределения. КЧ и r_1 близки для всех рассматриваемых элементов, за исключением величины r для Ti и V.

Титан. ТП 1680 °С; ГПУ; $r_1 = 2,97$ Å; $N_1 = 12$.

Для исследования Ti в жидком состоянии Васеда и Тамаки [83] использовали MoK α -излучение с монохроматором графитом. Препарат содержался в алюминиевом тигле, покрытом вольфрамом. ФРР использовалась в

Таблица 11

Значения d , СФ, r_1 и N_1 для 3d-переходных металлов из ФРР [82]

Элемент	$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	СФ, Å^{-1}		
			I	II	III
Ti	1700	4,14	2,45	4,41	6,43
Ti	1850	4,10	2,45	4,42	6,46
V	1900	5,36	2,71	4,98	7,38
Cr	1900	6,27	3,01	5,48	8,12
Mn	1260	5,97	2,83	5,19	7,84
Fe	1550	7,01	2,98	5,46	7,97
Co	1550	7,70	3,02	5,60	8,23
Ni	1500	7,72	3,10	5,70	8,26
Cu	1150	7,96	3,00	5,46	8,07

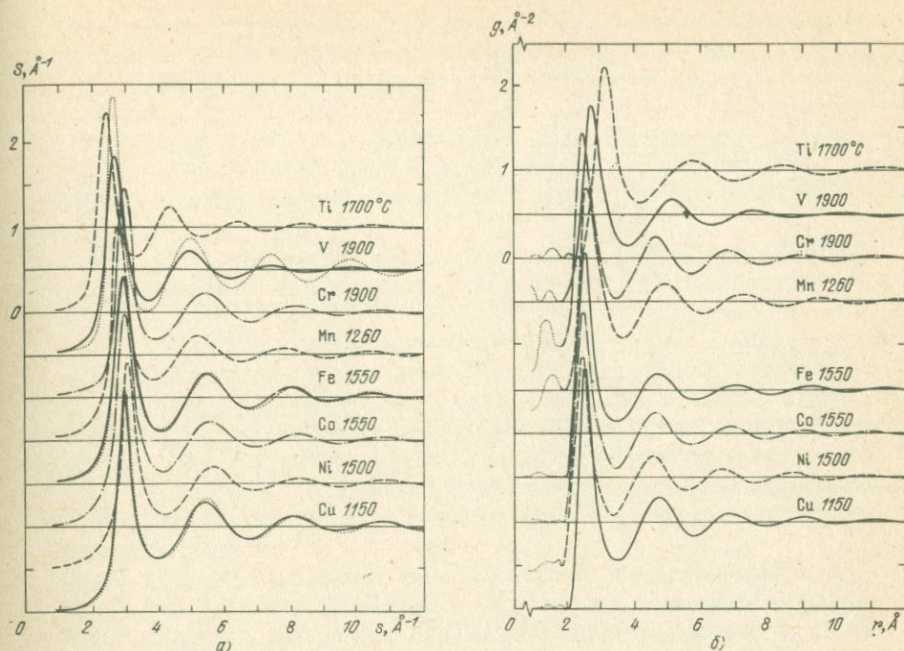
Таблица 11 (окончание)

Элемент	$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	СФ, Å^{-1}	ФРР	
			IV	$r_1, \text{Å}$	N_1
Ti	1700	4,14	8,46	3,17	10,9
Ti	1850	4,10	8,48	3,15	10,7
V	1900	5,36	9,64	2,82	11,0
Cr	1900	6,27	10,73	2,58	11,2
Mn	1260	5,97	10,35	2,67	10,9
Fe	1550	7,01	10,43	2,58	10,6
Co	1550	7,70	10,75	2,56	11,4
Ni	1500	7,72	10,75	2,53	11,6
Cu	1150	7,96	10,68	2,57	11,3

виде уравнения (4) с введением СФ в подынтегральное выражение. Кривая интенсивности плавно экстраполировалась от $s = 0,50 \text{ Å}^{-1}$ к $s = 0$; $s_{\text{макс}} = 12 \text{ Å}^{-1}$. Анализировалась функция $W(r)$.

Форма кривой СФ у жидкого Ti — как у большинства жидких благородных и переходных металлов (Cu, Fe): нет дополнительного максимума на правой ветви главного; главный максимум симметричен. Такая форма СФ вблизи ТП согласуется с моделью жестких сфер по уравнению Перкуса—Йефика [63] с плотностью упаковки 0,45. Плотность можно оценить как отношение объема v_a , занятого атомами жидкости, к общему объему v_0 ; $v_0 = 1/\rho_0$; $v_a = \pi\sigma^3/6$, где σ — диаметр жесткой сферы. Таким образом, плотность упаковки равна $1/6\pi\sigma^3\rho_0$. По Фурукава [2] диаметр жесткой сферы равен $r_1/1,145$ для большинства жидких металлов. Здесь получается $2,77 \text{ Å}$, откуда плотность упаковки (0,58) оказывается слишком большой (при 1700°C). Наилучшее согласие с высотой пика получается при плотности упаковки 0,44; тогда диаметр жесткой сферы $2,53$, но r_1 должно быть около $2,90 \text{ Å}$.

Коэффициент упаковки у Ti и V — 0,58 и 0,50 вместо $\sim 0,45$ для всех других элементов и может показывать частичное перекрытие одного атома



Р и с. 6. Структурные факторы (а) и функции $g(r)$ (б) для жидких $3d$ -переходных металлов (цифры – температура в $^{\circ}\text{C}$). Пунктиром обозначены кривые для модели из жестких сфер [82].

с другим для элементов, имеющих приблизительно незаполненную d -оболочку, как у Ti и V. Это перекрытие у них больше, чем у элементов с заполненной или приблизительно заполненной d -оболочкой, как у Ni и Cu.

Железо. ТП 1525°C ; $d = 7,86 \text{ г/см}^3$.

Аморфные пленки железа удалось получить Григсону и др. [84] испарением при комнатной температуре на аморфную угольную подложку. Сканирующей дифракцией электронов показано, что пленка аморфна.

Фуджиге [85] испарял Fe при температуре подложки $4,2 \text{ К}$. Доказательство аморфности пленок получено анализом КРР.

Определяя локальное атомное расположение в аморфном Fe методом Р, Ишикава [86] приводит данные для пленок Fe толщиной 90 \AA , сконденсированных при низкой температуре; сравниваются функции $W(r)$ – экспериментальная и вычисленная для разных моделей. Наилучшее согласие дает модель плотно упакованной беспорядочной структуры, как можно видеть из табл. 12.

Леунг и Райт [88] для приготовления аморфных пленок использовали очень чистые материалы: загрязнение у Fe меньше $0,05\%$. Применен метод сканирующей электронной дифракции. Пленки осаждались на угольную подложку при температуре $\sim 4 \text{ К}$. Нагрев осуществлялся электронной бомбардировкой. Аморфная фаза у Fe наблюдалась для пленки толщиной $\sim 150 \text{ \AA}$.

Таблица 12

Сравнение значений r_1 для железа аморфного и кристаллического

Состояние	$r_1, \text{Å}$	$s_{\text{макс}}, \text{Å}^{-1}$	Решетка	Литература
Аморфное	2,55	20,0		86
"	2,60	—		87
Кристалл	2,48	—	ОЦК	
"	2,54	—	ГЦК	

Таблица 13

Значения s , r_1 и N_1 для железа

$T, ^\circ\text{C}$	Состояние	$s, \text{Å}^{-1}$	$r_1, \text{Å}$	N_1	Метод	Литература
—	Жидкость	2,98	2,58	—	P	89
1360	Кристалл	—	2,603	—		
	ГЦК					
1508	Кристалл	—	2,353	—		
	ОЦК					
	δ -фаза					
Вблизи	Жидкость	—	2,51	8,4	P	90
ТП						
1550	Жидкость	—	2,58	9,2; 11,6	P	91

Таблица 14

Значения ρ_0 , СФ, r_1 и N_1 для жидкого железа

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{ат/Å}^3$	СФ, Å^{-1}		
		I	II	III
1620	—	2,97	5,48	7,95
1560	0,0756	2,98	5,96	—
1600	0,0740	2,98	5,50	—
1650	0,0742	2,97	5,53	—
1550	—	2,98	5,46	7,97

Таблица 14 (окончание)

$T, ^\circ\text{C}$	$r_1, \text{Å}$	N_1	Метод	Литература
1620	2,58	9,2; 9,5	H	92
1560	2,58	10,8		
1600	2,58	10,8	P	31
1650	2,57	10,4		
1550	2,58	10,6	P	82

Для возможности сравнения с результатами работ других авторов экспериментальные результаты были отнесены к парной функции корреляции, т.е. брались отношения $r_2/r_1, r_3/r_1, r_4/r_1, r_5/r_1$. Найдено большое сходство по всем аморфным переходным элементам — Co, Cr, Mn, Fe. Первое отношение составляет 1,66–1,67, а для модели — 1,73. Объяснение можно найти в том, что расстояние вершина — вершина равно 1,65, если тетраэдры расположены основанием к основанию, и оно равно 1,73, если основания компланарны.

В табл. 13 сравниваются данные радиального распределения жидкого Fe с данными для γ и δ фаз кристаллического [89]. КЧ определялось способами (I) и (III) [91].

Если бы упаковка атомов в жидком Fe была близка к ОЦК, первый максимум КРР был бы асимметричен, так как в эту область попадают максимумы от двух координационных сфер с восьмью и шестью атомами. Для ГЦК-структуры первый максимум КРР соответствует одной координационной сфере с $N = 12$; пик симметричен. Возможно, что в жидком Fe существуют области с упаковками, близкими к этим обоим структурам.

В табл. 14 приведены данные, полученные из кривых интенсивности и ФРР для жидкого Fe.

Васеда и Сузуки [92] дают несколько иные значения, возможно, потому, что они исследовали жидкий Fe при температуре 1620°C . $s_{\text{макс}} = 9,0 \text{ \AA}^{-1}$. Площадь под первым пиком КРР определялась с помощью интегралов (I) и (IV) соответственно. У Пранге и Колхаса [91] данные отличаются от данных работы [90]. Плотность твердого Fe при переходе в жидкое состояние уменьшается.

Таким образом, данные последних лет согласуются между собою, а данные Руперсберга и Зеемана отличаются от них.

Жидкое Fe исследовалось методом Р в работе Ватолина и др. [93] при разных температурах. Кривые интенсивности сравнивались с рассчитанными теоретически для разных моделей. В табл. 15 приведены их данные.

Таблица 15
Значения $S\Phi$, r_1 и N_1 для жидкого железа [93]

$T, ^\circ\text{C}$	$S\Phi, \text{ \AA}^{-1}$	$\Phi_{\text{РР}} - r_1, \text{ \AA}$	N_1
1550	3,02	2,55	10,8
1680	2,98	2,60	10,6
1750	2,97	2,60	10,2

При повышении температуры Fe на 180°C выше ТП максимумы интенсивности сдвигаются к меньшим углам и первый пик расширяется. Дальнейшее повышение температуры до 1750°C заметных изменений этих величин не дает.

Делается вывод о перестройке атомов в расплаве Fe. Сравнение с кристаллом показывает, что положение главного максимума интенсивности и расстояние r_1 при 1550°C соответствуют структуре δ -Fe, а при 1680 – 1750°C — структуре γ -Fe.

Таблица 16

Значения r и N для кобальта

Состояние	$r_1, \text{Å}$	N_1	$r_2, \text{Å}$	Метод	Литература
Аморфный	2,51	8,2; 8,6*)	—	Э	94
"	2,51	8,6; 9,2; 10,9*)	—	Э	95
"	2,51	—	—	Э	96
Аморфный	2,41	11	4,19		
Жидкий	2,48		4,8	Э	97
Кристалл	2,50		4,79		

*) Для двух и трех препаратов.

Кобальт. ТП 1490 °С, плотность $d = 8,83 \text{ г/см}^3$.

Для электронографического исследования аморфного состояния кобальта Моримото и Саката [94] приготавливали пленки толщиной 10 Å. Амплитуда термических колебаний в два раза больше, чем у массивного Со. Число ближайших соседей связывается со смесью структур ГПУ и алмазной. При высоких температурах кристаллиты приобретают ГПУ-структуру и постепенно переходят в ГЦК.

В табл. 16 приведены данные из КРР для Со.

Ватанабе и Миида [95] сравнивали полученные ими данные с данными работы [94]. В ФРП появляются побочные пики. Авторы объясняют это наличием агрегатов частиц многократно сдвойникованных икосаэдров и их производных, а не тем, что тонкие пленки Со содержат кристаллиты с ГПУ и типа алмаза, имеющие аномально высокую амплитуду термических колебаний, как полагают авторы [94].

Дэвис и Гранди использовали пленки толщиной 1000 Å [96]. Вычислялись парные функции распределения $4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$ и ФРП $4\pi r^2 \rho(r)$. Из парных функций распределения получены максимумы: $r = 2,510; 4,150; 4,77; 6,40; 8,66; 10,31 \text{ Å}$. Ни ГЦК, ни ГПУ не подходят.

Таблица 17

Значения ρ_0 , СФ, r_1 и N_1 для жидкого кобальта

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{ат/Å}^3$	СФ, Å^{-1}		$r_1, \text{Å}$	N_1	Метод	Литература
		I	II				
1505	—	—	—	2,55	9,3; 12,7	Р	91
1550	0,0780	3,02	5,60	2,56	10,8		
1600	0,0780	3,02	5,63	2,56	10,8	Р	31
1650	0,0774	3,02	5,65	2,66	10,4		
1550	—	3,02	5,60	2,56	11,4		
		III	IV			Р	82
		8,23	10,75				

Значения r_1 и N_1 для аморфного никеля

Состояние	$s_{\text{Макс}}$, Å^{-1}	r_1 , Å	N_1	Метод	Литера- тура
Кристалл		2,49			
ГЦК					
Аморфный		2,49	10	Э	94
"	12	2,505	—	Э	96
"	19,5	2,55	—	Э	86

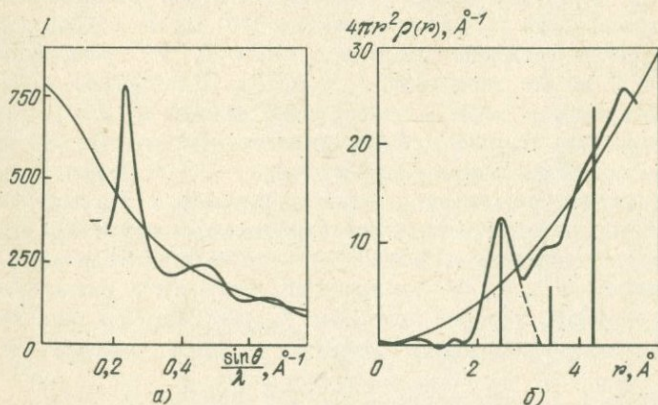
Пранге и Колхас [91] изучали Со в жидком состоянии. Его плотность $7,75 \text{ г/см}^3$. В табл. 17 сведены данные по жидкому Со. Даны два значения КЧ. Подсчет площади под максимумами КРР проводился по способу (I) и (IV). Подчеркивается, что максимумы лучше выделяются в функциях $W(r)$. Как видно, все данные согласуются между собою, кроме значений КЧ.

По сравнению со строением аморфного Со r_1 в жидкости увеличивается, что закономерно. КЧ сравнить трудно, поскольку они вычислены разными методами и показывают большие различия в значениях.

Никель. ТП 1452,8 °С.

Аморфный Ni изучался методом Э. Моримото и Саката [94] испаряли Ni на подложку из аморфного углерода. Толщина пленок около 10 Å. Найдено аномальное число соседей для типа ГПУ — то же, что и для Ag. В табл. 18 показаны данные для аморфного Ni из КРР.

Дэвис и Гранди [96] испаряли Ni при температуре жидкого азота. Вводился фактор затухания $\exp(-Bs^2)$. Анализировали функцию $4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$. Полученные максимумы: 2,505; 4,145; 4,76; 6,41; 8,67; 9,81 Å.



Р и с. 7. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) для жидкого никеля [86]. Вертикальные отрезки отвечают координационным сферам в твердом никеле.

Беннет и Райт [98] готовили пленки конденсацией при температуре жидкого He в ультравысоком вакууме 19^{-9} тор и установили условие существования аморфных пленок. Для Fe и Ni необходимым условием оказывается наличие нескольких процентов примеси, например газа, чтобы стабилизировать аморфную фазу; чистые пленки — мелкокристаллические. Индикатором перехода из аморфного состояния в кристаллическое является резкое падение сопротивления в этот момент.

Ишикава [86] получал пленки толщиной 20 Å. Кривые интенсивности и КРР аморфного Ni даны на рис. 7. Автор сравнивал функцию $W(r)$ с вычисленной для разных моделей. Наилучшее согласие получено с моделью структуры беспорядочной плотной упаковки, но не мелкокристаллической. Несколько большее значение r_1 , чем в работе [96], можно объяснить различной величиной $s_{\text{макс}}$.

СФ жидкого Ni изучался методами Р и Н. $s_{\text{макс}}$ в методе Н было 9 \AA^{-1} (табл. 19). КЧ в работах [91, 92, 99] определялись по площади, измеренной разными способами.

Вывод: для Fe, Co и Ni среднее КЧ равно 10–11. В твердом состоянии эти металлы имеют плотную упаковку. При переходе из твердого состояния в жидкое плотность уменьшается.

Исследование жидких благородных и переходных металлов: Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, привело авторов [31] к выводу, что статистическая структура этих элементов может быть объяснена как структура-жидкости с беспорядочным расположением атомов.

Медь. ТП 1083°C .

Жидкая медь исследовалась Вагнером и др. [16] методом Р при 1125°C . $s_{\text{макс}} = 12,0$ и $7,5 \text{ \AA}^{-1}$. Из ФРП при $s = 12,0$ $r = 2,60 \text{ \AA}$, при $s = 7,5$ $r = 2,62 \text{ \AA}$, $N_1 = 11,5$. Из функции $W(r)$ при том и другом значении s $r = 2,55 \text{ \AA}$; r_1 согласуется с диаметром Гольдшмидта $R_{\text{Cu}} = 2,551 \text{ \AA}$. Можно предполагать в жидком Cu наличие плотно упакованной структуры. В табл. 20 приведены данные для жидкой меди.

В исследовании жидкого Cu методом Н при разных температурах от 1086 до 1492°C авторы работы [100] показали, что температурная зависимость интенсивности $i(s)$ следует закону $1/T$, где T — абсолютная температура. Экспериментальные пределы $s = 0,11$ – $9,0 \text{ \AA}^{-1}$. Анализировалась функция $W(r)$; из нее определено $r_1 = 2,55 \text{ \AA}$. Это значение совпадает со значением для твердой меди, у которой оно доходит до $2,60 \text{ \AA}$ при повышении температуры. На трех кривых интенсивности максимумы почти не смещаются. Первый максимум появляется при $s = 3 \text{ \AA}^{-1}$. Первая линия брэгговского отражения появляется при том же значении s . Это достаточно общий результат, и он может быть обязан наличию компактной структуры.

В случае использования метода Н $I(s)$ — общая интенсивность рассеяния препаратом, $I_{\text{ког}}(s)$ — когерентная часть этой интенсивности и $I_{\text{ког}}(\infty)$ — значение, которое принимает $I_{\text{ког}}(s)$, когда s достаточно велико, чтобы интерференционные эффекты не могли наблюдаться. Тогда

$$i(s) = \frac{I_{\text{ког}}(s)}{I_{\text{ког}}(\infty)} - 1.$$

Можно показать, что при $s \rightarrow 0$ $1 + i(0) = k_B T \rho_0 \beta$, где β — коэффициент изотермической сжимаемости. Таким образом, при известном β можно

Таблица 19 Значения $S\Phi$, r и N для жидкого никеля

$T, ^\circ\text{C}$	$S\Phi, \text{Å}^{-1}$			$\Phi_{PP}, \text{Å}$		N_1	Метод	Литература
	I	II	III	r_1	r_2			
1500	3,10	5,85	8,10	2,52	4,95	11,6; 9,2 9,4; 10,7 11,8	H	99
1620	2,97	5,48	7,95	2,58	5,07	9,0; 9,5 10,3	H	92
Вблизи ТП	3,10	—	—	2,45	—	—	P	89
1500	3,10	5,70	—	2,58	—	11,7		
1600	3,10	5,73	—	2,58	—	11,7	P	31
1650	3,10	5,80	—	2,52	—	11,4		
—	—	—	—	2,53	—	9,1; 12,6	P	91
1500	3,10	5,70	—	2,53	—	11,6	P	82
1470	3,12	—	—	2,47	—	10,6		
1600	3,08	—	—	2,50	—	9,8	P	93
1750	3,03	—	—	2,52	—	9,4		
1090*)	3,01	—	—	2,556	—	12		

*) Кристалл.

Таблица 20 Данные $S\Phi$ и $W(r)$ для жидкой меди

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_0, \text{ат/Å}^3$	$S\Phi, \text{Å}^{-1}$		Высота пиков		$W(r)$		Литература
		I	II	I	II	$r_1, \text{Å}$	N_1	
1150	0,0755	3,0	5,46	2,59	1,28	2,57	11,4	
1300	0,0745	3,0	5,48	2,48	1,24	2,57	11,3	31
1500	0,0728	3,0	5,50	2,31	1,22	2,55	11,0	
1125	—	—	—	—	—	2,55	11,5	16
1150	—	3,0	5,46	—	—	2,57	11,3	82

определить атомную плотность ρ_0 жидкой Cu (k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура).

В работе [64] исследовано влияние обрыва в методе Н на коэффициент нормирования, КРР, r и КЧ. Жидкая Cu исследовалась при температурах 1423, 1573 и 1723 К.

Заключение автора [64]: для больших углов рассеяния нейтронов множитель нормирования слабо зависит от обрыва; r из функции $W(r)$ практически не зависит от угла обрыва и не чувствительно к неправильному нормированию. Подтверждена сильная зависимость КЧ от угла обрыва, наблюдаемая другими авторами. Найдена приблизительно линейная зависимость КЧ от $\lambda/4\pi\sin\theta$.

ГРУППА 4. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Sc, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Yb. Редкоземельные металлы исследовались в жидком состоянии методом Р при температурах, превышающих их точки плавления [101]. $s_{\text{макс}} = 12,0 \text{ \AA}^{-1}$. Мо- и Си-излучения. Монохроматор —

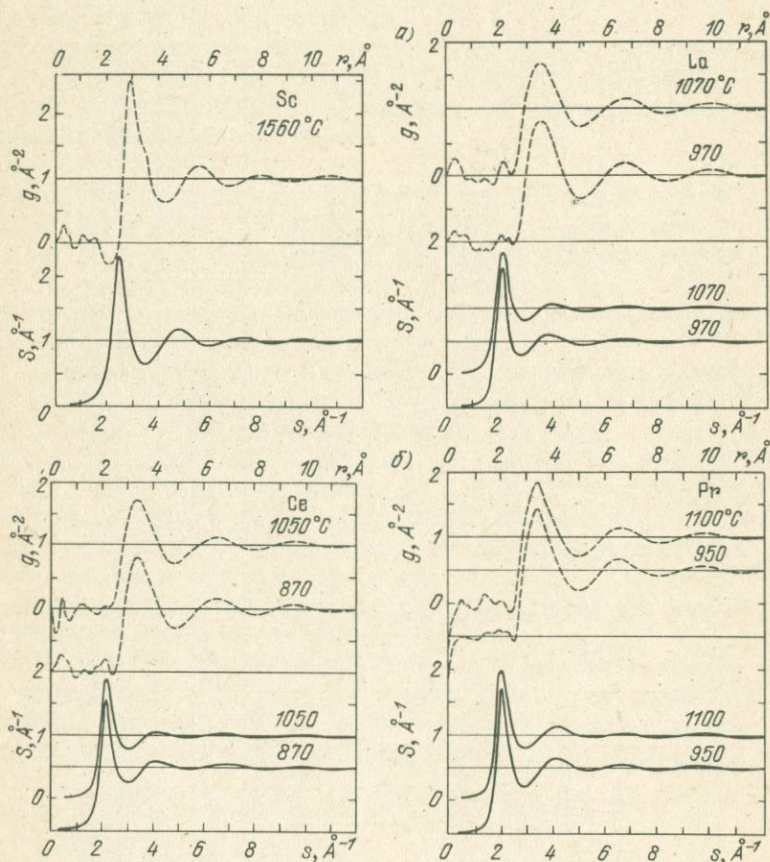
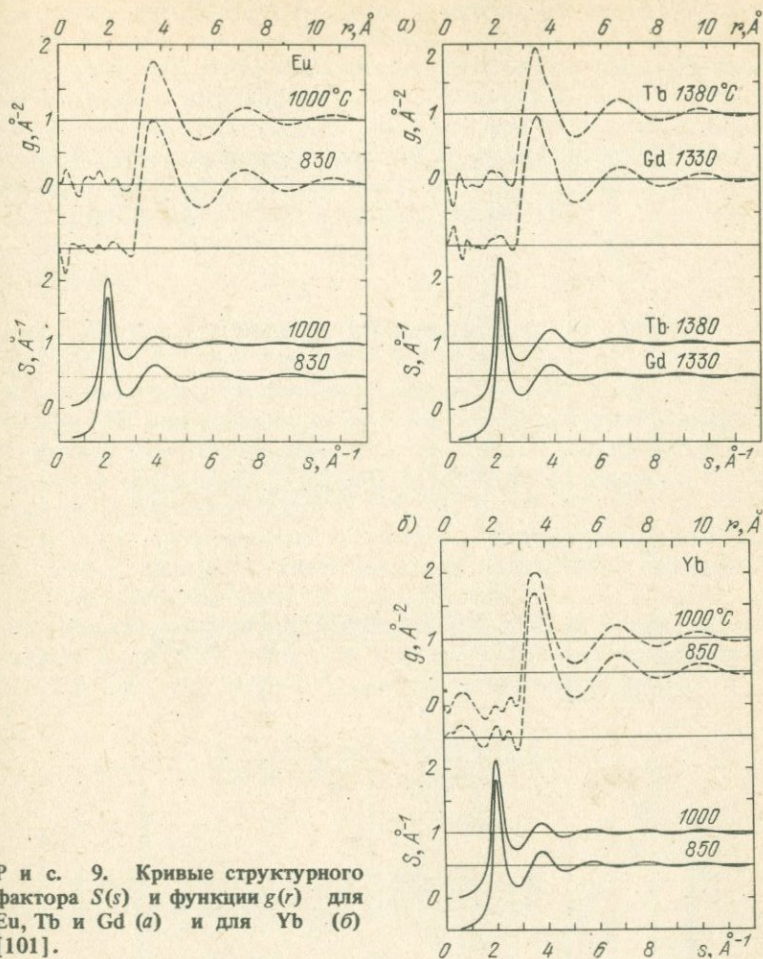


Рис. 8. Кривые структурного фактора $S(s)$ и функции $g(r)$ для Sc и La (а) и для Ce и Pr (б) [10].



Р и с. 9. Кривые структурного фактора $S(s)$ и функции $g(r)$ для Eu, Tb и Gd (а) и для Yb (б) [101].

графит. s плавно экстраполировалось от $s = 0,50$ до $s = 0$ Å. Отмечаются экспериментальные трудности, связанные с высокими температурами, химической активностью редкоземельных металлов и загрязнением препаратов материалом держателя.

Систематические ошибки возникают от неуверенности в атомном факторе рассеяния и комптоновском рассеянии. Суммарная ошибка составляет 3,2%.

Получены ФРП, из которых оценены r и КЧ. Структурные факторы жидких La, Ce, Pr, Eu, Yb оказались температурно нечувствительными (рис. 8 и 9).

В табл. 21 сведены данные, полученные из функции $W(r)$. Пики СФ симметричны. Легкая асимметрия первого пика в функции $W(r)$ наблюдается в случае Sc, Gd, Tb. Общие особенности СФ для редкоземельных металлов подобны тем, которые известны для нормальных жидких ме-

Таблица 21

Значения d , $S\Phi$, r , N и η для редкоземельных металлов

Элемент	$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$S\Phi, \text{Å}^{-1}$		$r_1, \text{Å}$	N_1	η	Литература
			I	II				
Sc	1560	2,92	2,48	4,85	2,98	10,3	0,43	
La	970	5,95	2,10	3,82	3,65	11,1	0,43	
	1070	5,92	2,10	3,90	3,62	10,4	0,38	
Ce	870	6,67	2,14	4,06	3,40	10,8	0,42	
	1050	6,63	2,14	4,15	3,40	10,6	0,37	
Pr	950	6,61	2,10	4,18	3,45	10,7	0,42	101
	1100	6,28	2,10	4,20	3,43	10,3	0,39	
Eu	830	4,61	1,87	3,78	3,80	10,7	0,42	
	1000	4,57	1,87	3,80	3,78	10,5	0,40	
Gd	1330	6,91	2,07	3,93	3,53	11,1	0,43	
Tb	1380	7,24	2,08	3,97	3,50	10,7	0,43	
Yb	850	6,20	2,01	3,75	3,65	10,4	0,43	
	1000	6,07	2,01	3,77	3,63	10,2	0,41	
La	975	—	2,00	—	3,75	11,7	—	102
Ce	1100	—	2,11	—	3,57	12,3	—	103
Pr	1100	—	2,11	—	3,55	11,9	—	
La	970	—	2,08	—	3,85	—	—	104
Ce	870	—	2,16	—	4,02	—	—	

таллов, таких, как Na и Al. Величина η , означающая плотность упаковки, оказалась меньше, чем для большинства жидких металлов — 0,45, она использовалась для вычисления модели из жестких сфер. Однако сходство с моделью ограничивается первым пиком СФ. Последующие экспериментальные пики СФ затухают быстрее, чем вычисленные. Подобное разногласие авторы наблюдали для жидких 3d-переходных металлов [82].

Заметим, что данные ФРП из работ [102, 103], полученные в 1969 и 1975 гг., отличаются несколько от данных работы [101].

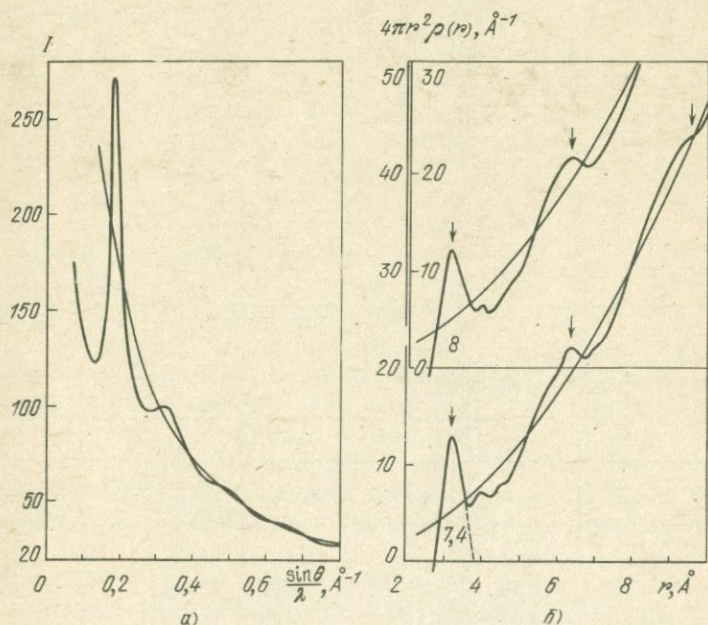
ГРУППА 5

Индий. ТП 156 °С; решетка тетрагональная; $r_1 = 3,24$, $r_2 = 3,37$ Å; $N_1 = 4$, $N_2 = 8$.

Кривые интенсивности для двух температур очень схожи [34]. Первый максимум КРП для жидкого In отвечает первой и второй координационным группам кристаллической решетки. Табл. 22 содержит результаты исследований жидкого In. Сходства в строении In жидкого и кристаллического не обнаружено [22, 43].

Рихтер и др. [49] отмечают у жидкого In тенденцию к плотной упаковке. Однако вблизи ТП имеет место явно выраженная пакетная структура, частично имеющая характер плоской сетки.

Сравнение результатов дифракции методами Э и Р для жидкого In Леонхардта и др. [27] привело к выводу о сходстве кривых интенсивности и КРП (рис. 10). На КАР — равноотстоящие максимумы с $r_1 = 3,18$ Å,



Р и с. 10. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) расплава индия:

верхняя кривая — из рентгенограмм, нижняя — из электронограмм [27].

Таблица 22

Значения d , r и N для жидкого индия

$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$r_1, \text{Å}$	N_1	$r_2, \text{Å}$	N_2
160	7,03	3,30	8,5	—	—
390	6,84	8,4	—	—	—
165	—	3,17	8	3,88	4
—	—	3,32	10	—	—
—	—	3,18	7,4	—	—
—	—	3,17	8	—	—
180	—	3,24	8,1	4,4	7,0
160	—	3,3	10	—	—
498	—	3,3	9,8	—	—
170	—	3,40	11,0	—	—
260	—	3,45	11,0	—	—
190	—	3,5	7,2	4,16	2
235	—	3,5	6	4	2

Таблица 22 (окончание)

$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$r_3, \text{Å}$	N_3	Метод	Литература
160	7,03	—	—	P	34
390	6,84	—	—	—	—
165	—	4,73	6.	P	43
—	—	—	—	—	105
—	—	—	—	Э	27
—	—	—	—	P	—
180	—	—	—	Э	106
160	—	—	—	—	107
498	—	—	—	—	—
170	—	—	—	—	—
260	—	—	—	Э	36
190	—	4,73	7,7	—	—
235	—	4	7,3	Э	108

Таблица 23

Значения r и N для жидкого индия [109]

$s_{\text{макс}}$	12,5	7,5	12,5*)	7,5*)	N_1	
$T, ^\circ\text{C}$	$r_1, \text{Å}$	$r_1, \text{Å}$	$r_1, \text{Å}$	$r_1, \text{Å}$	экспериментальное	теоретическое
170	3,16	3,22	3,20	3,27	10,5	10,2
280	3,13	3,19	3,18	3,25	10,1	9,8
390	3,11	3,17	3,16	3,23	9,9	9,7
500	3,12	3,17	3,18	3,24	9,7	9,6
650	3,12	3,16	3,18	3,24	9,4	9,5

*) С функцией модификации.

$N_1 = 7,4$ в электронографии; $r_1 = 3,17 \text{ \AA}$, $N_1 = 8$ в рентгенографии. Таким образом, у жидкого In КЧ понижается с 12 до 8. Однако имеется ряд отступлений, указанных в работах [107, 36].

Наблюдая температурную зависимость строения жидкого In в Mo K α -излучении, Окен и Вагнер [109] получили результаты, приведенные в табл. 23. Введена функция модификации $\exp(-\sigma s^2) = -0,005$. r_1 из функции вероятности $\rho(r)/\rho_0$ и N_1 уменьшаются с повышением температуры. Это — следствие существования свободного объема в жидкости; жидкий In можно описать моделью из жестких сфер с плотностью упаковки 0,45 (у твердого кристаллического — 0,74). Эта плотность соответствует диаметру жесткой сферы 2,86 \AA , а это — первое значение r в ФРП, где $\rho(r) = \rho_0$.

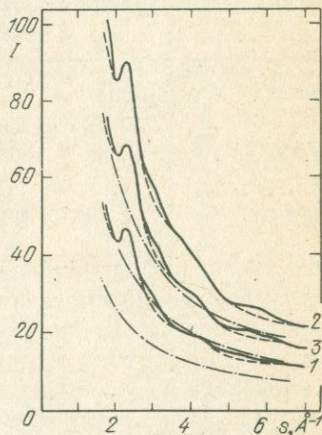
У Оргона и Смита [107] на кривых интенсивности дополнительных максимумов не обнаружено. Изменения с температурой отражаются лишь на расширении максимумов. Полученные данные в общем согласуются с данными Окена и Вагнера [109].

Методом Э жидкий In исследовался Комником [106] в виде конденсата $\sim 10 \text{ \AA}$ толщиной на аморфной подложке при температуре, значительно меньшей, чем температура плавления. Предложенный метод учета фона на кривых интенсивности показал, что линия фона, построенная в билогарифмических координатах $\lg I - \lg s$, оказывается практически прямой линией. Результаты, полученные автором при температуре 75°C : $r_1 = 3,25$, $r_2 = 4,6 \text{ \AA}$, $N_1 = 7,4$, $N_2 = 10$, трудно сравнивать с результатами других работ, поскольку условия приготовления и температура исследования были различны. Пленка конденсата претерпевала изменения со временем, что можно видеть из рис. 11, где показаны кривые интенсивности 1, 2 и 3, полученные сразу после конденсации, затем через 8 и через 22 минуты соответственно. КЧ естественно изменяются от 10 до 8–9. Возможно, что эти изменения соответствуют более плотной упаковке или, возможно, они связаны с образованием аморфного оксида на поверхности жидких капель.

Олово. ТП $231,8^\circ \text{C}$; белое Sn, решетка тетрагональная; ближайшие $r_1 = 3,05; 3,17; 3,34 \text{ \AA}$; $r_2 = 3,78 \text{ \AA}$; $N_1 = 4, 2, 10$, $N_2 = 4$.

В твердом состоянии Sn принадлежит к полуметаллам с рыхлой упаковкой. Кривая интенсивности для жидкого Sn вблизи точки кристаллизации, полученная Даниловым и Радченко [42] методом Р, имеет дополнительный максимум на правой ветви главного. Найдено хорошее согласие данных интенсивности для жидкого и твердого олова.

К такому же выводу пришел Хендус [22], исследуя Sn методом Р при 280 и 480°C . Кривые интенсивности сходны для обеих температур. Первый максимум интенсивности симметричен. Положения



Р и с. 11. Изменения в кривых интенсивности конденсата индия со временем [106].

Таблица 24

Значения s , r и N для жидкого олова

$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{Å}^{-1}$	$r_1, \text{Å}$	N_1	$r_2, \text{Å}$	N_2	$W(r), r_2, \text{Å}$	Метод	Литература
250	—	3,38	10		*		Р	34
390		3,36	8,9					
280, 480	—	3,20	10				Р	22
235	—	3,4	7	3,95	6		Э	110
300	—	3,6	11,5	—	—		Р	112
—	—	3,36	8,6	—	—	—	Р	112
	9,7	3,16	—	—	—	—	Э	27
	8,1	3,17	—	—	—	—	Э	27
232		3,27	7,6; 8,8; 8,9	—	—	—	Р	81
495		3,27	7,4; 8,2; 8,2	—	—	—	Р	81
250		3,16	8,0	—	—	—	Р	113
750		3,15	7,2	—	—	—	Р	113
335	12,0	3,17	8,5	—	—	3,13	Р	16
	7,5	3,29	—	—	—	3,22	Р	16
226–1140	—	3,14	5,8	—	—	—	Р	114
150	—	3,2	5,1	4,2	7	—	Э	106
222	—	3,13	5; 3	4,46	6	—	Э	106
		3,5	—	—	—	—	Э	108
262		3,25	4,5; 4,5	—	—	—	Э	108
		3,7	—	—	—	—		
302		3,5	—	—	—	—		

максимумов на кривой интенсивности, в том числе и побочного, совпадают с линиями на рентгенограмме порошка. По мере повышения температуры структура жидкого Sn приближается к плотной упаковке.

Этот вывод Хендуса был подтвержден в работах [47, 110].

В работе [106] Sn исследовался на подложке в сильно переохлажденном состоянии. Толщина конденсата $\sim 10 \text{ \AA}$.

Бойко и др. [108] исследовали тонкие пленки жидкого Sn (200–300 \AA) в переохлажденном состоянии и при перегреве методом Э. При переохлаждении на 10°C ниже ТП на КРР главный максимум раздвоен. Это раздвоение исчезает постепенно при перегреве пленки на 30 и 70°C выше ТП. Для удобства сравнения данных с данными других авторов предпочтительнее объединить два первых максимума КРР.

Фурукава и др. [81] изучали жидкий Sn методом Р при температурах 232 , 245 , 300 , 400 и 495°C . Кривые интенсивности плавно экстраполировались к $s = 0$. При повышении температуры максимумы расширяются и дополнительный максимум на правой ветви главного постепенно исчезает. $(\sin\theta)/\lambda = 0,178 \text{ \AA}^{-1}$ при 232°C и $0,177 \text{ \AA}^{-1}$ при 495°C . Сравнение с кристаллическими модификациями приводит к заключению: тетраэдры серого Sn находятся в окружении из атомов металлического Sn, причем атомы непрерывно меняются между обоими состояниями.

Рихтер и Хандтман [113] в попытке дать полную картину состояния жидкого Sn приходят к выводу, что сразу после плавления образуется плотнейшая упаковка. Вместе с тем существует и плоскостная решетка. При повышении температуры области плоскостной структуры размываются. Вообще, расплав Sn размывается много сильнее, чем Hg и расплавы Au и Ag.

Кребс и др. [114], исследуя ближний порядок жидкого Sn методом Р при температурах от 226 до 1140°C , пришли к заключению, что при всех температурах ближний порядок соответствует ближнему порядку тетрагонального белого Sn. При высоких температурах распределение становится менее упорядоченным и приближается к распределению жестких сфер.

Из табл. 24 видно большое различие в величине r_1 .

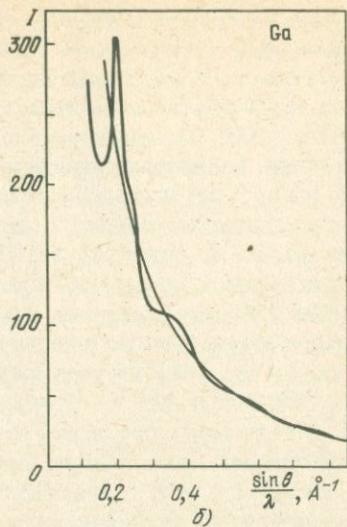
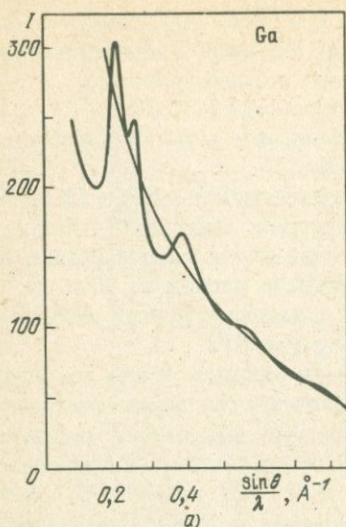
В исследовании Рихтера и Штеба [105] методом Э для аморфного Sn было получено значение $r_1 = 3,38 \text{ \AA}$. Авторы [27] полагают, что причиной могло быть частичное окисление исследуемого препарата.

Галлий. ТП $29,8^\circ \text{C}$; тетрагональная решетка; $r = 2,46$, $2,71$ – $2,77 \text{ \AA}$; $N_1 = 6$.

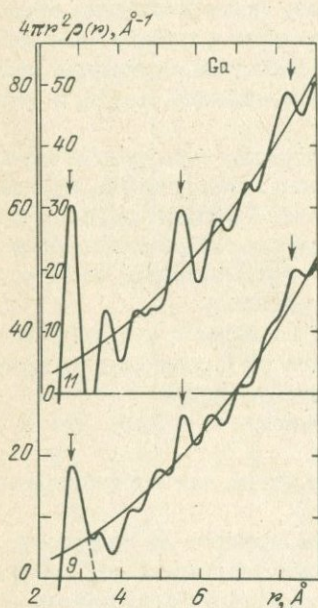
Ga исследовался многократно как в аморфном, так и в жидком состоянии; допускает сильное переохлаждение.

Букель [115] получал аморфный Ga испарением на подложку, находящуюся при 4 K ; жидкий Ga получают при испарении переохлажденного Ga при комнатной температуре. На КАР аморфного Ga по электронограммам и жидкого — по рентгенограммам Рихтер и Штеб [116] наблюдали одинаковое положение равноотстоящих максимумов, но в аморфном Ga порядок более высокий, чем в жидком. У аморфного Ga $r_1 = 2,79 \text{ \AA}$. Авторы нашли, что аморфный Ga обладает жидкоподобной структурой.

Леонхардт и др. [27] методом Э получили кривые интенсивности и КРР от аморфного Ga и переохлажденного жидкого при комнатной температуре (рис. 12 и 13). У аморфного Ga на правой ветви главного макси-

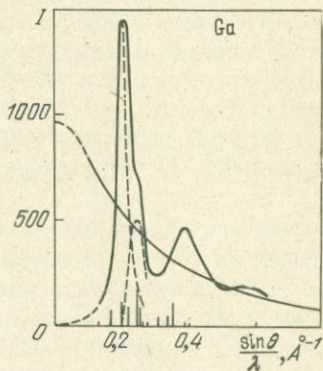


Р и с. 12. Кривые интенсивности аморфного (а) и расплава (б) переохлажденного галлия [27]



Р и с. 13. Кривые атомного распределения аморфного (верхняя) и жидкого переохлажденного галлия (нижняя) [27].

Р и с. 14. Кривая интенсивности для жидкого галлия [7]



мама интенсивности имеется дополнительный максимум, который на кривой интенсивности расплава почти исчез. $s_{\text{макс}} = 9,0 \text{ \AA}^{-1}$ для жидкого Ga. Обе кривые очень схожи, только максимумы на кривой расплава размытые и низкие, тогда как у аморфного они явно выражены.

В табл. 25 приведены положения максимумов интенсивности $(\sin\theta)/\lambda$ для аморфного и жидкого Ga. Из таблицы видно, что методы Э и Р дают

Таблица 25

Положения максимумов интенсивности у галлия

Состояние препарата	$(\sin \theta)/\lambda, \text{ \AA}^{-1}$				Метод	Литера- тура
	I	побочный	II	III		
Аморфный	0,197	0,248	0,376	0,563	Э	117, 118
Расплав	0,196	—	0,378	0,584		
Переохлад- денный.	0,198	—	0,368	0,557	Э	119
Расплав	0,199	0,225	0,388	0,588	P	22
"	0,194	0,243	0,376	0,572	P	120

сходные результаты и для аморфного и для жидкого состояния. У кристаллического Ga KPP, полученные двумя методами, также схожи. Применение противопололя в работе [121] позволило учесть фон некогерентного рассеяния.

В табл. 26 сведены данные из KPP разных работ для жидкого и аморфного Ga. Видно, что значения расстояний r_1 в общем согласуются друг с другом, а КЧ сильно разнятся, причем в ранних работах приводятся большие значения N_1 , чем в более поздних. Постоянное уменьшение КЧ жидкого Ga от 10,8 до 8,0 с повышением температуры от 20 до 170 °C наблюдалось в работе Дутцака и др. [39] методом P.

Лашко и Полтавцев [122] также методом P получили следующие результаты: в большом интервале температур $r_1 = 2,9 \text{ \AA}$ остается неизменным, а r_2 изменяется от 3,32 Å при 19 °C до 3,53 Å при 850 °C.

По Родригеу и Пингсу [123] жидкий Ga не отличается значительно от нормальной жидкости.

Многие авторы отмечают наличие дополнительного максимума на правой ветви главного максимума кривой интенсивности жидкого Ga, который при повышении температуры постепенно сглаживается и исчезает при температуре на 15–20 °C выше ТП.

Если у главного максимума на кривой интенсивности жидкого Ga провести правую ветвь симметрично левой [7] и построить максимум, соответствующий оставшейся площади (рис. 14), то окажется, что положение его совпадает с линиями (300) и (113) кристалла Ga. Следовательно, можно сделать вывод о сходстве ближнего порядка жидкого Ga вблизи ТП и твердого кристаллического.

Аскарелли [125] исследовал жидкий Ga методом Н при разных значениях s . На кривой интенсивности у главного максимума с правой стороны отмечен дополнительный максимум. Кривая интенсивности экстраполируется с левой стороны произвольно до $s = 0$. Полученное значение на оси ординат принимается за I_0 :

$$\lim_{s \rightarrow 0} I(s) = I_0.$$

На функции $i(s)$ влияние экстраполяции отражается приблизительно как 1%. Влияние изотермической сжимаемости очень незначительно. Площадь под первым максимумом KPP для определения КЧ находится с по-

Таблица 26

Значения r , N и s для жидкого и аморфного галлия

$T, ^\circ\text{C}$	Состояние	$r_1, \text{Å}$	N_1	$s, \text{Å}^{-1}$	Метод	Литература
—	Аморфный	2,79	—	9,0	Э	27
	Жидкий					
0	Жидкий	2,89	9,2; 11,1; 10,8			
50	"	2,85	8; 10,8; 10,6	11	Р	123
Вблизи точки кристаллизации	"		11			
45	Жидкий	2,83	14–15	—	Р	120
20	"	2,77	11	—	Р	22
—	"	2,81	10,5	—		124
—	Аморфный	2,80	11	—	Э	117
20	Жидкий	2,79	9	—	Э	105
—	"	2,78	—	—	Р	28
50	Жидкий	2,84	9	10,24		
150	"	2,82	8,25	10,24	Н	125
50	"	2,9	10	6,6		
—	Аморфный	2,8	8	—	Э	121
19; 300	Жидкий	2,9	6,5	—	Р	122

мощью интегралов (I), (IV) и (V). Автор считает более правильными два последних способа.

Аскарелли [125] находит аналогию в ближнем порядке между жидкой фазой Ga и твердой метастабильной фазой β .

О сходстве твердой метастабильной фазы с жидкостью было указано пятью годами раньше в работе [126], в которой изучались две фазы кристаллического Ga — стабильная и метастабильная. Атомы Ga метастабильной фазы сгруппированы в зигзагообразные цепи. Расстояние между атомами в цепи 2,68 Å, $N = 2$. Нестабильная фаза получена из жидкости при переохлаждении, закристаллизована при $-16,3^\circ\text{C}$ и нормальном давлении. В стабильной фазе $r_1 = 2,44$ Å; эта фаза показывает сильное уменьшение объема при плавлении (аномалия), а нестабильная — только незначительное увеличение объема (нормальное поведение).

При сравнении с жидкостью, где $r_1 = 2,83$ Å [120], оказывается, что нестабильная фаза, у которой $r = 2,68$ Å, стоит ближе к жидкости, чем к твердой фазе с $r = 2,44$ Å.

Нартен [127], исследуя жидкий Ga при 20°C методами Р и Н, установил впервые с большой точностью эквивалентность обоих методов. В методе Р применялось $\text{Mo K}\alpha$ -излучение. Были получены два ряда данных с кристаллом NaCl в качестве монохроматора и с пиролитическим графитом. Пределы измерений $s = 0,9-16$ Å $^{-1}$. Пределы измерений в методе Н $s = 0,4-10$ Å $^{-1}$. Абсолютная шкала устанавливалась измерением и анализом рассеяния от твердого ванадиевого цилиндра тех же размеров, что и кварцевый цилиндр, содержащий Ga.

В 1974 г. Радиали и др. [128] сообщили об исследовании жидкого Ga при температурах 50 и -110°C . Применялось $\text{Cu K}\alpha$ -излучение и $\theta - \theta$ -дифрактометр. На КРП наблюдался один максимум при $r \sim 2,90$ Å, $N = 10$. Эти значения близки к значениям в метастабильных твердых фазах, но отличаются от них в стабильной фазе.

Ввиду полиморфизма Ga его интересно исследовать в жидком состоянии. Бизид и др. [129] на медном излучении с дифрактометром типа $\theta - \theta$ получили для жидкого Ga кривые СФ при 50, -30 и -110°C . Первый максимум появляется при $s = 2,50$ Å $^{-1}$. На его правой ветви при $s = 3,12$ Å $^{-1}$ имеется дополнительный максимум, который явно выражен при низких температурах. Наличие этого максимума показывает, что модель жестких сфер, удобная для большинства металлов, здесь не подходит. На основании данных из КРП можно сказать, что жидкий Ga близок к метастабильным фазам и отличается от стабильной.

Изучение СФ жидкого Ga методами Р и Н показало, что в зоне главного максимума СФ отличается от того, который построен в соответствии с моделью жестких сфер.

Германий. ТП 935°C ; решетка типа алмаза; $r_1 = 2,44$ Å, $N_1 = 4$; $d = 5,35$ г/см 3 .

Аморфное состояние Ge исследовалось многократно разными методами; результаты оказались сходными. В более ранних работах использовался метод Р. Это работы Фюрста и др. [1316], Рихтера и Фюрста [132], Рихтера и Брайтлинга [133, 134]. На основании анализа КРП [133] было сделано заключение об уменьшении плотности аморфного Ge на 10% по сравнению с плотностью кристаллического — 4,80 г/см 3 .

Методом Э аморфный Ge исследовался в работах Рихтера и Фюрста [132], Конига [135], Леонхардта и др. [27]. Из КРР $r_1 = 2,40 \text{ \AA}$, $N_1 = 4$; $r_2 = 3,95 \text{ \AA}$, $N_2 = 12$. В этом проявляется сходство с кристаллом. На основании приведенных данных Рихтер [111] делает вывод о существовании в аморфном Ge двойных слоев, образованных цепями из тетраэдров.

При разработке методических вопросов учета фона, определения нормирующего множителя и др. в методе Э Стецев [136] получил кривые экспериментальной интенсивности и КРР для элементов Se, Ge, Sb. Для аморфного Ge из КРР $r_1 = 2,45 \text{ \AA}$, $N_1 = 4$.

В начале семидесятых годов появляются работы, выполненные с электронными микроскопами, с целью установления строения препаратов аморфного Ge. Обсуждаются две концепции: строение беспорядочной сетки и микрокристаллическая структура. Так, Руди [137] на основе темнопольных снимков и регистрации дифракционной картины на денситометре от аморфной пленки Ge приходит к выводу о наличии в пленке малоупорядоченных доменов диаметром 14 \AA , что противоречит сетчатой модели.

Авторы работы [138], пользуясь изображениями в электронном микроскопе большого разрешения, указывают на существование микрокристаллической структуры в "аморфных" пленках Ge и Si.

С другой стороны, в исследовании [139] показано, что в непрерывной беспорядочной сетке сохраняется достаточно точно локальный порядок, так что его дифракционные свойства подобны тем, которые получаются от совокупности микрокристалликов $10\text{--}15 \text{ \AA}$ диаметром. Таким образом, наблюдения Руди [137] совместимы с концепцией непрерывной беспорядочной сетки.

Из измерений рентгенодифракционного поглощения была определена плотность осажденного из пара "аморфного" Ge [140]. Она оказалась в пределах 5% такой же, как у кристалла. Из этого следует, что "аморфный" Ge можно рассматривать как мелкокристаллический.

В монографии Захарова и Герасименко [145], посвященной получению аморфных пленок полупроводников и изучению их структурных особенностей, подчеркивается факт сохранения тетраэдрического окружения в аморфных Ge и Si и указывается, что хорошо воспроизводимой характеристикой аморфного состояния является значение ширины запрещенной зоны. Для всех препаратов это значение оказывается приблизительно

Таблица 27

Значения r и N для жидкого германия

$T, ^\circ\text{C}$	$r_1, \text{ \AA}$	N_1	$r_2, \text{ \AA}$	N_2	Метод	Литература
—	2,70	8	—	—	Р	22
—	2,79	8	—	—	Э	111
940	2,75	4,82	3,25	2,13	Р	141
1270	2,83	5,8	—	—	—	—
980	2,70	3,9 (4)	3,05	2	Р	142
940 ± 5	2,75	5,7	4	10	Р	143

одним и тем же. Этот факт полезно использовать при создании той или иной модели аморфных Ge и Si.

Влияние различных способов приготовления аморфных пленок Ge и Si дало возможность Моссу и др. [146] сделать вывод об одинаковости электронограмм. Наблюдается лишь очень незначительный сдвиг первого диффузного кольца к малым или большим углам по сравнению с кольцом (111) у кристалла. Эти сдвиги приписываются загрязнению кислородом. При отжиге наблюдаются едва заметные изменения в положении диффузных колец; однако имеются изменения в оптическом поглощении.

Строение жидкого Ge не имеет сходства со строением кристаллического, как можно видеть из табл. 27.

Тенденцию к плотной упаковке в расплавах Ge обнаружили Рихтер и др. [49].

В более поздних работах получены дальнейшие подробности строения жидкого Ge. Лашко и Полтавцев [141], используя Mo K α -излучение, получили КРР при температуре $940 \pm 9^\circ\text{C}$, на которой два максимума оказались слитными; суммарная площадь составляет 6,95 атома.

Глазов и др. [144] указывают, что при плавлении плотность Ge и Si резко увеличивается, а затем при дальнейшем нагреве начинает уменьшаться. Авторы приходят к выводу, что структура ближнего порядка жидкого Ge, а по аналогии с ним и жидкого Si, представляет размытый объемно-центрированный куб. Сразу после плавления отмечается некоторое сходство с кристаллом; при дальнейшем нагреве остатки гомеоплярных связей окончательно разрушаются, образуются свободные электроны и возникает структура, которая характеризуется более высоким КЧ.

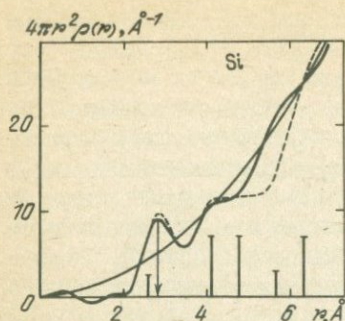
Кребс и др. [142] проследили изменение КРР жидкого Ge при температурах 1270 и 980°C . При 1270°C наблюдается только один максимум, при 980°C он расщеплен на два.

Вывод: аморфный Ge имеет сходство с кристаллическим, жидкий — не имеет.

Пленки Ge получались испарением при комнатной температуре на подложку NaCl и с внедренными ионами $3 \cdot 10^{15}$ [303]. Изучались сканирующей дифракцией электронов. Напряжение 30–40 кэВ. ФРР для всех слоев очень похожи. Положения максимумов: 2,45, 4,00 и $4,85 \pm 0,075 \text{ \AA}$; КЧ 4, 12 и ≈ 7 . Остальные максимумы при больших значениях r значительно отклоняются от алмазной структуры. Из анализа ФРР определено отношение $\rho_0/\rho_{\text{крист}}$ от 0,86 до 0,95. Термические опыты показали, что слои не кристаллизуются при отжиге до $\approx 0,97$. Аморфные пленки с внедренными ионами содержат высокую концентрацию пор и пустот с максимальным диаметром 100 \AA . ФРР для этих пленок аналогична полученной осаждением, за исключением некоторых малых изменений при $r > 11 \text{ \AA}$.

Кремний. ТП 1414°C ; решетка типа алмаза; $r_1 = 2,36 \text{ \AA}$; $N_1 = 4$; $d = 2,34 \text{ г/см}^3$.

Рихтер и Брайтлинг [133] методом Р нашли у аморфного Si образование слоистых пакетов из плоскостей (111) размером $\sim 15 \text{ \AA}$. Пакеты сильно искажены. Они связаны промежуточными неупорядоченными областями. Анализ КРР позволяет сделать вывод об уменьшении плот-



Р и с. 15. Кривая радиального распределения в жидком кремнии [143].

Тот же вывод о микрокристаллической структуре пленок Si и Ge, а не беспорядочной сетке, сделан в работе [147].

Однако методом Э [148] доказываются наличие пустот в свежеосажденных аморфных пленках Si; электронограммы нельзя согласовать с профилями интенсивности, выведенными из мелкокристаллических моделей — модели основаны на алмазной структуре. Электронограммы обнаруживают явно выраженное малоугловое рассеяние, которое остается при повышении температуры и служит указанием на наличие пустот или же на области с очевидным недостатком плотности в пленках. Эти области могут быть ответственны за состояние поверхности внутри массивного аморфного Si, которое наблюдалось Бродским и Тайтлом [149].

Для аморфных Si и Ge Полком и Будро [150] разработана модель структуры беспорядочной сетки с тетраэдрической координацией. Она улучшена по сравнению с предыдущей [151]. К настоящему времени известны координаты каждого отдельного атома. С большой точностью была получена ФРП; она хорошо согласуется с экспериментом.

Жидкий Si впервые исследовался Полтавцевым [143] в 1972 г. при температуре 1500 °С. На КРП (рис. 15) найдено: $r_1 = 2,8 \text{ \AA}$; $N_1 = 6,7$. Расположение атомов Si в жидком состоянии отвечает размытой простой кубической решетке, как у Ge (вертикальные отрезки на рис. 15). Этот вывод расходится с выводом, сделанным в работе [144], в которой на основании знания ближнего порядка расплава авторы заключают, что структура ближнего порядка жидкого Ge, по аналогии с ним и жидкого Si, представляет размытый объемно-центрированный куб.

Исследуя влияние температуры на структуру расплавленных Fe, Ni, Pd и Si, Ватолин и др. [93] нашли, что в расплаве Si атомы стремятся к более плотной упаковке; r_1 увеличивается на 0,14 Å, N_1 повышается с 4 до 6, как можно видеть из следующих данных:

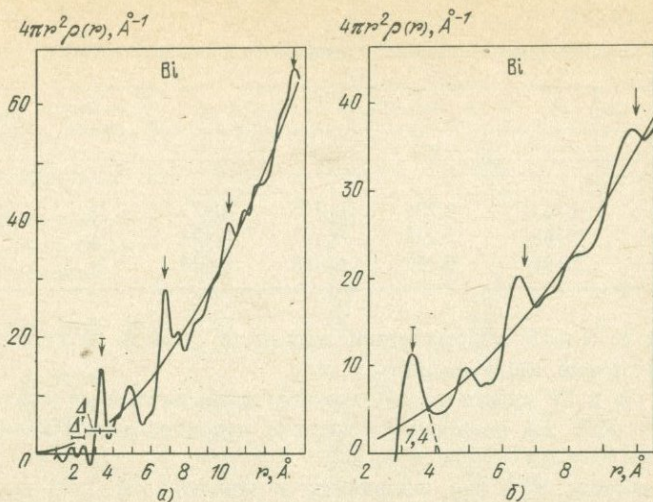
$T, ^\circ\text{C}$	$r_1, \text{ \AA}$	N_1
1420	2,50	6,3
900	2,36	4

Висмут. ТП 271 °С; решетка ромбоэдрическая; $d = 9,8 \text{ г/см}^3$.

Для Вi долгое время не удавалось получить аморфных пленок, пока Букель [115] не сконденсировал его при низких температурах подлож-

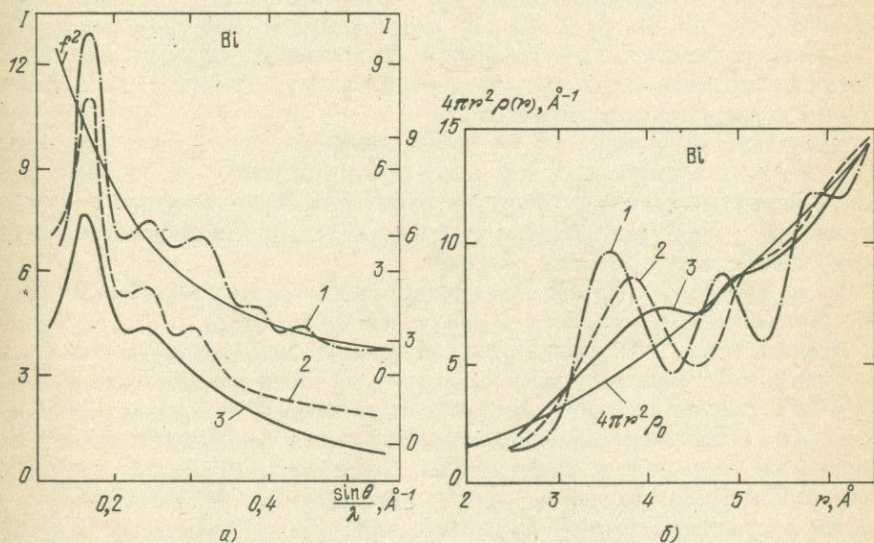
ности аморфных пленок Si на 10% ($2,10 \text{ г/см}^3$) по сравнению с кристаллической фазой.

В последние годы исследователей интересовал вопрос: имеет ли аморфный Si структуру беспорядочной сетки или микрокристаллическую структуру. Из наблюдений электронно-микроскопической картины высокого разрешения следует, что картина эта совместима с электронограммой от "аморфного" Si, если принять размер микрокристалликов около 14 Å в диаметре, и показывает гексагональную структуру вюрцита.



Р и с. 16. Кривые атомного распределения аморфного (а) и расплавленного (б) висмута:

$$\Delta = 2,5 \pi/s_0 = 0,83 \text{ \AA}; \quad \Delta' = 2\pi/s_0 = 0,66 \text{ \AA} \quad [27].$$



Р и с. 17. Кривые интенсивности (а) (правая шкала относится к кривым 1 и 2) и радиального распределения (б) в жидком висмуте:

$$1 - 280, 2 - 300, 3 - 400^\circ \text{C} \quad [35, 36].$$

ки: 2 и 14 К; на электронограмме были получены диффузные кольца. Аморфный Вi исследовался по электронограммам; жидкий — главным образом по рентгенограммам.

Положения максимумов интенсивности аморфного и жидкого Вi очень близки. Из этого можно сделать предварительный вывод о сходстве ближнего порядка в аморфном и жидком состояниях Вi. Можно представить

Положения максимумов интенсивности аморфного и жидкого висмута

Состояние	$(\sin \theta)/\lambda, \text{ \AA}^{-1}$				Метод	Литература
	I	II	III	IV		
Аморфное	0,1615	0,236	0,323	0,472	Э	131a
Жидкое	0,165	0,238	0,323	0,492	Э	
Жидкое	0,158	0,231	0,318	0,478	Э	27

аморфный Вi в виде замороженной жидкости с такой же первой координатной сферой, как у жидкого.

В табл. 28 и 29 приведены соответствующие данные из кривых интенсивности и КРР. На последних — резкие равноотстоящие максимумы с расстоянием $r_1 = 3,32 \text{ \AA}$ [17, 115, 22].

Сопоставление КРР для аморфного и жидкого Вi [27] показано на рис. 16. Положения максимумов совпадают. Между ними у аморфного Вi появляются малые побочные максимумы, признанные ложными, положения которых можно вычислить [2].

Аморфный Вi подобен жидкости в противоположность твердым аморфным Si, Ge, As, Sb, S, Se, I и т.д., которые имеют сходство с решеткой.

Из таблиц следует, что в аморфном Вi основная единица рассеяния решетки не сохраняется; в нем образуются слоистые пакеты [105] и переходные неупорядоченные области.

Даниловым и Радченко [42] в исследовании методом Р было показано, что в жидком состоянии вблизи точки кристаллизации у Вi, подобно Рb, сохраняются в небольших областях некоторые черты взаимной координации, как у кристалла. Данные Рихтера [153], относящиеся к аморфному Вi, согласуются с этим заключением.

То же можно сказать о данных дифракции нейтронов. Чемберлен [46] получил результаты, сходные с результатами Хендуса [22].

Данилов и др. [47] использовали вакуумную рентгеновскую камеру с дифференциальными фильтрами в медном и серебряном излучениях и получили для жидкого Вi следующие результаты. Первый максимум КРР отвечает двум ближайшим координационным сферам кристалла. В кристалле первые две сферы имеют шесть соседей. Второй пик КРР связан с третьей и четвертой координационными сферами кристалла. Третий пик КРР связан с рядом координационных сфер кристалла при $r = 6,3 - 8 \text{ \AA}$. В КРР заметно отступление в упаковке атомов от того, который имеется в кристалле. Эти отступления направлены в сторону плотной упаковки.

В опытах Бублика и Бунтаря [35, 36] по исследованию жидкого Вi методом Э толщина пленок составляла $2-3 \cdot 10^{-6}$ см. На кривой интенсивности (рис. 17) по мере повышения температуры число максимумов уменьшается от пяти при 280°C до двух при 400°C ; максимумы становятся значительно меньше по интенсивности, но положение их практически не меняется. При 280°C их положение приблизительно совпадает со средним положением наиболее интенсивных линий на электронограмме от кристаллической пленки.

Таблица 29

Значения r и N для висмута

$T, ^\circ\text{C}$	Состояние	$r_1, \text{Å}$	N_1	$r_2, \text{Å}$	N_2
20	Кристалл	3,09	3	4,53	6
		3,46	3	4,74	6
—	Аморфный	3,32	6,8	—	—
—	Аморфный	3,32	7	—	—
340	Жидкий	3,32	7–8	—	—
280		3,55	8,6	4,8	7,2
300	Жидкий	3,85	10,5	5,2	9
400		4,1	—	5,2	—
ТП	Жидкий	3,25	7–7,5	4,9	—
300	Жидкий	3,35	7,7	—	—
550		3,35	7,5	—	—
550	Жидкий	3,36	7–8	—	—
303			8,0	—	—
400	Жидкий	3,4	7,7	—	—
652			7,5	—	—
285		3,35	7,6	—	—
300	Жидкий	3,36	7,8	—	—
310	Жидкий	3,2	6,7	—	—
105	Жидкий, пере- охлажденный	3,2	7	4,4	9
—	Жидкий	3,1	8	—	—

Таблица 29 (окончание)

$T, ^\circ\text{C}$	Состояние	$r_3, \text{Å}$	N_3	Метод	Литература
20	Кристалл	5,6	6		
		5,93	2		
—	Аморфный	—	—	Э	27
—	Аморфный	—	—	Э	105
340	Жидкий	—	—	Р	22
280		5,9	10		
300	Жидкий	—	—	Э	36, 35
400		—	—		
ТП	Жидкий	—	—	Р	47
300	Жидкий	—	—	Н	48
550		—	—		
550	Жидкий	—	—	Р	49
303		—	—		
400	Жидкий	—	—	Р	152
652		—	—		
285		—	—	Р	
300	Жидкий	—	—	Н	50
310	Жидкий	—	—	Н	46
105	Жидкий, пере- охлажденный	—	—	Э	106
—	Жидкий	—	—	Н	45

Таблица 30

Периоды d и значения r, N для аморфной и жидкой сурьмы

Состояние	$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{Å}$			
		0	I	II	III
Аморфная	—	5,52	3,02	1,90	1,48
Жидкая	645	—	2,98	—	1,47
”	—	—	2,89	—	1,47

Таблица 30 (продолжение)

Состояние	$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{Å}$			Метод	Литература
		IV	V	VI		
Аморфная	—	1,25	1,01	—	P	157
Жидкая	645	—	1,01	—		
”	—	—	1,01	0,7	P	161

Таблица 30 (окончание)

Состояние	$T, ^\circ\text{C}$	r		N		Метод	Литература
		I	II	I	II		
Жидкая	—	3,12	4,4	6	12	P	161
Аморфная	—	2,85	—	4	—	Э	158
”	—	2,87	—	4	—	P	159
”	—	2,86	3,85	2,4	3,4	P	160
”	—	3,41	4,27	1,8	5,3		
”	—	2,87	—	3,1	—	Э	136
Жидкая*)	660	—	—	8,4	—	H	21
	800	3,33	—	8,7	—		

*) $s_{\text{макс}} = 8,20$ и 12 Å^{-1} .

На КАР при 280°C наблюдаются три максимума. Первый максимум расположен в области первой и второй координационных сфер кристалла; второй — в области третьей и четвертой сфер; третий соответствует пятой и шестой координационным сферам кристаллического Вi. Сопоставление данных атомного распределения в аморфном Вi в первой координационной сфере с первыми двумя координационными сферами в кристалле показывает, что при плавлении Вi стремится к более плотной упаковке, о чем можно судить по возрастанию КЧ с 6 до 8,6 и по смещению максимума КРР в сторону больших значений r (для плотной упаковки $r = 3,64 \text{ Å}$).

Интересно отметить, что число атомов (26) из трех пиков КРР жидкого Вi при 260°C равно числу атомов в первых шести координационных сферах твердого Вi, но при плавлении и дальнейшем повышении температуры происходит перераспределение атомов, которое ведет к увеличению КЧ в первых двух координационных сферах (I пик КРР) и уменьшению во вторых двух (II пик КРР). При 400°C распределение атомов приближается к среднему (кривая 3 на рис. 17).

Температурную зависимость жидкого Вi методом Р на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении проследили Дутчак [154] и Дутчак и др. [39]. Температура измерений была: 275, 285, 300, 340, 360°C . Было установлено, что характер ближнего порядка при переходе твердое — жидкое либо не изменяется, либо изменяется в сторону плотной упаковки. У жидкого Вi КЧ увеличивается от 7,2 при ТП до 8,1 при 300°C , а затем уменьшается. Ближний порядок возникает на базе ГПУ, что показано методом размывания теоретически построенной идеальной решетки из шаров с радиусом, равным r в жидкости.

Такаги [156] методом Э исследовал жидкий Вi при 400 и 271°C и в переохлажденном состоянии при температурах 175, 130 и 110°C . Заключение автора: при 110°C размещение атомов тесно связано с размещением их в твердом кристаллическом состоянии, выше ТП структура приближается к плотной упаковке.

Температурную зависимость жидкого Вi исследовали Ишервуд и Ортон [152] в температурном интервале от 303 до 652°C ; r_1 с температурой не меняется. Этот полуметалл при плавлении приобретает металлические свойства.

Заметим, что плотность жидкого Вi больше, чем твердого [55]. Окончательно можно сделать вывод о сходстве ближнего порядка в аморфном и жидком Вi.

Сурьма. ТП $630,5^{\circ}\text{C}$; ромбоэдрическая решетка; $r_1 = 2,87, 3,37 \text{ \AA}$; $r_2 = 4,30, 4,50 \text{ \AA}$; $N_1 = 3; 3$; $N_2 = 6; 6$.

Сурьма — благодарный объект для исследования аморфного состояния: из нее легко приготовить препараты любой желаемой толщины возгонкой в вакууме. На электронограммах от тонких слоев Sb можно наблюдать до девяти и больше диффузных колец. Аморфные пленки могут существовать неопределенно долгое время; при воздействии извне, например при нагревании, они быстро переходят в кристаллическое состояние.

Аморфная Sb исследовалась методами Э и Р, жидкая — Р и Н. Табл. 30 содержит значения периодов d , полученных из кривых интенсивностей, и r , N — из КРР для аморфной Sb.

Рихтер и др. [160] проанализировали полученные из КРР данные (следующие расстояния: 3,85; 4,80; 5,11 \AA) и пришли к заключению о наличии в аморфной Sb слоистой структуры. Расстояние между слоями (3,85 \AA) больше, чем в решетке (3,37 \AA). По представлениям Рихтера и др. [160] аморфная Sb построена из плоских двойных слоев ограниченного протяжения с гомеополярными связями в слое и вандерваальсовскими между слоями.

В начале пятидесятых годов в электронографии был разработан и применен метод интегрального анализа экспериментальной кривой интенсивности [162, 5, 158], или метод фурье-анализа, с помощью которого стало возможным определение ближнего порядка в аморфных и жидких веществах по электронограммам.

Первыми веществами, исследованными этими методами, были аморфная Sb и аморфный GaSe.

В работе [158] для аморфной Sb были получены результаты, согласные с ранней работой Хендуса [159] (см. табл. 30) методом Р. Более поздние работы, проведенные двумя методами Р и Н, дали иные результаты: *N* было найдено равным трем.

Хендус и Мюллер [157] применили $W\text{K}\alpha$ -излучение для исследования жидкой Sb. В области $(\sin\theta)/\lambda$ от 0,9 до $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ никаких интерференций не наблюдалось. Сопоставление полученных данных интенсивности с данными для аморфной Sb и отсутствие у жидкой Sb периодов d_2 и d_4 свидетельствуют о различии структур жидкой и аморфной Sb. Те же авторы [161] также с $W\text{K}\alpha$ -излучением получили для жидкой Sb четыре максимума интенсивности и пять максимумов на КРР: 3,12; 4,4; 5,3; 6,3; 9,0 \AA . Плотность жидкой Sb равна $6,5 \text{ г/см}^3$. По Скрышевскому [54], плотность $6,67 \text{ г/см}^3$; коэффициент упаковки у жидкой Sb 0,62, у твердой 0,42. Если ограничить сравнение данных анализа первой координационной сферой, можно сделать вывод о сходстве ближнего порядка у аморфной Sb с кристаллической. Но, принимая во внимание последующие координационные сферы, находим, что аморфная фаза имеет иное строение, чем жидкость, в которой отсутствуют периоды d_2 и d_4 в кривой интенсивности; она отличается также от кристаллической, имея КЧ в первых трех координационных сферах, отличные от тех, которые наблюдаются в кристалле.

Рихтер и Брайтлинг [23] из анализа кривых $i(s)$ и $s i(s)$ предположили существование в расплаве не жесткой цепочки атомов, а такой, которая возникает мгновенно в мельчайших областях снова и снова, чтобы в других исчезнуть. КЧ 12.

Мышьяк, Рихтер и Гоммель [163], используя $\text{Cu K}\alpha$ -, $\text{Mo K}\alpha$ - и отфильтрованное Ag -излучения, получили КРР от аморфного As. Независимо от излучения все кривые дают три диффузных кольца. У нагретых препаратов появляется четвертый максимум. Свежеосажденный As имеет структуру слоистых пакетов размером $\sim 15 \text{ \AA}$. Расстояние между слоями около $3,80 \text{ \AA}$, а у решетке $3,15 \text{ \AA}$. Данные из кривой интенсивности и ФРР представлены в табл. 31. Положения максимумов интенсивности характеризуются периодом d .

В пятидесятых годах аморфный As исследовался в ряде работ [163–166]. Данные из ФРР близки к приведенным выше.

Из КРР для аморфного As Рихтером [111] найдены r и КЧ, приведенные в табл. 32. Там же помещены данные для кристаллического As.

КЧ в первой сфере можно объяснить, если представить аморфный As состоящим из слоев, образованных цепями из тетраэдров, как в решетке. В аморфном As, однако, эти слои искажены.

Смит и др. [168] сопоставили структуру стеклообразной фазы As со структурой орторомбического кристалла. Хорошее описание стеклообразной фазы можно получить, используя квазикристаллическую модель с некоторым увеличением межслоевого расстояния и некоторым разупорядочением внутри слоя.

Фосфор и иод. ТП желтого Р 44,1 °С.

В 1938 г. жидкий желтый Р исследовался Томасом и Гингричем [67] методом Р при температурах 48 и 226 °С. Положения максимумов интен-

Таблица 31

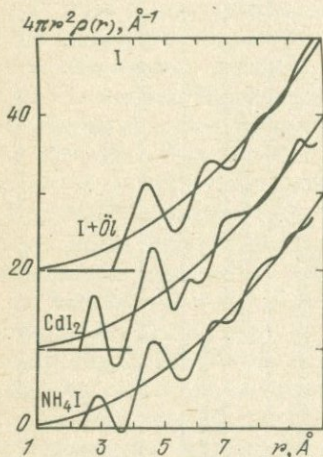
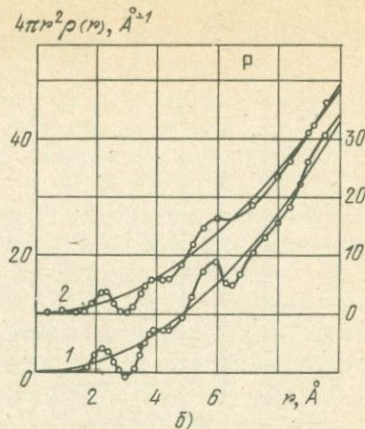
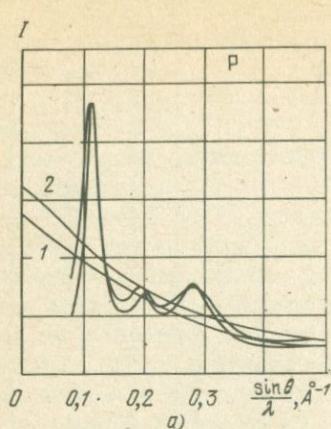
Значения d , r и N для аморфного мышьяка

$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{Å}$			$r, \text{Å}$			N			Литература
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
20	2,81	1,81	1,19	—	—	—	—	—	—	
230	2,90	1,76	1,17	2,50	3,20	3,85	2,8	1,3	9,4	163
250	2,99	1,81	1,21	2,51	3,21	3,78	2,7	1,1	9,6	
—	—	—	—	2,40	—	3,55	3,2	—	9,1	167a

Таблица 32

Сравнение расстояний для аморфного и кристаллического мышьяка [111]

	Координационные сферы					
	кристаллический			аморфный		
	I	II	III	I	II	III
Расстояния в тетраэдре	2,51	—	3,77	2,51	—	3,66
Расстояния между слоями	—	3,15	—	—	—	4,05
Координационные числа	3	3	6	3	—	6 + 3



Р и с. 18. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) в жидком желтом фосфоре при 48 (1) и 226 °С (2); правая шкала относится к кривой радиального распределения 2 [67].

Р и с. 19. Кривые радиального распределения атомов в жидком иоде [111].

сивности при 48 °С: $(\sin\theta)/\lambda = 0,111; 0,198; 0,28 \text{ \AA}^{-1}$. При 226 °С $(\sin\theta)/\lambda = 0,108; 0,194; 0,28 \text{ \AA}^{-1}$. Из КРР для обеих температур получены одни и те же значения максимумов: $r = 2,25; 3,9; 6,0 \text{ \AA}$; $N = 3$. Первый максимум дискретен (рис. 18), что указывает на существование в жидком желтом Р молекул P_4 . Второй и третий максимумы можно отнести к расстояниям между атомами из разных молекул. С повышением температуры максимумы становятся ниже.

Для красного и черного Р из КРР получено $r_1 = 2,28 \text{ \AA}$ и $N_1 = 3$. Кривые ФРР для них отличаются от ФРР для желтого Р.

Рихтер [111] методом Э получил КРР аморфного I (рис. 19); $r = 4,40 \text{ \AA}$, что равно удвоенному ионному радиусу $2,20 \text{ \AA}$. Автор предположил, что вследствие присутствия углерода при испарении одновременно I и масла аморфный осадок I получается в ионизированной форме. Строение аморфного иода подобно строению кристаллической решетки.

Аморфные пленки I получают также при медленном испарении [116] CdI_2 и NH_4I . В первом случае аморфная фаза сходна с кристаллической решеткой, во втором — рассеивающей единицей является молекула I_2 .

Сера. ТП ромбической S $112,8^\circ\text{C}$; $r_1 = 2,08 \text{ \AA}$; $N_1 = 2$.

Ранние исследования методом Р пластической S при комнатной температуре и жидкой при разных температурах не дали вполне согласных результатов [169–172, 68], относящихся к положению дифракционных максимумов на рентгенограммах. Однако окончательные выводы подтвердились в последующих работах: у пластической S первая концентрация атомов имеет место при $2,08 \text{ \AA}$ и число ближайших соседей равно 2. Сделан вывод о наличии восьмичленных колец в пластической S . У жидкой S положение первого максимума на КРР $r = 2,08 \text{ \AA}$, площадь под ним дает $\sim 1,7$ соседей для всех температур; на этом основании полагают, что жидкая S не является плотно упакованной жидкостью, как Na или Hg , которые имеют приблизительно восемь ближайших соседей. Число соседей $1,7$ заставляет предположить, что часть атомов (в среднем около 30%) имеет одного соседа, следовательно, кольца S_8 при плавлении разрываются и образуют цепи, в которых шесть атомов имеют по два соседа, а два — по одному. Такое положение устанавливается около 160°C .

Можно предположить, что выше 160°C молекула S имеет вид $S_{14}-S_{18}$ или больше. Вероятно, это происходит от соединения разорванных колец в неправильные цепи, которые перепутаны одна с другой так, что получается очень вязкая форма S выше 160°C .

К подобному же заключению пришли Томпсон и Гингрич [173], исследуя методом Р три состояния S : жидкое, пластическое и кристаллическое. Температура исследования была от 80°C — переохлажденная S — до 300°C ; аморфная или пластическая S изучалась при 4°C ; кристаллическая орторомбическая — в порошке при 23°C . Результаты представлены в табл. 33. Расширены пределы опыта: $(\sin\theta)/\lambda$ увеличено по сравнению с более ранними работами примерно в два раза. При больших значениях $(\sin\theta)/\lambda$ еще появляются осцилляции в кривой интенсивности. Эти кривые подтверждают результаты Принса [174], который нашел, что главный максимум интенсивности состоит из двух, положение которых не зависит от температуры, а интенсивность зависит сильно. Для первого максимума

Таблица 33

Значения N и r_2 для серы [173]

$T, ^\circ\text{C}$	N_1	$N_1 + \text{ано-мальная площадь}$	$r_2, \text{ \AA}$	N_2
80	2,16	1,98	3,46	4,1
120	2,22	1,95	3,43	4,2
165	2,20	1,99	3,40	3,3
200	2,14	1,98	3,35	3,2
240	2,17	1,97	3,36	3,1
300	1,97	2,01	3,34	3,1
Аморфная	1,96	2,02	—	—
4	2,20	2,02	3,40	3,7
23	1,96	2,02	—	—
Кристалл				

$(\sin\theta)/\lambda = 0,098$; для второго — $0,137 \text{ \AA}^{-1}$. Интенсивность первого с повышением температуры возрастает. Сравнение кривых интенсивности в методах Р и Н показывает, что согласие очень хорошее, только на нейтронограмме интенсивность максимумов несколько меньше, возможно, из-за малого значения $(\sin\theta)/\lambda$. Главный пик КРР дискретен, но сразу за ним имеется отрицательный участок атомной плотности.

В табл. 33 приведены данные работы [173] для S при разных температурах и в разных состояниях. $r_1 = 2,07 \text{ \AA}$. Площадь под главным максимумом вычислялась два раза — без учета и с учетом отрицательной аномальной площади. На КРР наибольшее влияние температуры заметно при 165°C . Видимо, это — доказательство некоторых изменений в молекуле. Предполагается образование цепей при разрыве колец, повышается вязкость.

Методом Н найдено [46, 45] $r_1 = 2,1 \text{ \AA}$, $N_1 = 2$. У кристалла $r = 2,12 \text{ \AA}$, $N = 2$. Ясно, что положение максимумов интенсивности при плавлении не меняется, также не меняются r и N . Можно предположить, что в жидкой S сохраняются группировки атомов с конфигурацией, существующей в твердой S.

Полтавцевым [175] проведено методом Р исследование жидкой S при температурах от 100 до 250°C . В табл. 34 даны результаты этой работы

Таблица 34
Значения r_1 и N_1 для серы [175]

$T, ^\circ\text{C}$	$r_1, \text{ \AA}$	N_1
100	2,20	2,4
170	2,15	2,4
250	2,08	2,6

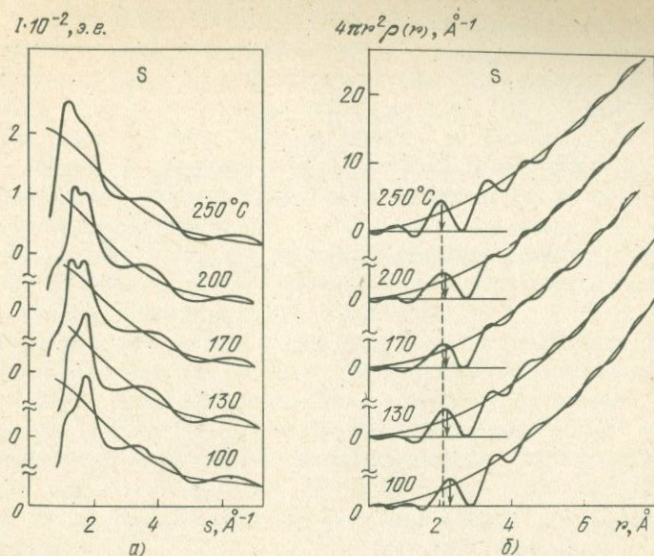
Как видно, с повышением температуры r_1 уменьшается, а N_1 проявляет тенденцию к увеличению, что расходится с данными Томпсона и Гингрича [173]. Кривые интенсивности на рис. 20 и КРР показывают изменение с температурой и сдвиг первого изолированного максимума КРР к малым значениям r с повышением температуры. Наибольшее изменение формы первого максимума имеет место при $170\text{--}200^\circ\text{C}$. Автор связывает это с наличием низкомолекулярных образований S_2 и S_3 в расплаве.

Селен. ТП 222°C .

Se исследовался преимущественно в аморфном состоянии методами Э и Р (табл. 35). Из этих данных можно сделать вывод о сходстве ближнего порядка у аморфного Se с кристаллическим.

Гриммингер и др. [178] получали аморфный Se при низких температурах и пришли к выводу, что слой Se строится из колец Se_6 .

Рихтер и Херре [179], исследуя аморфный и жидкий Se методом Р на препаратах различного приготовления, нашли, что при температуре жидкого воздуха образуются слоистые пакеты из колец Se_6 . Эта структура сохраняется и при нагревании слоев до комнатной температуры. В слоях, приготовленных при комнатной температуре, наоборот, существ-



Р и с. 20. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) в жидкой селене [175].

ует несколько фаз: 1) нормальная решетка Se; 2) расширенная решетка по работе [180]; 3) складчатые кольца Se_6 в постоянной связи друг с другом.

В расплавленном Se также представлена смесь этих фаз. Предполагается, что невозможность получения монокристаллов из расплава можно объяснить существованием одновременно трех фаз в аморфном и жидком состояниях Se.

Набитович [181, 182] исследовал аморфный Se методом Э и пришел к выводу о существовании у аморфного Se двух форм (табл. 36). Первая

Т а б л и ц а 35

Значения r и N для селена

Состояние	$r_1, \text{Å}$	N_1	$r_2, \text{Å}$	N_2
Кристалл	2,32	2	3,60	
Стеклообразный	2,37	2	3,67	8
Аморфный	2,32	2	3,69	2
"	—	—	3,80	—
Аморфный	2,32	—	3,69	—
Аморфный	2,35	2	—	—
Аморфный	2,33	2	3,7	—
Жидкий	—	—	3,46	—
"	—	—	3,80	—
Жидкий	2,36	2,3; 2	—	—

Таблица 35 (окончание)

Состояние	r_3 , Å	N_3	r_4 , Å	N_4	Метод	Литература
Кристалл	4,95		6,80			
Стеклообразный	4,72	8	5,8	12	P	159
Аморфный	(внутри цепи)					
"	4,75 (между цепями и слоями)				-	134
Аморфный	(угол связи 105°)					30
Аморфный	-	-	-	-	Э	136
Аморфный	4,6	-	5,8	-	P	176
Жидкий	-	-	-	-	-	177
"	-	-	-	-	-	
Жидкий	-	-	-	-	-	55

Таблица 36

Значения s , r и N для селена [181, 182]

T , °C	s , Å ⁻¹	r , Å	N
20	0,116	2,28	2,1
	0,149	3,70	8
	0,279	4,70	8
	0,472	5,60	12
	0,111	2,35; 2,46	2 и 2
40-50	0,135	3,70, 4,10	3 и 8
	0,259	4,90	2
	0,446	5,10	8
	-	2,38	2
60-70	0,148	3,85	10
	0,279	4,88	6
	0,435	5,88	16

существует при 20°C , вторая — при $60-70^\circ\text{C}$. Переход от первой ко второй происходит при постепенном разрыхлении колец Se_6 с одновременным образованием цепочечных молекул. Обе аморфные формы, а также промежуточные устойчивы при комнатной температуре. При постепенном переходе из первой формы во вторую наибольшая интенсивность некогерентного рассеяния имеет место при $30-40^\circ\text{C}$. На КРП появляются максимумы обеих аморфных форм и большая часть пиков с малыми КЧ. При повышении температуры число максимумов уменьшается и в конце концов преобладает вторая форма. Вряд ли можно объяснить присутствие малых максимумов наличием некоторого количества кристаллической фазы, как было предположено в работе [178].

Рихтер и Брайтлинг [30] анализировали кривые $4\pi r[\rho(r) - \rho_a]$ аморфного Se и нашли, что в них обозначается плоская зигзагообразная цепь с расстояниями, существующими в решетке.

Кривые интенсивности аморфного Se, полученные Хеннингером и др. [183] методами Р и Н, показали согласие функций $si(s)$. Из ФРП для обоих методов определены максимумы: 2,33; 3,7; 4,6; 5,8; 7,3 Å. Пики интенсивности заметно не затухают даже при $s = 13 \cdot \text{Å}^{-1}$. Это — результат наличия коротких и хорошо определенных r в аморфной пленке. Для объяснения функции интенсивности достаточно рассмотреть лишь два r между первыми и вторыми ближайшими соседями вдоль оси c гексагональной цепи кристаллического Se.

Заключение авторов [183]: спиральная цепная структура остается в аморфном состоянии с почти неизменной геометрией по отношению ко вторым соседям, но в беспорядочной ориентации.

Стеклообразный Se в методе Р готовится испарением на подложку из алюминия [184]. Чистый Se плавился и при 525°C закалялся в ледяной воде. Прогрев аморфного порошка в атмосфере He при 185°C давал гексагональный Se. Экспериментальные КРР сравнивались с КРР для кристаллических образцов. Из полученных результатов следует вывод: очевидно, структура стеклообразного Se на 95% состоит из восьмичленных колец и на 5% из тригональных структурных единиц или сильно деформированных цепочек.

Рихтер и Брайлинг [176] использовали различные способы приготовления аморфного Se и его расплава. Аморфный Se подобен кристаллической решетке. Он имеет три аморфных формы: I) винтовая цепь, как в решетке; II и III) — плоская цепь с элементарным треугольником решетки. Две последние формы различаются расстоянием между атомами по цепи. В испаренном аморфном Se при низких температурах находят Se (II), при комнатной — Se (III). КРР при температурах 270 и 425°C имеют по два выраженных максимума. При 270°C $r_1 = 2,32 \text{ Å}$, второй максимум раздвоен. Расстояния имеют значения 3,58 и 3,88 Å; первое соответствует расстоянию, присущему мельчайшей области кристалла размером около 7 Å; второе — кратчайшему расстоянию в цепи аморфного Se (III). При 425°C $r_1 = 2,30$, $r_2 = 3,67 \text{ Å}$. Эти расстояния представляют собой элементарную единицу рассеяния решетки Se; $N = 2$.

Вывод [176]: в расплавах Se представлены сильно искаженные зигзагообразные цепи.

О наличии винтовых цепей в жидком Se высказано мнение в работе [175], хотя не исключается возможность существования молекул Se_8 .

По Рихтеру и Херре [177] в расплавленном Se практически имеется такое же расположение атомов, как в стеклообразном. Только максимумы интенсивности в расплаве более широкие и плоские; кривая интенсивности быстро переходит в монотонно идущую кривую атомного фактора. В жидком Se плотной упаковки нет. В нем имеются расстояния 3,46 и 3,80 Å, которые можно связать с образованием слоев и пакетов.

Кру [55] также находит, что данные КРР для жидкого и аморфного Se согласуются; у жидкого связь между атомами, как у твердого, но не подтвердилось, что атомные цепи образуют кольца.

По мнению авторов работы [185], локальный порядок в аморфном Se не может быть описан микрокристаллической моделью, состоящей из колец или спиральных прямых цепей или тех и других вместе. Напротив, вращающаяся цепь, в которой допускаются все значения двугранного

угла в области $0-360^\circ$, дает интерференционную функцию $I(s)$, почти полностью соответствующую экспериментальной кривой рассеяния; на вычисленной ФРП появляются расстояния 5,7 и 7,2 Å, которые имеются в экспериментальной КРП, но отсутствуют в кристалле.

Противоречие между теорией и экспериментом выявляется в первом пике интерференционной функции: он слишком мал на вычисленной кривой $I(s)$. Возможно, это происходит от отсутствия взаимодействия межцепных пар в модели с одной цепью. В модели из семи цепей, идущих из семи произвольно расположенных по соседству друг с другом треугольников, где наименьшее допустимое расстояние между атомами из соседних цепей было принято, как в кристалле, все положения остаются допустимыми.

Сравнение функций $I(s)$ экспериментальной и моделей из одной цепи с 300 атомами и из 7 цепей с 350 атомами показало тенденцию роста первого пика, т.е. приближение к эксперименту.

Модели характеризуются совокупностью свободно вращающихся цепей. Цепи, вообще, не прямые и могут образовывать кольца различного диаметра.

Теллур. ТП 453°C ; решетка гексагональная; $r_1 = 2,835 \text{ \AA}$; $N_1 = 4$; $d = 6,235 \text{ г/см}^3$.

Таблица 37

Данные интенсивности и радиального распределения для теллура

$T, ^\circ\text{C}$	Состояние	$s, \text{ \AA}^{-1}$	$\rho_0, \text{ ат/см}^3$	$r_1, \text{ \AA}$	N_1
—	Аморфный	1,2–22,0	0,0280	2,79	1,7
465	Жидкий	—	—	2,9	2
610		—	—	2,97	3,16
575	Жидкий	0,1–9,25	—	2,96	—
675		0,1–9,25	—	3,07	5,40
1725		0,1–9,25	—	2,95	2,4
450	Жидкий	—	—	2,95	2,4
510		—	—	2,95	2,4

Таблица 37 (окончание)

$T, ^\circ\text{C}$	Состояние	$r_2, \text{ \AA}$	N_2	Метод	Литература
—	Аморфный	3,39	—	Э	187
465	Жидкий	—	—	Р	186
610		—	—	—	—
575	Жидкий	3,80– 3,83	3,75	—	—
675		—	—	Н	188
1725		—	1,13	—	—
450	Жидкий	—	—	Р	175
510		—	—	—	—

Условия образования при термическом испарении в вакууме кристаллических или аморфных тонких слоев Те ($200 \text{ \AA} - 3 \text{ мкм}$) связывают со скоростью испарения [186]. При малых скоростях слой кристаллический, при больших — аморфный. Авторы объясняют это тем, что при больших скоростях на подложке отлагаются комплексные группы атомов Те или атомов Те с молекулами остаточных газов.

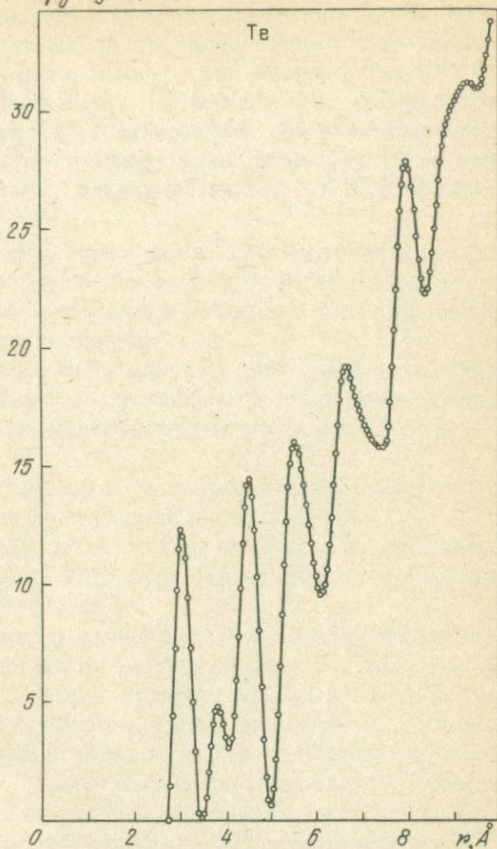
Ишикава [187] методом Э исследовал Те в виде аморфных пленок толщиной $100 - 150 \text{ \AA}$ на подложке из формвара-поливинила при температуре жидкого Не. Вакуум $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Дифракционная камера снабжена вращающимся сектором s^2 . В табл. 37 приведены результаты измерений. Производилась экстраполяция кривой экспериментальной интенсивности до $s = 0$. Очевидно, атомы образуют цепь; $r_2 = 3,39 \text{ \AA}$ — максимум сложный. Он разложен, но полученное расстояние меньше, чем связь между цепями $3,50 \text{ \AA}$. Поэтому $3,39 \text{ \AA}$ рассматривается как расстояние, среднее между атомами на концах цепи и внутренними атомами соседних цепей — мостиков. Среднее межцепное расстояние $r = 3,65 \text{ \AA}$.

В работе [186] делается вывод о наличии цепочек в жидком теллуре. Жидкий Те был исследован методом Н [188] при температурах от 575 до 1725°C (рис. 21). Определялась ФРП $W(r) = \rho(r)/\rho_0$. СФ $S(s)$ при $s \rightarrow 0$ может быть экстраполирован к $s = 0$ по уравнению $s_0 = k_B T \rho_0 \beta_T$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, β_T — коэффициент изотермической сжимаемости.

Анализ данных $W(r)$ показывает, что $r_1 = 2,96 \text{ \AA}$ (675°C) можно сопоставить с r_1 в твердом кристаллическом Те. Второй максимум $r_2 = 3,80 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию между атомами в разных цепях. Третий пик также близок к третьему расстоянию в кристалле. Замечательно, что размывтия пиков с температурой не наблюдается.

Авторы [188] рассматривают структуру жидкого Те в трех состояниях: 1) при низких температурах, 2) при средних и 3) при высоких.

$$4\pi\rho_0 r^2 g(r), \text{ \AA}^{-3}$$



Р и с. 21. Кривая радиального распределения в жидком теллуре [188].

В состоянии 1) цепи, существующие в кристалле, частично сохраняются, но, вероятно, они не долговечны. В состоянии 2) первый пик $W(r)$ мало изменяется с температурой, что подтверждает наличие ковалентных связей; второй и третий пики узки и изолированы; следовательно, можно предположить, что свободной трансляции или вращения относительно ближайшей цепи нет. В состоянии 3) второй пик почти исчезает. Каждый атом имеет 6 соседей, пики третий и четвертый при $4,52 \text{ \AA}$ — 8 соседей, далее, при $5,50 \text{ \AA}$ — 8 соседей и при $6,65 \text{ \AA}$ — 6 соседей.

ГЛАВА II

СОЕДИНЕНИЯ

В этой главе приводятся результаты работ, выполненных фурье-анализом для соединений, состоящих преимущественно из атомов двух сортов. Некоторые соединения исследовались в аморфном или стеклообразном состояниях, некоторые — в жидком виде.

Термины "аморфные" и "стеклообразные" со структурной и термодинамической точки зрения совершенно равноценны, хотя термин "стекла" в исторически сложившемся понимании применяется к аморфным телам высокой твердости.

При охлаждении полупроводниковых расплавов возможно их затвердевание без кристаллизации. В этом случае образуются стекла.

Аморфные же вещества получают по большей части в виде пленок при испарении и конденсации на подложку, находящуюся при комнатной температуре или при низкой (2–4 К).

GaSe. Методом Э исследовались аморфные пленки GaSe, приготовленные испарением соединения на целлюлоидную подложку в вакууме при комнатной температуре [189]. Ввиду близости атомных номеров Ga и Se ($Z_{Ga} = 31$, $Z_{Se} = 34$), это соединение рассматривалось как состоящее из атомов одного рода. При этом условии из КРП было получено $r_1 = 2,40$, $r_2 = 3,75$ Å, $N_1 = 6$, $N_2 = 12$. В кристаллической решетке [190] расстояние Se–Se равно 2,33 Å, а Ga–Ga — 2,48 Å, т.е. близки друг к другу. Среднее из них 2,405 Å совпадает с полученным из КРП для аморфного GaSe. В решетке $N_1 = 4$. Расстояние r_2 является периодом a гексагональной решетки GaSe. В решетке $N_2 = 6$. Кроме того, есть три расстояния 3,85 Å. Из этих данных следует, что соответствия в ближнем порядке у аморфной и кристаллической фаз GaSe в данной работе не обнаружено.

SiO₂. Рентгенограмма от стеклообразного кремнезема, полученная Уорреном [191], содержит одно диффузное кольцо, для которого период $d = 4,32$ Å; от стекла пирекс значение $d = 4,26$ Å. Для объяснения строения стекла принимается теория беспорядочной сетки с расстоянием Si–O, равным 1,55 Å, и приводятся расчетные данные для двух максимумов распределения атомов в первой и второй координационных сферах с радиусами 3,1 и 5,0 Å.

Позднее Уоррен [192] провел методическую работу, в которой даны формулы для нахождения радиального распределения атомов для элементов и более сложных веществ, таких, как SiO₂. При расчете использовались рентгенограммы. Эффективное число электронов для атома Si $K_{Si} = 16,0$, для кислорода $K_O = 7,0$. Из КРП $r_1 = 1,62$ Å — расстояние Si–O. Второй и третий пики не вполне разрешены, однако существование пика ~ 2,65 Å, несомненно, отражает расстояние O–O. Следующее расстояние 4,2 Å считается средним из двух: Si–O 4,0 Å и O–O 4,5 Å.

Максвелл и Мозли [193] применили метод Э для изучения тонких пленок кварцевого стекла. Пленки получались выдуванием и последующим травлением во фтористо-водородной кислоте. На электронограмме получены отражения при $(\sin \theta)/\lambda = 0,12$ (кольцо); 0,20 (ореол); 0,46 \AA^{-1} (сильный ореол). Авторы полагают, что эти результаты получены от аморфной пленки SiO_2 . Часто появлялись интерференционные пятна, характерные для кристалла, с периодами: $d = 4,2$ (сильное), 3,7 (сильное), 2,52 \AA (слабое). Происхождение их не установлено.

Изучая структуру окисленной пленки Si методом Э, Камогава [194] приготовлял препараты конденсацией пара на полированную поверхность каменной соли с последующим отделением пленки от соли. На электронограмме наблюдаются три диффузных кольца: $(\sin \theta)/\lambda = 0,12$ (сильное), 0,29 (слабое), 0,40 (среднее). Это аморфные пленки SiO_2 . Такие же результаты получены Павловым и Шитовой [195] из электронограмм от аморфных пленок SiO_2 , приготовленных различными методами. Найдено, что ближний порядок соответствует ближнему порядку в структуре β -квистобалита.

При нагревании пленки от 400 до 800 °С дифракционная картина меняется [194], максимумы становятся интенсивнее; дифракционное кольцо при $(\sin \theta)/\lambda = 0,13 \text{\AA}^{-1}$ становится резче; появляются слабые диффузные кольца при $(\sin \theta)/\lambda = 0,24$; 0,26; 0,34 \AA^{-1} только при 450 °С. Эти результаты совпадают с результатами работы Шишакова [196].

Метод Э был применен Шарлем [197] для определения толщины пленки на поверхности кварца. По различным данным считают, что на кварце присутствует коллоидная или аморфная пленка 1–5000 \AA толщиной. Высушенный при 130 °С кварц дает на электронограмме три ореола с периодами, равными 3,38; 2,46; 1,30 \AA . Путем стравливания плавиковой кислотой найдена толщина пленки от 83 до 103 \AA .

В нескольких работах (Симон [198], Болл и др. [199]) исследовалось влияние облучения кварца и стеклообразного кремнезема нейтронами. Методом Р Симон [198] установил, что при облучении быстрыми нейтронами кристаллический кварц необратимо переходит в аморфный, подобный стеклообразному. Стеклообразный кварц при облучении также переходит в аморфный. Обе аморфные фазы подобны, но не идентичны.

В более поздней работе [199] из рентгенограмм было найдено, что r_1 (Si–Si) слегка уменьшается, указывая на малое уменьшение среднего угла связи Si–O–Si. После облучения сильно возрастает малоугловое рассеяние. По-видимому, имеется прогрессирующее увеличение флуктуаций плотности: структура становится менее упорядоченной.

Стеклообразный SiO_2 изучался Хеннингером и др. [200] методами Р и Н. Функции распределения различаются относительными величинами амплитуд рассеяния двух типов атомов для каждой из форм излучения. Результаты объединены. Три максимума атомного распределения представляют: $r_1 = 1,6 \text{\AA}$ (Si–O), $r_2 = 2,6 \text{\AA}$ (O–O), $r_3 = 3,1$ –3,2 \AA (Si–Si). Следующие пики происходят от наложения расстояний от всех трех типов пар атомов. Структура совместима со структурой беспорядочной сетки, предложенной Захариасеном.

Моззи и Уоррен [201] методом Р с $\text{CuK}\alpha$ - и $\text{RhK}\alpha$ -излучениями и $s = 0$ –20 \AA^{-1} анализировали парные функции распределения атомов. Каж-

дый Si окружен четырьмя атомами O по тетраэдру; каждый атом O связан с двумя атомами Si. Расстояние $r_1 \sim 1,62 \text{ \AA}$ (Si—O), $r_2 \sim 2,65 \text{ \AA}$ (O—O), $r_3 = 3,12 \text{ \AA}$ (Si—Si). Угол α для Si—O—Si составляет 120° – 180° с максимумом при $\alpha = 144^\circ$. Это является важным отличием стеклообразной формы SiO₂ от кристаллической. Расстояние r_4 представляет собой вклад от Si—O_{II}; r_3 — от Si—Si_{II} и O—O_{II}. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом при полной разупорядоченности ориентаций вокруг связи Si—O.

Нартен [202], используя MoK α -излучение, изучал стеклообразный SiO₂ в пределах $s = 0,62$ – 16 \AA^{-1} . Стекло содержит тетраэдры SiO₄, соединенные по углам так, что анион является общим для двух тетраэдров. Упаковка очень похожа на имеющуюся в кристаллических модификациях. Количественные данные дифракции описываются моделью, основанной на структуре кварца. Плотность стеклообразного SiO₂ равна $2,204 \text{ г/см}^3$. В табл. 38 даны: число N_{ik} атомов сорта k вокруг первоначального атома сорта i ; среднее расстояние r_{ik} и смещение $(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$. В основу расчета была положена модель β -кварца; тримит и кристобалит не подходят, что противоречит выводам Павлова и Шитовой [195]. Модель [202]: структура β -кварца с 12% беспорядочных вакансий; элементарная ячейка: $a = 5,00$, $c = 5,49 \text{ \AA}$.

На основании данных дифракции от стеклообразного SiO₂ исследователи пытаются создать модели, которые удовлетворяли бы данным эксперимента. Так, Карц [203], используя рентгенограммы, рассмотрел различные структурные модели стекла SiO₂, состоящие из беспорядочно расположенных тетраэдров SiO₄ с локальным порядком. В лучшей модели SiO₄ тетраэдры связаны по типу кристобалита и тримита, что противоречит данным Нартена [202]. Главным образом встречаются не просто пяти-, шести- и семичленные кольца. Угол Si—O—Si $\sim 150^\circ$. Модель обуславливает появление малых осцилляций. Исследуется способ их удаления.

В работе Белла и Дина [204] доказывается справедливость модели беспорядочной сетки для стеклообразного кремнезема до r по крайней мере 68 \AA . Распределение углов не может быть единственным фактором, определяющим согласие между теоретическими и экспериментальными ФРП. По-видимому, важно распределение молекулярных петель.

Работы, проведенные с электронным микроскопом и дифракцией в нем от аморфных пленок SiO₂, дают основание авторам [205] сделать совершенно другие выводы. Обсуждаются контрастные изображения от аморфных пленок — темнопольные и интерференция электронов с

Таблица 38

Число N_{ik} атомов сорта k вокруг атома сорта i ; среднее расстояние r_{ik} ; смещение $(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}$ [202]

i	k	N_{ik}	$r_{ik}, \text{ \AA}$	$(\Delta r_{ik}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	Угол, град
Si	O	$3,5 \pm 0,3$	$1,616 \pm 0,003$	$0,042 \pm 0,005$	O—Si—O 109,5
O	O	$5,3 \pm 0,3$	$2,637 \pm 0,009$	$0,092 \pm 0,004$	Si—O—Si 147,0
Si	Si	$3,5 \pm 0,3$	$3,099 \pm 0,003$	$0,100 \pm 0,009$	

Таблица 39

Значения r и N для BeF_2 [206]

Расстояния и соседи Be			Расстояния и соседи F		
Атом	r , Å	N	Атом	r , Å	N
Be	0	1	F	0	1
F	1,60	4	Be	1,60	2
Be	3,20	4	F	2,62	6
F	4,00	12	Be	4,00	6
Be	5,20	12	F	$4,65 \pm 0,45$	9
F	$5,45 \pm 0,45$	18			

использованием наклона с точки зрения микрокристаллической модели и модели беспорядочной сетки для SiO_2 . Экспериментальные наблюдения в темном поле светлых пятен диаметром более 10 Å и полосы решетки на снимках микродифракции хорошо объясняются микрокристаллической моделью.

Итак, вопрос, какая модель лучше подходит для согласования экспериментальных и теоретических данных для стеклообразного SiO_2 , ждет дальнейших исследований.

BeF_2 . В раннем исследовании методом Р стеклообразного фторида бериллия BeF_2 Уорреном и Хиллем [206] была вычислена кривая рассеяния на основе представления о тетраэдрической беспорядочной сетке. Согласие с экспериментом удовлетворительное. В табл. 39 приведены параметры ближнего порядка r и N для BeF_2 .

В более поздней рентгеновской работе Бацановой и др. [207] из КРР стеклообразного BeF_2 было получено $r_1 = 1,43$ Å, соответствующее расстоянию Be—F с точностью $\pm 0,015$ Å; $N_1 = 4$. Ошибки в определении интенсивности $\sim 7\%$ приводят к ошибке определения площади под первым максимумом $\sim 5\%$. $r_2 \approx 2,54$ Å отвечает расстоянию Be—Be и F—F. В этой работе предложено расстояние Be—F, равное 1,60 Å.

Сравнение рентгенограмм стеклообразного BeF_2 и его кристаллических модификаций показывает, что положение максимумов на кривой интенсивности стекла в основном соответствует положению наиболее интенсивных линий на кривой рассеяния кристаллитоподобной модификации BeF_2 . На основе этого структурного сходства можно предположить, что в стекле не только сохраняется тетраэдрическое окружение Be атомами F, но что в ограниченной области существует определенный порядок в соединении тетраэдров BeF_4 друг с другом, близкий к характерному для кристаллитной модификации. Представление о размерах этой области с максимальной упорядоченностью может дать КРР.

Юрьев и Брусенцев [208] получили из рентгеновских данных КРР стеклообразного BeF_2 (рис. 22) и провели анализ ошибок, которые могут происходить: случайно, от теплового движения, от степени ионизации атомов, от обрыва ряда при малых и больших величинах $s = 2(\sin \theta)/\lambda$ в экспериментальной кривой интенсивности. Для лучшего использова-

ния кривых при малых и больших s применялись камеры с железным, медным и молибденовым излучениями. Первое выгодно при малых s , последнее — при больших. Пределы s были 0,1–2,2 \AA^{-1} .

На примере исследования BeF_2 показано влияние этих ошибок, из которых доминирующей является ошибка обрыва ряда.

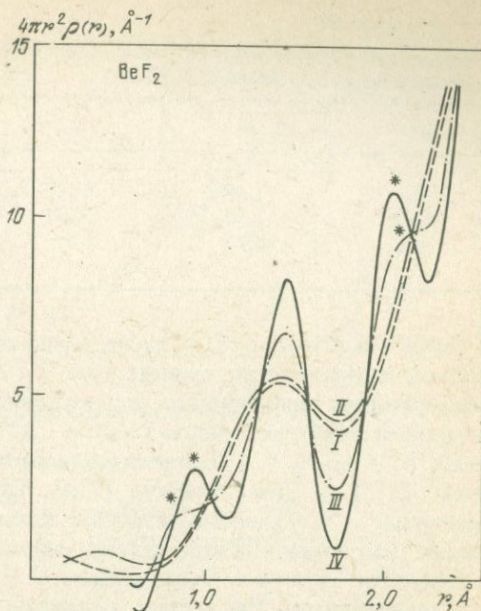
Al_2O_3 . Методом Э было исследовано соединение Al_2O_3 в аморфном состоянии [209]. Для нахождения r использован метод радиального распределения в упрощенном виде. В формулу Полинга и Броквея [210] автор ввел множитель s^2 для лучшего выявления максимумов и использовал точки минимумов на электронограмме

$$D(r) = \sum_n s^2 \frac{\sin s_n r}{s_n r}$$

В зависимости от способа приготовления препаратов на электронограммах получают: 1) одно диффузное кольцо, 2) два и 3) три кольца. Анализируя снимки, автор находит для случая 1) наличие кристаллической решетки алюминия и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В случае 2) результаты оказались неясными. В случае 3) обнаружен ряд расстояний, характерных для решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На основании этих данных была построена модель в виде треугольных бипирамид из ионов Al^{3+} и O^{2-} . Она является как бы зародышем кристаллической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

CCl_4 . В 1951 г. Данилов и Скрышевский [211] в работе по определению структуры молекул из рентгенограмм от жидкостей дали формулы интенсивности и ФРП. В качестве примера применения метода авторы взяли кривую интенсивности, полученную Эйзенштейном для жидкого CCl_4 , и рассчитали КАР. Такая кривая, рассчитанная самим Эйзенштейном, отличалась от кривой в работе Брэя и Гингрича [212]. Данилов и Скрышевский получили кривую, отличную от кривой Эйзенштейна, но сходную с кривой Брэя и Гингрича. На ней два первых максимума дискретны; $r_1 = 1,74 \text{ \AA}$ отвечает расстоянию C–C и $r_2 = 2,92 \text{ \AA}$ — расстоянию C–Cl. Эти результаты согласуются с данными, полученными для молекул газа. Следующие максимумы на КРР $r_3 = 3,9$ и $r_4 = 6,2 \text{ \AA}$ отражают расстояния между атомами из соседних молекул. Положение, форма и величина пиков дают основание считать молекулу в жидком CCl_4 тетраэдрической.



Р и с. 22. Кривые радиального распределения атомов в стеклообразном BeF_2 при $s_{\text{макс}} = 1,0$ (I); 1,2 (II); 1,8 (III); 2,2 \AA^{-1} (IV). Побочные максимумы, вызванные эффектом обрыва, отмечены звездочкой [208].

Таблица 40

Координационные числа N из функции молекулярного радиального распределения для жидкого CCl_4 [213]

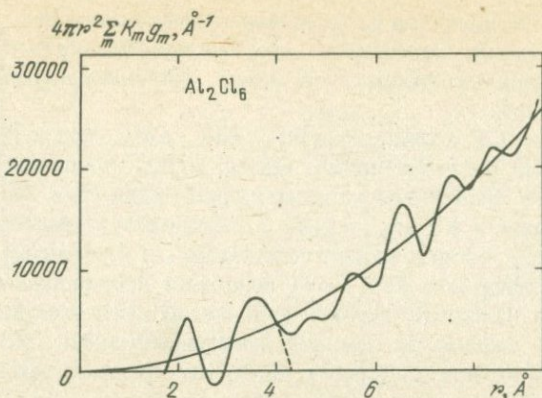
$T, ^\circ\text{C}$	N_1	N_2	$N_1 + N_2$	N_2/N_1
25	1,24	11,49	12,73	9,27
51,8	1,20	10,97	12,17	9,14
115	0,98	9,47	10,47	9,69

Грубель и Клейтон [213] исследовали жидкий CCl_4 методом Р в молибденовом излучении при температурах 25; 51,8; 115 $^\circ\text{C}$. $s_{\text{макс}} = 12,5 \text{ \AA}^{-1}$. Пики функции электронного распределения появляются при $r_1 = 1,81 \text{ \AA}$, что соответствует расстоянию С—Сl, и 2,92 \AA , соответствующее расстоянию Cl—Cl; $N_1 = 4$, $N_2 = 3$. Площади согласуются с полученными Брэм и Гингричем [212] и Эйзенштейном [214]. Отношение внутримолекулярных расстояний — в хорошем согласии с тетраэдрической координацией. Следующие максимумы соответствуют межмолекулярным взаимодействиям. Исследуются функции молекулярного радиального распределения при трех температурах. Пики явно выражены при $r_1 = 3,95$, $r_2 = 6,4$, $r_3 = 12,4 \text{ \AA}$ (широкий). КЧ N для них сведены в табл. 40. Внутримолекулярная координация нечувствительна к температуре в противоположность межмолекулярной.

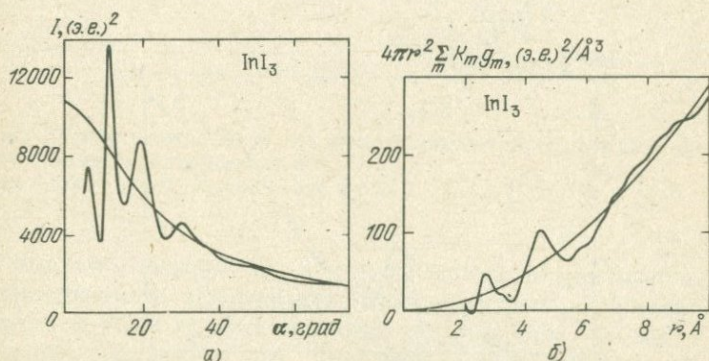
Два пика в молекулярной ФРП 3,95 и 6,4 \AA дают в сумме около 12 соседей. Такое КЧ имеет CCl_4 в твердом состоянии сразу после точки заморзания. Поэтому полагают, что эта сумма представляет общее число ближайших соседей в жидком состоянии, а вторые ближайшие соседи представлены максимумом при 12 \AA . Пик 3,95 \AA можно приписать расстоянию между центрами молекул при некоторой их ориентации (молекула сферически не симметрична), а пик при 6,4 \AA представляет приближение при беспорядочной ориентации. Вычислялась функция $\rho(r)/\rho_0$ относительно r/r_0 . Она показывает, что, за исключением пика при 3,95 \AA , жидкость, по-видимому, структурно подобна статистической жидкости из сферических атомов.

Захариасен предсказал, что наибольшую информацию для молекулярной координации можно получить из функции интенсивности при малых значениях s . Интенсивность при s , больших 5,7 \AA^{-1} , дает малый вклад в молекулярную ФРП.

Al_2Cl_6 . Жидкий хлорид алюминия интересен тем [215], что показывает аномалии во многих отношениях: у твердого хлорида алюминия точка плавления и молярный объем велики по сравнению с бромидом и иодидом, а у жидкого молярный объем примерно такой, как ожидалось, необычно большое увеличение плотности ($\sim 45\%$) при плавлении, электрическая проводимость при плавлении резко падает. Изменение установленной ионной структуры кристалла к ковалентной в жидкости объяснило бы эти аномалии. По некоторым данным можно предположить, что жидкость состоит из отдельных молекул Al_2Cl_6 . Исследование Харриса и др. [215] подтвердило это предположение. Для получения дифракционных



Р и с. 23. Кривая радиального распределения жидкого Al_2Cl_6 . [215].



Р и с. 24. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) в жидком InI_3 . [217].

картин от жидкости при высоких температурах использовалась рентгеновская вакуумная камера.

Эффективная рассеивающая способность атомов $K_{\text{Al}} = 12,3$; $K_{\text{Cl}} = 17,33$; $s = 0-8,72 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 23). Из ФРП $r = 2,20$; $3,60$; $4,74$; $5,57$; $6,52 \text{ \AA}$. Отношение первых двух расстояний $3,60 : 2,20 = 1,636$ близко к подобному отношению для правильного тетраэдра. Естественно предположить наличие в жидком хлориде алюминия тетраэдрической координации атомов Cl около атомов Al . Модель Пальмера и Эллиотта содержит молекулы Al_2Cl_6 , в которых шесть атомов Cl образуют два спаренных тетраэдра с общим ребром и с атомом Al в каждом тетраэдре. Расчет ФРП для такой модели и подсчет площадей для определения ближайших соседей в первой и второй координационных сферах приводит к $N_1 = 4,7$. Ввиду неточности определения площади по формуле

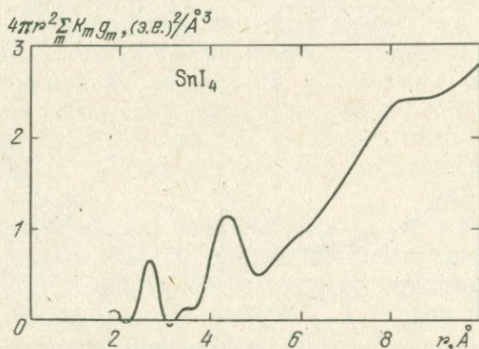
$$\int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \sum_m K_m \rho_n(r) dr,$$

где r_1 и r_2 — пределы первого максимума, авторы считают, что можно

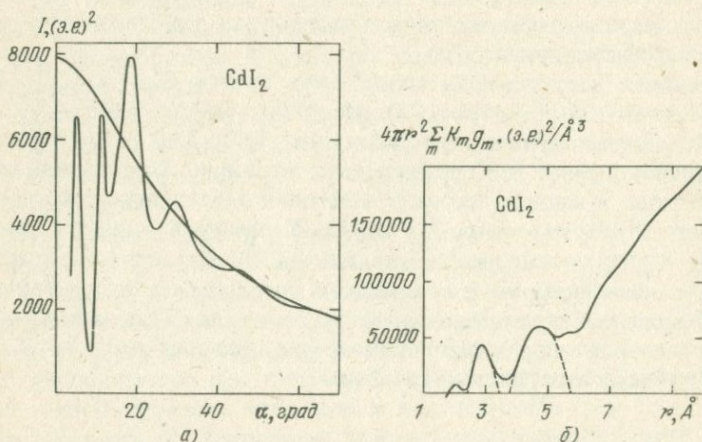
принять $N_1 = 4$. Площадь под вторым максимумом оказалась много больше расчетной. Разница отнесена за счет межмолекулярного рассеяния, которое вызывается интерференцией между соприкасающимися атомами из соседних молекул.

Иодиды In, Sn, Cd и трииодиды InI_3 , SnI_4 , CdI_2 . Вуд и Риттер [216] методом Р изучали расплавы иодида индия, иодида олова [217] и иодистого кадмия [218]. Из КРР для жидкого иодида индия (рис. 24) при 210°C найдены расстояния и КЧ: $r_1 = 2,70 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию In-I; $N_1 = 4,7$; $r_2 = 4,52 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию I-I. Отношение расстояний двух первых максимумов КРР 1,674 позволяет предположить существование тетраэдров. Площадь, вычисленная под вторым максимумом, оказалась на много меньше полученной экспериментально. Это объяснено взаимодействием атомов из разных молекул. Предполагается существование в расплаве мономерных и димерных молекул.

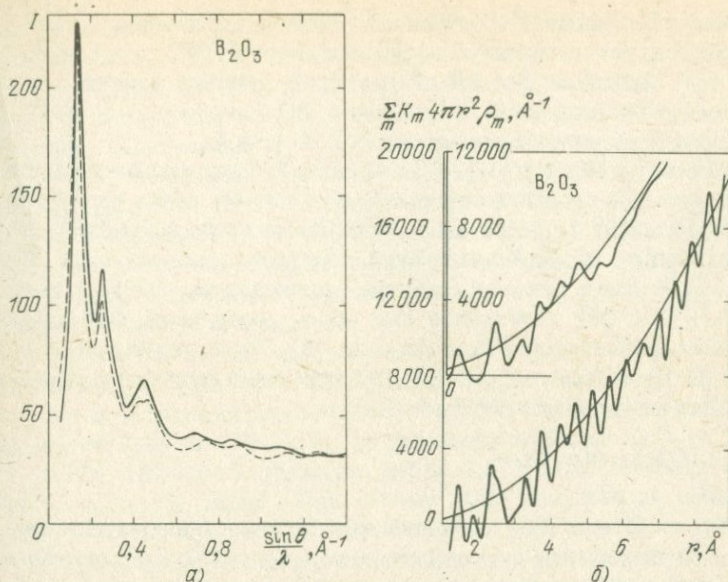
В иодиде олова SnI_4 найдены тетраэдрические молекулы. Из КРР (рис. 25) расстояния Sn-I $2,66 \text{ \AA}$; I-I $4,35 \text{ \AA}$. Далее порядка нет.



Р и с. 25. Кривая радиального распределения атомов в жидком SnI_4 [217].



Р и с. 26. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) в жидком CdI_2 [218].



Р и с. 27. Кривые интенсивности (а) стеклообразного B_2O_3 для двух препаратов и кривые радиального распределения (б): верхняя — при $s = 11,9$; нижняя — при $s = 17,3 \text{ \AA}^{-1}$ [219].

Для иодистого кадмия CdI_2 в жидком состоянии принимается сохранение тетраэдрической координации. Квазикристаллическое расположение нарушается малыми частями линейных молекул CdI_2 , подобных найденным в парах. Угол $I-Cd-I$ 110° . Плотность жидкого CdI_2 равна $4,2 \text{ г/см}^3$, плотность твердого — $5,71 \text{ г/см}^3$. Из КРП (рис. 26) расстояние $Cd-I$ $2,90 \text{ \AA}$, $I-I$ $4,75 \text{ \AA}$.

Кристаллические триоидиды As , Sb и Bi построены из двойных слоев I , между которыми размещаются атомы As , Sb и Bi [175]. При плавлении двойные слои разрушаются. Структурными элементами становятся у триоидидов As и Sb молекулы AsI_3 и SbI_3 с КЧ 3 и 1, имеющие, по-видимому, форму тригональных пирамид с основанием из трех атомов I , ковалентно связанных с атомами As или Sb в вершине.

B_2O_3 . Кривые интенсивности и КРП, вычисленные на основе рентгенограмм от тонких слоев стеклообразного B_2O_3 [219] (рис. 27), показывают много хорошо выраженных максимумов до $\sim 10 \text{ \AA}$. Из КРП $r_1 = 1,45$, $r_2 = 2,39 \text{ \AA}$. Между этими максимумами наблюдается малый пик $1,85 \text{ \AA}$. Плотность стеклообразного B_2O_3 равна $2,13 \text{ г/см}^3$, плотность кристаллического — $2,56 \text{ г/см}^3$.

Образование и существование аморфной фазы обеспечивается присутствием посторонних атомов (показано у Ge , Sn , As , Sb , I) и характеризуется наличием большего расстояния между цепями или слоями, чем в кристаллической решетке.

Херре и Рихтер [220] использовали $CuK\alpha$ - и $MoK\alpha$ -излучения для исследования B_2O_3 при температурах 20 , 450 и $600^\circ C$. В зависимости от условий приготовления препаратов в стеклообразном B_2O_3 имеет место более

или менее упорядоченное образование одинарных и двойных слоев. В рас­п­ла­ве присутствуют искаженные одинарные слои. Из ФРП $r_1 = 1,38 \text{ \AA}$; $1,8 \text{ \AA}$ — малый пик; $2,40 \text{ \AA}$ и др., КЧ не дается. В качестве единицы рассеяния принимают равносторонний треугольник VO_3 со стороной $\text{O—O } 2,40 \text{ \AA}$ и расстоянием до центрального атома $\text{V—O } 1,38 \text{ \AA}$.

Мильбергом и Меллером [221] методом Р были исследованы стекла В с 25 молярными процентами воды $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, чтобы установить, как влияет содержание воды на параметры ближнего порядка V_2O_3 . Использовались $\text{CuK}\alpha$ - и $\text{MoK}\alpha$ -излучения. Кривые интенсивности V_2O_3 и $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ очень схожи; из них вычислялись ФРП атомов для $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ и ФРП электронов для обоих соединений. ФРП атомов находилась из уравнения (5) Уоррена и др. [3]. Эффективное число электронов V и O $K_{\text{V}} = 4,94$; $K_{\text{O}} = 8,04$. Электронные функции распределения оценивались из уравнения Финбака [222]

$$\sigma(r) = \int_0^{\infty} f(s) \sin(rs) ds.$$

Здесь $f(s) = f_e^2 i(s)$; f_e — средний фактор рассеяния на электрон. Так как в этом выражении отсутствует член с ρ_0 , $\sigma(r)$ дает отклонение от средней функции электронного распределения; однако $\sigma(r)$ менее чувствительно к ошибке обрыва ряда, чем ФРП атомов при больших $(\sin \theta)/\lambda$. Вводился фактор затухания $\exp(-0,0125 s^2)$.

Из ФРП атомов для $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ $r_1 = 1,38 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию V—O в стеклообразном V_2O_3 . $N_1 = 2,9 \sim 3$ атома; $r_2 = 2,4 \text{ \AA}$ отвечает расстоянию O—O в равностороннем треугольнике с атомом V в центре.

Приведенные результаты дают основание предположить, что структурная единица в стеклообразном $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ является таким же треугольником, как и у стеклообразного V_2O_3 .

В электронной ФРП первые два пика точно совпадают с пиками ФРП атомов. Это еще раз подтверждает, что структурная единица — треугольник VO_3 . Третий пик электронной ФРП у V_2O_3 $r = 4,55 \text{ \AA}$. Если пред­став­ить правильную двумерную сетку из треугольников VO_3 с углом V—O—V , равным 180° , и провести в этой сетке две окружности радиусом $4,55 \text{ \AA}$ с центрами в атомах V и O , можно увидеть, что вблизи этих окружностей находится много атомов, так что можно ожидать появления большого пика в этой области ФРП. У $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ третий пик электронной ФРП $r = 4,8 \text{ \AA}$ показывает, что сетка у него свободнее, чем у V_2O_3 , хотя и состоит из тех же структурных единиц. Более свободную сетку стекла можно ожидать при смещении атомов O , которые образуют несвязанные гидроксильные группы или водородные связи. Исследованием инфракрасных спектров было показано, что водородные связи действительно существуют.

Была построена другая двумерная сетка с углом V—O—V , равным 120° . Но на первом максимуме ФРП это не может отразиться. Возможность, что малая часть атомов V окружена четырьмя атомами O , полностью не исключена.

Бехерер и др. [223] методом Р изучали аморфный V_2O_3 с добавками 4, 16 и 26 молярных процентов Na_2O . Кривые интенсивности получены при $s_{\text{макс}} = 8,2$; $10,22$; $\sim 16 \text{ \AA}^{-1}$. КРП приведены при $s = 8,2 \text{ \AA}^{-1}$. При

больших s вносятся большие ошибки в КРР. КРР показывает изменение КЧ с 3 до 4 в зависимости от добавки Na_2O .

Моззи и Уоррен [224] и [201], исследуя стеклообразный V_2O_5 методом Р с излучением $\text{RhK}\alpha$ и $s_{\text{макс}} = 20 \text{ \AA}^{-1}$, пришли к заключению о существовании тригональных групп VO_3 с расстояниями $\text{V}-\text{O}$ 1,37 и $\text{O}-\text{O}$ $1,37\sqrt{3} = 2,37 \text{ \AA}$. Модель беспорядочной сетки не подходит. Предполагается существование более крупных групп V_3O_6 — борокислородные кольца. В них угол $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ $\alpha = 130^\circ$. Внутри колец $\alpha = 120^\circ$. Стеклообразный V_2O_5 и его кристаллические формы имеют разные структурные единицы. Две борокислородные группы связаны через атом О. Плоскости колец ориентированы беспорядочно.

TeO_2 . Из двуокиси теллура удается приготовить стекло только при добавлении LiO_2 к расплаву [225]. Без LiO_2 расплав быстро кристаллизуется. Стекло исследовалось методом Р [225]. Состав стекла: 0,909 мольных частей TeO_2 и 0,091 LiO_2 ; в весовых процентах: TeO_2 — 98,15%; LiO_2 — 1,84%. Плотность препарата равна $4,679 \text{ г/см}^3$, средняя атомная плотность $\rho_0 = 1,2 \text{ эл/}\text{\AA}^3$. При расчете КРР учитывалось присутствие LiO_2 , так же как и при расчете когерентного и некогерентного рассеяния.

На КРР выявлены два хорошо разделенных пика при $r_1 = 1,95$ и $2,75 \text{ \AA}$. Имеются также хорошо разделенные пики при 3,63 и 4,38 \AA . Из величины площади под первым пиком число ближайших соседей 4,3. Из второго максимума найдено 1,9. Отсюда делается вывод о сохранении в стекле основной координационной схемы кристалла, в которой четыре ближайших О находятся от атома Те на расстоянии 1,95, а два других — на расстоянии 2,75 \AA .

Сходство с кристаллом дает основание предположить, что стекло имеет октаэдрическую координацию. В стекле могут быть области кристаллического порядка, но они должны быть очень малы. Для изучения стекол в системе $\text{TeO}_2-\text{LiO}_2$ метод Р не подходит из-за большого различия атомных факторов рассеяния Те и О. Метод Н имеет преимущество: амплитуды когерентного нейтронного рассеяния для ядер Те и О ($0,543 \cdot 10^{-12}$ и $0,575 \cdot 10^{-12} \text{ см}$) почти равны; второе преимущество — независимость от угла рассеяния [304].

Из непосредственно измеренного спектра дифракции получают после преобразования Фурье функцию $r G(r)$ для двух препаратов. Они идентичны до 6 \AA . Вообще, можно извлечь некоторую информацию из кривых для расстояний больше 12 \AA . Но вследствие этой малой информации существует опасность ненадежной интерпретации. Поэтому в настоящей работе используются данные до $r = 7 \text{ \AA}$. Максимумы ФРР: $r = 2,00$ и $2,90 \text{ \AA}$. При сравнении с кристаллами обнаруживается согласие до $r = 3,5 \text{ \AA}$. Следующий максимум в стеклах при 3,95 \AA диффузный. В нем отражены расстояния $\text{Te}-\text{Te}$ и $\text{Te}-\text{O}$. Это явное различие между кристаллическими и аморфными препаратами является существенно новой чертой, которая принимается во внимание при попытке создать структурную модель теллуридных стекол. Далее есть хорошо выявленный пик при 4,75 \AA , а дальше ФРР приближается к параболе и за $r = 6 \text{ \AA}$ вклад в структурное определение сильно уменьшается. Из площади под первым пиком КЧ = 3,8. При условии, что КЧ Те 4, имеем два атома Те вокруг каждого атома О. Четверная координация Те характерна для двух полиморфных модификаций

TeO₂. Но в кристаллических теллуридах Те оказывается предпочтительно в тетравалентном состоянии, в котором он может иметь различную координацию по отношению к О.

Два предельных случая: 1) при тройной координации образуется тригональная пирамида с расстоянием Те—О ≈ 1,95 Å и углом О—Те—О ≈ 95°; 2) четверная координация; тригональная дипирамида образуется с одним незанятым экваториальным положением. Среднее значение расстояния Те—О = 2,0 Å.

При такой координационной схеме имеется "открытая" структура вокруг атома Те, которая лучше выявляется в полиэдре TeO₃. Удлинение связи Те—О, так же как деформация полиэдра, может привести к уменьшению среднего КЧ. Возможно, что разрыв связей реализуется не буквально, а в смысле растяжения до некоторого значения одной из двух связей Те—О_{акс} в единицах TeO₄. Из положения первого пика найдено, что это растяжение может быть больше 2,25 Å. При большом удлинении КЧ будет 3 или, точнее, 3 + 1. Этот факт находится в согласии с некоторыми критериями стеклообразного состояния, по которому КЧ стеклообразователя должно быть 3 или 4.

Далее выясняется, какой основной полиэдр строит стеклообразную сетку. Соответствие между расстояниями Те—О в стекле и в кристалле α = TeO₂ позволяет предположить, что основным координационным полиэдром является тригональная дипирамида TeO₄, которая остается относительно неизменной при стеклообразовании. Из значений расстояний О—О и Те—О в ФРП доказывається, что в стеклах имеются связи Те—_{акс}О_{экр}—Те с относительно малым изменением угла связи. Можно полагать, что это условие необходимо для стеклообразования Те. Из анализа ФРП установлено, что расстояния О—О остаются относительно неизменными. Следовательно, можно заключить, что связи вершина—вершина и экваториально-осевая связь в стекле сохраняются. Могут быть минимальные изменения угла Те—_{акс}О_{экр}—Те. Но это вряд ли достаточно для стеклообразования. Поэтому вводится модификатор, который стимулирует образование теллуридных стекол. При введении модификатора в стекле могут возникнуть дефекты.

Теллуридное стекло можно описать как пространственную структуру, обладающую ближним порядком, построенную из полиэдров TeO₄, в которых атомы Те окружены преимущественно четырьмя атомами О. Каждый атом О связан с двумя атомами Те, выполняющими аксиально-экваториальную связь, при которой связи легко деформируются. Угол связи уменьшается в пределах 5–10°. Общее расположение связей такое, которое соответствует деформированному скелету α-TeO₂.

NaPO₃. Структуру стекла метафосфата натрия NaPO₃ изучал методом Р Брэди [226]; $s_{\text{макс}} = 7,5 \text{ \AA}^{-1}$. Из ФРП $r_1 = 1,55 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию Р—О, $r_2 = 2,48$, $r_3 = 3,7$, $r_4 = 4,7 \text{ \AA}$. КЧ $O_{N_O} = 4,2$. Эффективное число электронов $Na^+ - 11,0$; $O^- - 7,2$; Р — 16,5. Из отношения двух первых расстояний можно заключить, что элементарная единица рассеяния — тетраэдр. Структура состоит из длинных цепей тетраэдров PO₄, связанных с другими цепями связями О—Na—О.

Sb₂S₃. Аморфная сернистая сурьма исследовалась методом Э в работах [227, 228]. В первой работе препараты готовились возгонкой в ва-

кууме на целлулоидную подложку; $s_{\text{макс}} = 8,0 \text{ \AA}^{-1}$. Эффективная рассеивающая способность атомов S и Sb $K_S = 1$, $K_{\text{Sb}} = 2,43$. Из KPP $r_1 = 2,33 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию Sb—S, $r_2 = 3,42$; $r_3 = 4,0 \text{ \AA}$. Площадь под первым максимумом KPP равна 55,3. Число атомов S, окружающих атом Sb, определяется из следующего соотношения:

$$55,3 = 2 \cdot 2,43 \cdot 1 \cdot m_{\text{Sb,S}} \cdot 2, \quad m_{\text{Sb,S}} = 5,7.$$

Подобным же образом находят $m_{\text{S,Sb}} = 3,8$, т.е. каждый атом Sb имеет ближайшими соседями приблизительно шесть атомов S, а каждый атом S окружен приблизительно четырьмя атомами Sb. Дальнейший анализ KPP приводит к заключению, что атомы в аморфной сернистой сурьме стремятся к плотной упаковке, которая, естественно, является разрыхленной.

Решетниковым [228] препараты Sb_2S_3 готовились испарением в атмосфере N под давлением 0,1–0,2 мм рт. ст.; $s_{\text{макс}} = 6,0$. Из KPP $r_1 = 2,6$, $r_2 = 4,0 \text{ \AA}$; $N_S = 5,9$, $N_{\text{Sb}} = 3,95$.

В кристаллическом антимоните Sb_2S_3 каждый из двух атомов Sb окружен тремя атомами S. Ближайшие четыре расстояния равны 2,33–2,67 \AA . Если добавить три дальнейших расстояния 2,84–3,16 \AA , получим семерную координацию.

Результаты работ [227] и [228] различны. Положения максимумов кривой интенсивности не совпадают. KPP также отличны. Вероятно, это следствие разных условий приготовления препаратов. В одном случае возгонка производилась в вакууме, в другом — в атмосфере N под давлением. Введение атомов N могло привести к увеличению расстояния Sb—S. Решетников [228] приходит к выводу: наряду со стремлением атомов в аморфной сернистой сурьме расположиться в виде плотной упаковки они также стремятся расположиться, как в кристаллической решетке.

GaAs. Электронографическое исследование GaAs [229] в аморфном виде проводилось при $s_{\text{макс}} = 8,8 \text{ \AA}^{-1}$. Из KPP получено $r_1 = 2,53$, $r_2 = 4,25 \text{ \AA}$. Атомные номера Ga и As близки: $Z_{\text{Ga}} = 31$, $Z_{\text{As}} = 33$. Эффективные рассеивающие способности атомов также близки: $K_{\text{Ga}} = 1$, $K_{\text{As}} = 1,049$. Различить эти два элемента вряд ли возможно.

Проводится сравнение данных для аморфного GaAs с данными для кристаллического. Последний имеет структуру типа ZnS с КЧ 4 и 12 в первой и второй координационных сферах. Допустим, что у аморфного GaAs первый максимум ФПР отвечает расстоянию Ga—As. Расчет числа ближайших соседей дает $N_1 = 4,18 \sim 4$. Во второй координационной сфере, отражающей расстояния Ga—Ga и As—As, расчет дает $N_2 = 10$. Значение $N_1 \sim 4$ позволяет предположить тетраэдрическую координацию. Сторона идеального тетраэдра при центральном расстоянии $r_1 = 2,53 \text{ \AA}$ была бы равна $r_1 \cdot 4\sqrt{6} = 4,13 \text{ \AA}$. Из эксперимента получено 4,25 \AA — естественное для аморфной системы увеличение.

Вывод: атомы аморфного GaAs сохраняют конфигурацию, присущую им в кристаллической решетке, а уменьшение N_2 объясняется разупорядоченностью аморфной фазы.

As_2S_3 . В табл. 41 представлены результаты исследования методом Э аморфного As_2S_3 [229] при $s_{\text{макс}} = 8,8 \text{ \AA}^{-1}$; $r_1 = 2,20 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию As—S.

Таблица 41

Значения r и N из КРР и плотности d для As_2S_3

Состояние	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	$N_{S, As}$
Кристалл	2,15	2,34	—	2
Аморфный	2,20	—	3,62	2
”	2,36	3,10	3,62	—
Стеклообразный	2,25—	—	—	2
	2,30			
Жидкий	2,30	—	—	2,5
420 °С				
Аморфный *)	2,25	—	—	2,1

Таблица 41 (окончание)

Состояние	$N_{As, S}$	$d, \text{г/см}^3$		Литература
		кристаллический	аморфный	
Кристалл	3	—	—	
Аморфный	3	—	—	229
”	3	3,49	3,163	230
Стеклообразный	3	—	—	78
Жидкий	3,8	—	—	
420 °С				175
Аморфный *)	3,1	—	—	

*) Препарат получен лазерным распылением

В моноклинной кристаллической решетке As_2S_3 $r_1 = 2,15 \text{ Å}$ и КЧ 3 и 2; это позволяет говорить о сходстве ближнего порядка в аморфном и кристаллическом соединениях As_2S_3 . В исследовании [229] не приняты во внимание два побочных максимума на левой ветви первого и на левой же ветви второго максимума КРР. Между тем, если первый побочный максимум не реален, поскольку он появился приблизительно при $r = 1,6 \text{ Å}$, что не может соответствовать ни одному межатомному расстоянию, то второй из упомянутых побочных максимумов при $r \approx 3,10 \text{ Å}$ был отмечен в работе Янга и Теджа [230]. Ими было проведено методом Э исследование трисульфида мышьяка на пленках, испаренных при 300 К; $(\sin \theta)/\lambda = 0,05-1,0 \text{ Å}^{-1}$. Дальнейшие максимумы: $r_4 = 4,36 \pm 0,05$, $r_5 = 5,28 \pm 0,05 \text{ Å}$.

Сравнение расстояний из ФРП с расстояниями в решетке приводит авторов [230] к выводу о нарушенной элементарной ячейке в испаренных пленках. У аморфного As_2S_3 r_1 отвечает расстоянию As—S и $r_2 = 3,10 \text{ Å}$ —

расстоянию As—As из соседних цепей. У кристалла это расстояние равно 3,24 Å. По мнению авторов, из этого следует, что в аморфном As_2S_3 цепи удлинены, но упакованы плотнее. Строение аморфных пленок слоистое, причем расстояние между слоями больше, чем в решетке, — 5,28 вместо 4,785 Å. В кристалле период $c = 4,22$, а в аморфных пленках — 4,37 Å.

При сравнении двух работ, [230] и [229], можно отметить в них общее — в значении КЧ серы — и различие: в работе [230] отсутствует максимум, который в работе [229] отвечает расстоянию As—S 2,20 Å, и авторам [230] пришлось отождествить его с расстоянием 2,36 Å. Вопрос неясен и требует дальнейшей доработки.

Расплав As_2S_3 исследовался Полтавцевым [175] при 420 °С. Результаты даны в табл. 41. Сравнение с кристаллом показывает, что в расплаве изменяется способ соединения цепей. Наиболее вероятно соединение атомных цепей в восьмичленные кольца с образованием атомных полос, разделенных полостями. Повышение содержания S приводит к квазиэвтектической структуре расплава с группировками атомов S и As_2S_3 .

Петц и др. [231] методом Р исследовали синтетические стекла: $PbS \cdot 5As_2S_3$ и $2PbS \cdot 5As_2S_3$ и природное стекло $5PbS \cdot 3As_2S_3$. Установлено, что во всех трех соединениях атом As имеет ближайшими соседями три атома S. Природное соединение имеет сходство с кристаллом PbS . Атомы Pb размещаются в октаэдрических полостях среди плотно упакованных атомов S. В природном стекле увеличение отношения S к As объясняется тем, что каждый атом As имеет четырех соседей S. Расстояние Pb—S 3,1 Å; As—S 2,3 Å. Подчеркивается сходство между стеклами As_2S_3 и As_2O_3 .

Соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$. Исследование аморфных соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ было проведено методом Э во Львовском политехническом институте [232–238]. Образцы готовились испарением сплавов в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. на целлулоидную подложку при разных температурах; $s_{\max} = 7,0–8,2 \text{ Å}^{-1}$. На рис. 28–35 приведены кривые интенсивности и радиального распределения для этих соединений. В табл. 42 содержатся результаты, полученные из КРР для As_2Se_3 и As_2Te_3 .

В табл. 43 сведены данные из кривых рассеяния и КРР для соединений Ga_2Se_3 , In_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 .

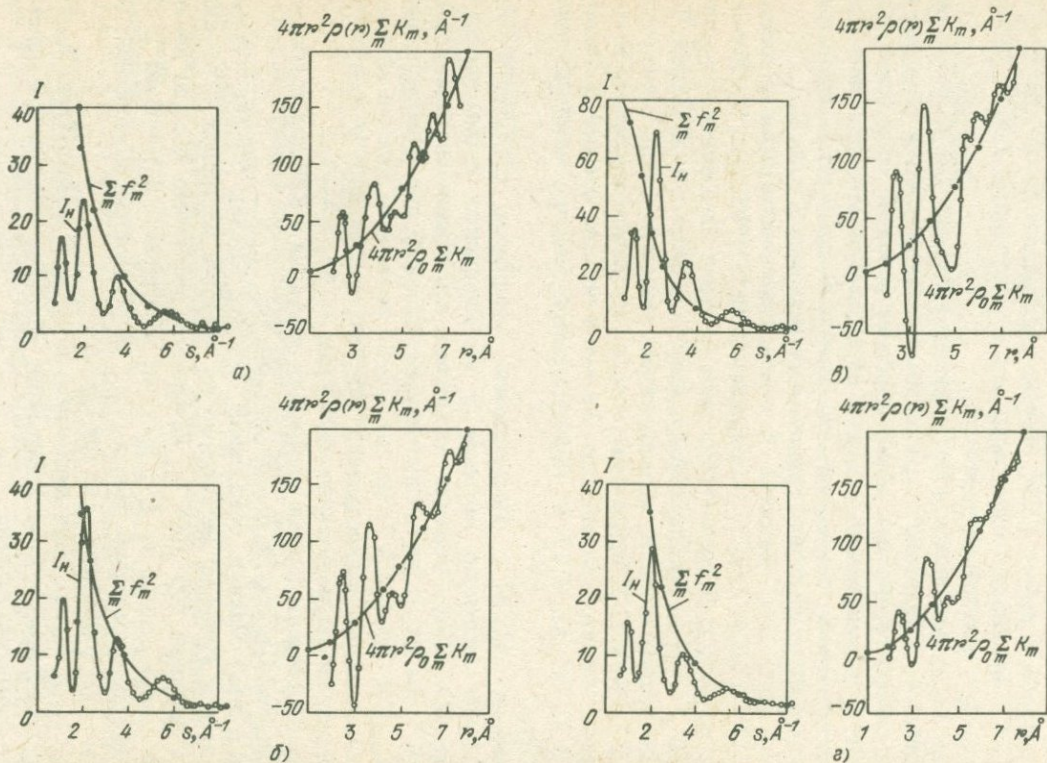
Вы в о д ы. Пленки соединений As_2Se_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 всегда аморфны независимо от скорости испарения и толщины осадка в пределах 500–1000 Å. Результаты достаточно хорошо воспроизводимы, если судить по КЧ, которые изменялись в пределах 2–3%.

Отмечена температурная зависимость исследованных соединений. Авторы [232–238] разбивают их на три группы.

1. Ga_2Se_3 и In_2Se_3 . При комнатной и средних температурах аморфная структура близка к кристаллической; вблизи от температуры кристаллизации — сильно разрыхлена.

2. Ga_2Te_3 и In_2Te_3 . При комнатной и средних температурах аморфная структура сильно разрыхлена; вблизи от температуры кристаллизации — близка к кристаллической структуре.

3. As_2Se_3 , As_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 . При всех исследованных температурах аморфная структура существенно отличается от кристаллической.



Р и с. 28. Кривые интенсивности I_H и радиального распределения — а, б, в, г аморфного As_2Se_3 при температурах $-10, 70, 160$ и $180^\circ C$ соответственно [232–238].

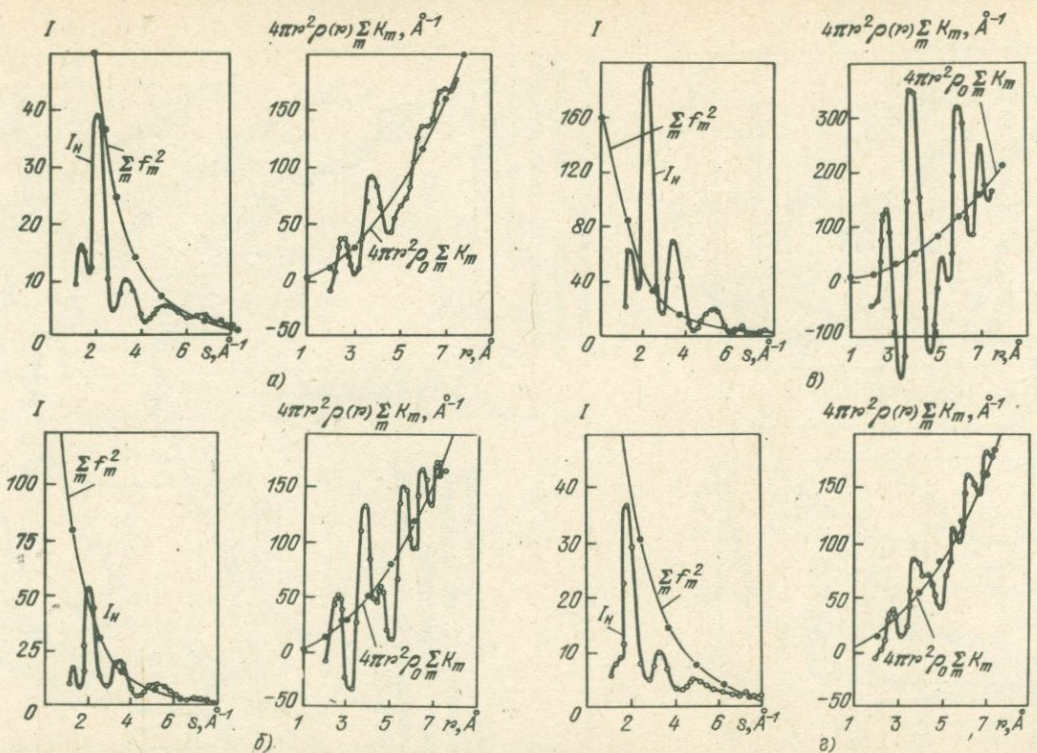
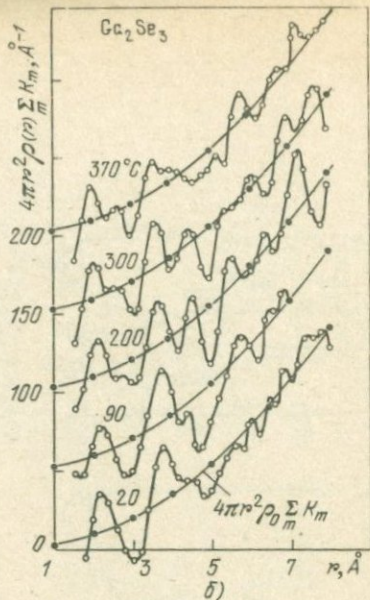
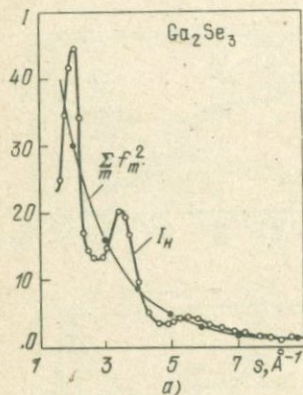
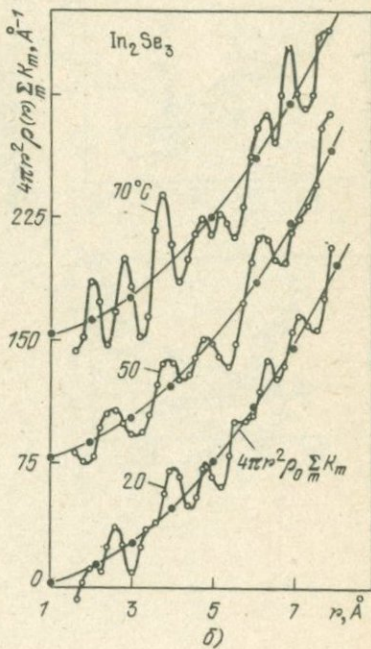
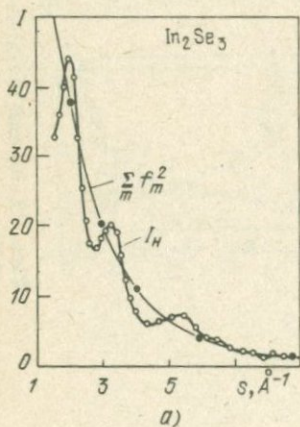


Рис. 29. Кривые интенсивности I_H и радиального распределения — а, б, в, г аморфного As_2Te_3 при температурах $-6, 20, 85$ и 100°C соответственно [232–238].

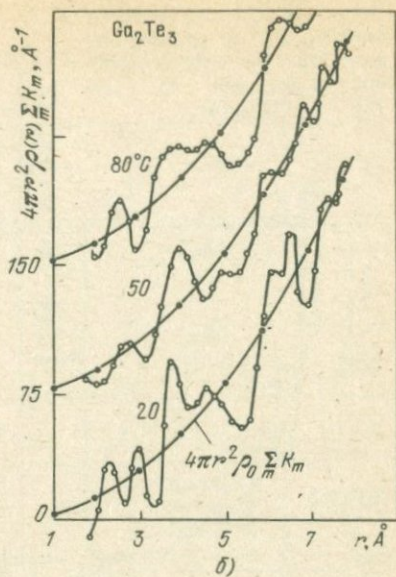
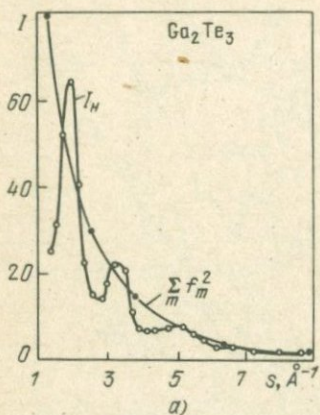
Р и с. 30. Кривые интенсивности I_H (а) и радиального распределения (б) аморфного Ga_2Se_3 при 20, 90, 200, 300, 370 °C [232–238].



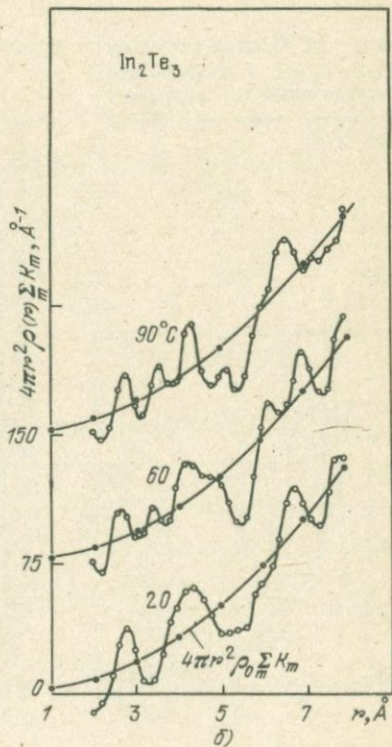
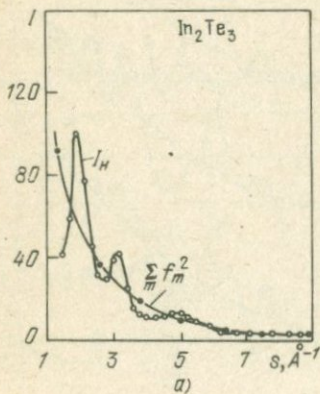
Р и с. 31. Кривые интенсивности I_H (а) и радиального распределения (б) аморфного In_2Se_3 при 20, 50, 70 °C [232–238].



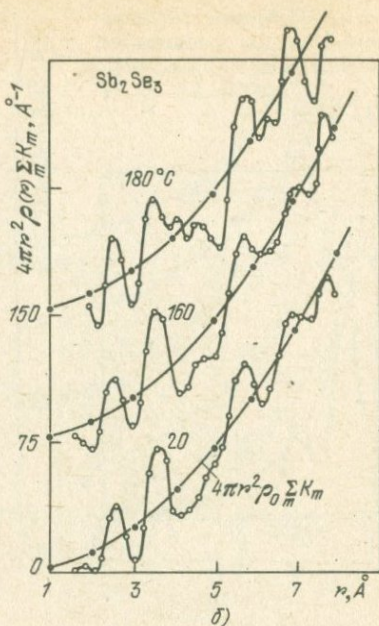
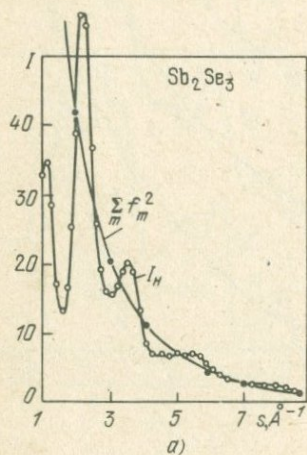
Р и с. 32. Кривые интенсивности I_H (а) и радиального распределения (б) аморфного Ga_2Te_3 при 20, 50, 80 °С [232–238].



Р и с. 33. Кривые интенсивности I_H (а) и радиального распределения (б) аморфного In_2Te_3 при 20, 60, 90 °С [232–238].



Р и с. 34. Кривые интенсивности I_H (а) и радиального распределения (б) аморфной Sb_2Se_3 при 20, 160, 180 °С [232–238].



Р и с. 35. Кривые интенсивности I_H (а) и радиального распределения (б) аморфной Sb_2Te_3 при 20, 60, 80 °С [232–238].

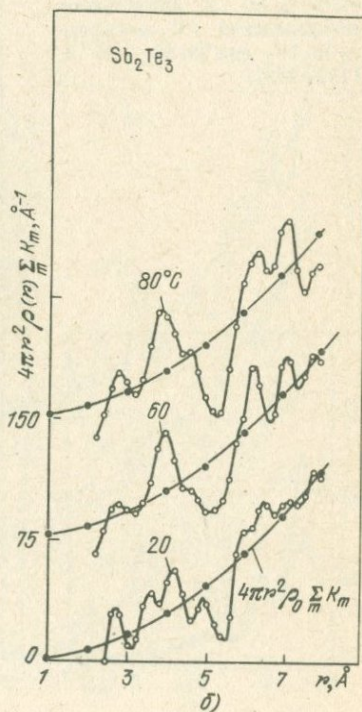
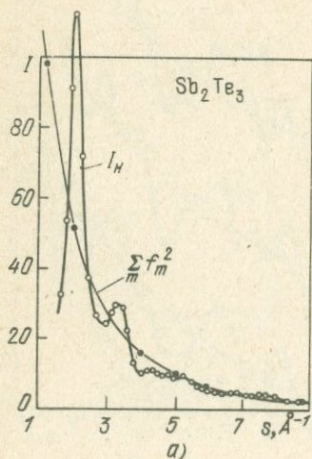


Таблица 42

Значения r и N из КРР для аморфных As_2Se_3 и As_2Te_3 [232–238] As_2Se_3

$T, ^\circ C$	-6	20	70	120	150
$r_1, \text{Å}$	2,40	2,40	2,50	2,43	2,43
N_{Se}	5,8	6,4	7,0	7,7	8,0
N_{As}	3,8	4,3	4,6	5,1	5,3
$r_2, \text{Å}$	3,8	3,63	3,65	3,65	3,65
N_2	4,7	—	4,68	—	4,65

Таблица 42 (продолжение)

$T, ^\circ C$	160	170	180	Стеклооб- разный [239, 240]	Аморфный [175]
$r_1, \text{Å}$	2,40	2,42	2,43	2,44	2,25
N_{Se}	9,0	6,6	4,8	3,5	
N_{As}	6,0	4,4	3,2	2,4	2,2
$r_2, \text{Å}$	3,64	3,63	3,63		
N_2	—	4,62	4,65		

 As_2Te_3

$T, ^\circ C$	-6	20	55	85	100
$r_1, \text{Å}$	2,60	2,58	2,70	2,70	2,80
N_{Te}	3,8	5,1	5,5	7,1	4,4
N_{As}	2,5	3,4	3,7	4,7	3,0
$r_2, \text{Å}$	3,85	3,76	3,70	3,88	3,87
N_2	—	4,53	4,30	—	—

Таблица 43

Значения s , r , N и плотности для аморфных соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ и $A_2^VB_3^{VI}$ [232–238]

Соединение	$s, \text{Å}^{-1}$			
	I	II	III	IV
Ga_2Se_3	2,03	3,41	5,40	—
In_2Se_3	1,94	3,24	5,40	6,50
Ga_2Te_3	1,95	3,27	5,09	—
In_2Te_3	1,80	3,19	4,90	—
Sb_2Se_3	1,16	2,18	3,55	5,44
Sb_2Te_3	2,16	3,26	—	—

Таблица 43. (окончание)

Соединение	$r, \text{Å}$		N	$d, \text{г/см}^3$	$T, ^\circ\text{C}$
	I	II			
Ga_2Se_3	2,25	3,80	4,47	4,14	—
In_2Se_3	2,60	4,15	4,01	5,82	—
Ga_2Te_3	2,58	—	3,97	5,5	50–80*)
In_2Te_3	2,77	—	4,05	6,4	90
Sb_2Se_3	2,52	—	—	5,62	—
Sb_2Te_3	2,78	—	—	—	—

*) Сходство с кристаллом.

Несколько иной результат для аморфных пленок Sb_2Se_3 получен в работе [229], где приведено расстояние $\text{Sb}-\text{Se}$ (2,45 Å) из первого изолированного пика КРР. Второй пик сложный. На его левой ветви имеется небольшая ступенька при 3,30 Å; на правой ветви — хорошо выраженный малый максимум при 4,35 Å. Главный же пик имеет $r = 3,68$ Å. Среднее из двух последних расстояний дает 4,01 Å. Отношение этой величины к $r_1 = 2,45$ Å равно 1,637, что свидетельствует о наличии тетраэдрической координации. Дальнейший анализ КРР, из которого найдено $N_{\text{Se}} = 4,67$, $N_{\text{Sb}} = 8,11$, приводит к выводу, что аморфная фаза Sb_2Se_3 представляет сильно расстроенную плотную упаковку с переходом к тетраэдрической координации.

Кристаллическая решетка Sb_2Se_3 [241] построена из параллельных цепей вдоль оси c . Ближайшее расстояние $\text{Sb}-\text{Se}$ внутри цепи равно 2,58 Å. Для аморфного соединения расстояние получилось меньше 2,45 Å, что может означать более сильную связь между атомами Sb и Se .

Два изомерных соединения Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 и в аморфном состоянии сходны: у того и другого обнаруживается тенденция к плотной упаковке с переходом к тетраэдрической координации, сильнее выраженной у Sb_2Se_3 .

В жидком селениде сурьмы Sb_2Se_3 , по-видимому, рвутся связи между цепями и "слабые" связи между атомами в цепях, что приводит к существенным изменениям упаковки атомов [175].

Строение стеклообразного соединения As_2Se_3 [239, 240] несколько отличается от строения в аморфном состоянии (см. табл. 42). По сравнению с кристаллом r_1 остается неизменным, между тем как КЧ увеличились от 3 до 3,5 и от 2 до 2,4. Авторы предположили, что в стеклообразном As_2Se_3 имеются узлы, в которых атомы As окружены октаэдрически, что и приводит к повышению КЧ.

В работе Чанга и Дове [1676] сканирующей дифракцией электронов исследовался локальный порядок в аморфных пленках As_2Se_3 , $\text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$, As_2SeTe_2 , As_2Te_3 . Из ФРП найдено, что ближние порядки у аморфного и кристаллического As_2Se_3 подобны, а у As_2Te_3 различаются. В табл. 44 представлены полученные данные. У кристаллического As_2Se_3 $r_1 = 2,36$, $r_2 = 3,66$ Å; КЧ равны 3,1 и 2,1. У кристаллического As_2Te_3 $r_1 = 2,73$, $r_2 = 3,98$ Å; КЧ 4,5.

Результаты работы согласуются с рентгеновскими, но несколько отличаются от электронографических работы [235].

Препарат	$r, \text{Å}$		N_1	Препарат	$r, \text{Å}$		N_1
	I	II			I	II	
As ₂ Se ₃	2,42	3,67	2,4	As ₂ SeTe ₂	2,51	3,80	2,5
As ₂ Se ₂ Te	2,47	4,00	2,4	As ₂ Te ₃	2,68	3,96	2,4

Набитович и др. [242] предприняли новое исследование аморфной структуры халькогенидов мышьяка методом Э: As₂S₃, As₂Se₃, As₂Te₃. Цель работы была уточнить КЧ. Полтавцевым [175] были получены КЧ для стеклообразного As₂S₃ 4,2 и 2,8. Авторы [242], используя вращающийся сектор, получили кривые интенсивности и КРР. Ниже приведено среднее значение КЧ 2,4, которое возможно лишь в том случае, если атомы As окружены тремя соседями, а атомы S (Se, Te) имеют двух ближайших соседей.

	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	угол φ , град	$N_{\text{ср}}$
As ₂ S ₃	2,25	3,52	102	2,4
As ₂ Se ₃	2,40	3,70	101	2,4
As ₂ Te ₃	2,68	4,05	98	2,4

Закключение [242]: в аморфных халькогенидах As слоистая структура до некоторой степени сохраняется, но вследствие хаотического размещения слоев дальний порядок теряется.

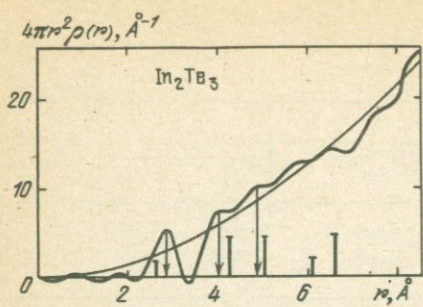
Полтавцевым [175] исследовался ряд полупроводниковых соединений в жидком состоянии методом Р.

Sb₂Te₃. ТП 622 °С. Температура исследования 680 °С. Рассчитанное среднее значение $r_1 = 3,16 \text{ Å}$; $N_1 = 4,8$. У кристалла с решеткой тетрадимита расстояние Sb-Te_I равно 3,06 Å; Sb-Te_{II} - 3,16 Å. Можно полагать, что практически имеется соответствие у расплава с кристаллом.

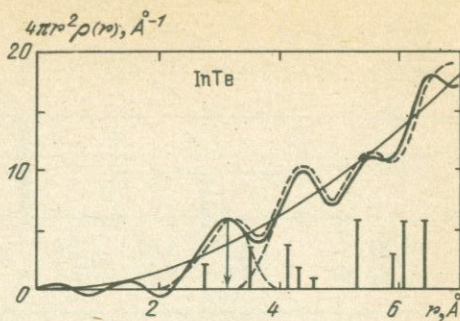
In₂Te₃. ТП 667 °С. Температура исследования 700 °С. Найденные параметры ближнего порядка: $r_1 = 2,90 \text{ Å}$, $N_1 = 3,75$, $N_2 = 2,50$. На рис. 36 приведена КРР жидкого In₂Te₃. У кристалла в высокотемпературной β-форме $r_1 = 2,67 \text{ Å}$, $N_1 = 4$, $N_2 = 2,66$. По увеличению r_1 в расплаве и некоторому уменьшению N_1 можно заключить, что, по-видимому, в расплаве представлена разрыхленная упаковка структуры решетки.

InTe. ТП 696 °С. Моноктеллурид индия в жидком состоянии исследовался методом Р [175] при температуре 750 °С. Из КРР $r_1 = 3,24 \text{ Å}$, $N_1 = 6,2$, $N_2 = 9,5$ (рис. 37). В кристалле InTe с тетрагональной решеткой $r_1 = 2,78 \text{ Å}$ и следующее расстояние 3,57 Å; $r_1 = 3,24 \text{ Å}$ близко к среднему из них. Структура ближнего порядка расплава InTe может быть описана размытой простой кубической решеткой.

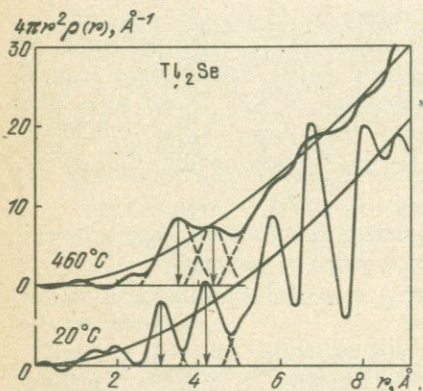
Tl₂Se. ТП 390 °С. КРР Tl₂Se показана на рис. 38 вместе с кривой, соответствующей дебаеграмме от кристаллического препарата [175], который имеет тетрагональную структуру. Температура исследования



Р и с. 36.



Р и с. 37.



Р и с. 38.

Р и с. 36. Кривая радиального распределения атомов в жидком In_2Te_3 [175].

Р и с. 37. Кривая радиального распределения атомов в жидком InTe [175]. Штриховая кривая — для размытой простой кубической решетки.

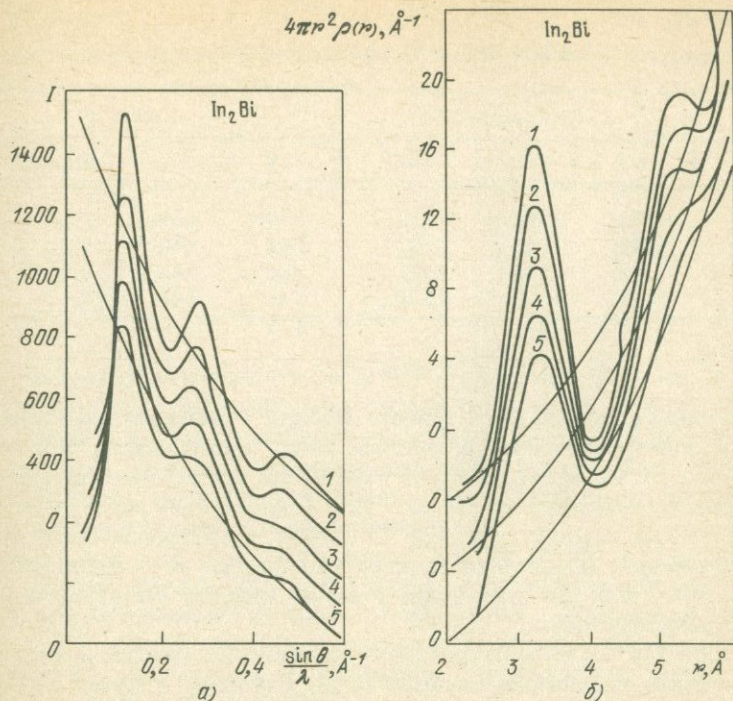
Р и с. 38. Кривые радиального распределения атомов в кристаллическом (нижняя) и жидком Tl_2Se [175].

460 °С. Как видно, кривые сходны. Малый максимум на КРР при $r = 2,4 \text{ \AA}$ не ложный, так как он не исчезает и не смещается при изменении условий опыта: повышении температуры, изменении верхнего предела интегрирования. Наличие этого максимума может свидетельствовать о существовании кристаллоподобных группировок атомов и таких, в которых валентность атомов Тl отлична от +1. Далее, $r_1 = 3,58 \text{ \AA}$, $N = 9,3$ и $4,4$. В кристалле $r_1 = 3,15 \text{ \AA}$, $N = 6,9$ и $4,8$.

Tl_2S . ТП 450 °С. Расплав исследовался Полтавцевым [2436] при 600 °С. Из КРР $r_1 = 3,25 \text{ \AA}$, $N = 6,2$ и $3,2$. КРР при разных температурах мало отличаются. Расчет в предположении сходства с кристаллом показал соответствие с наличием кристаллоподобных группировок в расплаве.

InSe . Пленки аморфного InSe готовились испарением сплава в вакууме на грань каменной соли при комнатной температуре [244]; $s_{\text{макс}} = 11,0 \text{ \AA}^{-1}$. Из КРР $r_1 = 2,60$, $r_2 = 3,15 \text{ \AA}$ выражено слабо, $r_3 = 4,22 \text{ \AA}$. Отношение двух наиболее ярко выраженных максимума $r_1:r_2 = 0,612$, что наводит на мысль о тетраэдрической координации. Первый максимум, несомненно, отвечает расстоянию In-Se ; $N_1 = 3,46$. Предположение о тетраэдрической координации, по-видимому, не оправдывается.

Максимумы кривой интенсивности совпадают с кольцами от кристаллического препарата InSe , что свидетельствует о сходстве ближнего порядка обеих фаз.



Р и с. 39. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) жидкого In_2Bi при разных температурах
 1 – 93, 2 – 125, 3 – 150, 4 – 175, 5 – 200 °С [246].

Гексагональная структура InSe , как показал Семилетов [245], построена из пакетов, ограниченных атомами Se , расположенными на расстоянии 4,16 \AA друг от друга. Внутри пакета пара атомов In находится друг над другом на расстоянии 3,16 \AA . Атом In имеет ближайшими соседями три атома Se и один атом In , причем расстояния In-Se равны 2,50 \AA , а In-In – 3,16 \AA . Следовательно, можно предположить, что второй максимум в КРР $r_2 = 3,15 \text{\AA}$ соответствует расстоянию In-In . Тогда $N_2 \approx 0,95$, т.е. ожидаемая величина порядка единицы. Общее число соседней $3,46 + 0,95 = 4,4$. Эта цифра уменьшится до 4, если для расчета средней атомной плотности использовать величину плотности кристаллического InSe 5,55 г/см^3 , уменьшенную на 15% для аморфного InSe 4,7 г/см^3 .

Вывод: в аморфном состоянии InSe имеет тот же ближний порядок, что и кристалл.

Два изоморфных соединения InSe и GaSe не имеют сходства ближнего порядка в аморфной фазе.

In_2Bi . ТП 91 °С. Структура и свойства соединения In_2Bi в жидком состоянии изучались Дутчаком и др. [246] методом Р в монохроматизированном медном излучении. На рис. 39 показаны кривые интенсивности и КРР при разных температурах. Результаты приведены в табл. 45.

КЧ получены для двух случаев взаимного расположения атомов In и Bi в соединении In_2Bi .

Таблица 45

Данные интенсивности и значения r и N из ФРП для жидкого In_2Bi [246]

$T, ^\circ\text{C}$	$(\sin \theta) / \lambda, \text{\AA}^{-1}$			ФРП			
	I	II	III	$r, \text{\AA}$	$N_{\text{ср}}$	N_{BiIn}	N_{InBi}
93	0,183	0,366	0,520	3,33	9,50	10,1	5,0
125	0,178	0,360	0,520	3,38	8,50	9,1	4,5
150	0,178	0,352	0,518	3,42	8,45	9,0	4,5
175	0,175	0,346	0,5–0,55	3,46	8,40	8,9	4,4
200	0,173	0,341	—	3,52	—	—	—

Сопоставляя данные структурного анализа с данными измерения вязкости и электропроводности, авторы [246] предположили, что при ТП атомы In и Bi в соединении In_2Bi размещены так же, как в твердой фазе. В интервале температур от ТП до $\sim 120^\circ\text{C}$ происходит перераспределение атомов разных сортов; при 120°C атомы распределены статистически. При дальнейшем повышении температуры среднее КЧ уменьшается аналогично тому, как это происходит в случае твердых растворов при переходе в жидкое состояние.

ТП InBi 110°C . В рентгеновском исследовании расплавленных интерметаллических соединений системы In–Bi Романова и Кучак [247] применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение с регистрацией ионизационным методом. Исследовали соединения InBi и In_2Bi . Температуры исследования: 120, 220 и 320°C . Кривая интенсивности InBi имеет побочный максимум на правой ветви главного в области углов, где появляются интерференционные линии на рентгенограмме порошка. При повышении температуры максимумы не сдвигаются, но интенсивность их меняется: главный пик уменьшается, второй обостряется, побочный немного сглаживается. У InBi с повышением температуры главный пик значительно снижается, а побочный исчезает. Известно, что при рентгеновских исследованиях жидких металлов побочный максимум на кривых интенсивности появляется у тех металлов, которые в твердом состоянии имеют рыхлую упаковку (Bi, Ge, Ga, Sn). Он появляется также у сплавов с "квазиэвтектической" структурой, где один из металлов имеет рыхлую упаковку в твердой фазе. В табл. 46

Таблица 46

Значения r и N для расплавов системы In–Bi [247]

Сплав	InBi			In_2Bi	
	120	220	320	120	220
$r_1, \text{\AA}$	3,34	3,33	3,26	3,34	3,30
N_1	8,4	8,2	7,7	9,9	9,2
$r_2, \text{\AA}$	4,65	4,7	4,5	4,6	4,5
N_2	8,3	8,4	6,0	6,0	4,8

Таблица 47

Сравнение максимумов интенсивности для жидких SiCl_4 и CCl_4 [249]

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$(\sin \theta) / \lambda, \text{ \AA}^{-1}$				
		I	II	III	IV	V
SiCl_4	18	0,097	0,15	0,24	0,32	0,50
SiCl_4	120	0,080	0,15	0,24	0,32	0,50
CCl_4	27	0,10	0,18	0,25	0,37	0,56

содержатся результаты, полученные из ФРП. Первый пик у InBi соответствует расстоянию между одноименными атомами, у кристалла—между разноименными. Ближний порядок у жидкого и кристаллического InBi не одинаков.

Рассмотрена модель "квазиэвтектической" структуры и несколько других. Найдено, что у InBi элементами "квазиэвтектики" являются области со статистическим распределением атомов.

У In_2Bi при 120°C часть атомов (30–40%) образует группировки с расположением атомов, как в кристалле; другая часть образует микрообласти преимущественно из чистых компонентов — "квазиэвтектическую" структуру. С повышением температуры микрообласти разрушаются, "квазиэвтектика" размывается и образуется статистическое распределение атомов с плотной упаковкой. КЧ 11.

У кристаллического In_2Bi первый пик ФРП соответствует расстоянию между разноименными атомами; у жидкого наряду с тем, что есть в кристалле, имеет место объединение атомов одного сорта.

Таблица 48

Значения r для жидкого SiCl_4 [250]

$T, ^\circ\text{C}$	$r, \text{ \AA}$ (из электронной ФРП)		
	Si—Cl	Cl—Cl	SiCl_4 — SiCl_4
18	2,10	3,30	6,40
–65	2,06	3,26	3,9; 6,8
23	2,06	3,26	3,9; 6,7

Данные работы [247] отличаются от данных работы Дутчака и др. [246]. Дутчак и Миколайчук [248] исследовали методом Э аморфную фазу соединения In_2Bi на пленках 300 \AA толщиной, полученных испарением в вакууме $4\text{--}5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Из КРП определены параметры ближнего порядка: $r = 3,2; 4,9; 5,75 \text{ \AA}$; $N_{\text{Bi,In}} = 11,5$, $N_{\text{In,Bi}} = 5,8$. У жидкого In_2Bi $r = 3,32; 4,64; 5,69 \text{ \AA}$. У кристалла $r_1 = 3,17 \text{ \AA}$.

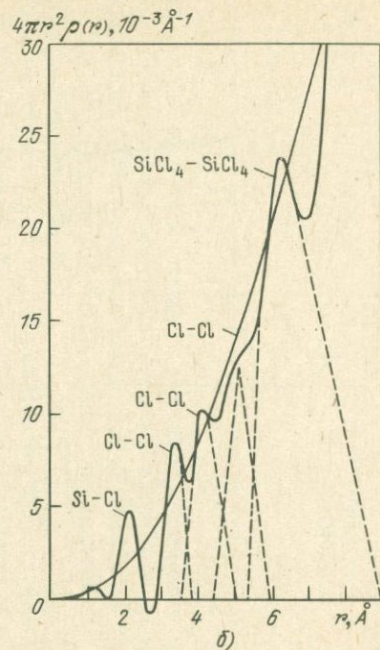
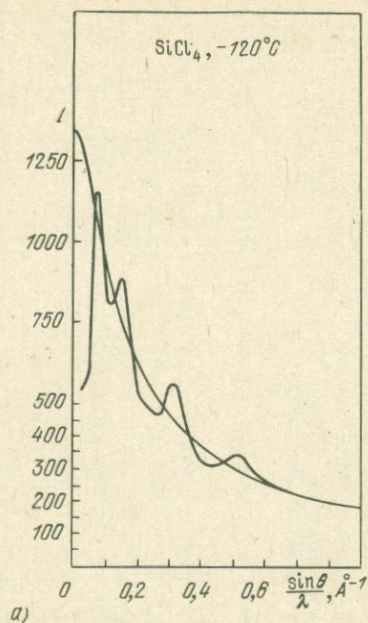
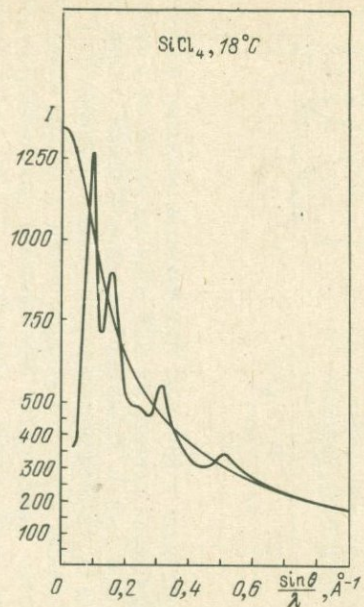
Приведенные данные позволяют авторам [248] сделать вывод, что в трех состояниях соединения In_2Bi — аморфном, жидком и кристаллическом — ближний порядок одинаков.

SiCl_4 . Клочков и Скрышевский [249] получили рентгенограммы от жидкого SiCl_4 при разных температурах в монохроматическом излучении молибдена в вакуумной камере. Кривые интенсивности и КРР показаны на рис. 40. Сравнение кривых интенсивности (табл. 47) жидких SiCl_4 и CCl_4 показало их сходство. В КРР жидкого SiCl_4 первый максимум изолирован; $r_1 = 2,10 \text{ \AA}$ и соответствует расстоянию Si—Cl, $r_2 = 3,30 \text{ \AA}$ сопоставляется с расстоянием Cl—Cl. Последующие пики КРР 4,20; 5,10; 6,40 \AA можно отнести к расстояниям между атомами Cl из соседних молекул. Для третьего максимума $N \approx 3$; это Cl—Cl. Если четвертый максимум тоже Cl—Cl, то для него $N \approx 3$. Наконец, очень четко выраженный максимум представляет концентрацию самих молекул SiCl_4 . Из площади под ним получено $N \approx 8$.

Жидкий тетрахлорид кремния изучался при разных температурах Рутледже и Клейтоном [250]. Результаты показаны в табл. 48. Рентгенограммы получены с использованием θ -дифрактометра и $\text{MoK}\alpha$ -излучением. Авторы высказывают несколько критических замечаний по поводу работы [249]: 1) трудно учесть поправку на интенсивность рассеяния держателем препарата; 2) считается неправильным, что анализ ФРР был сделан с использованием эффективных атомных чисел и симметризацией пиков, а не по методу Вазера и Шомейкера [251] — расчет идеальных пиков; 3) принимается межмолекулярная координация только пар атомов Cl, а атомы Si не учитывались. В кривой экспериментальной интенсивности первый максимум с увеличением температуры повышается. У CCl_4 и CF_4 этого не наблюдается. В электронной ФРР первый максимум дискретен, второй — нет; у CCl_4 и CF_4 второй максимум дискретен. То же у SnI_4 , где он приписан парам атомов I из разных молекул. Были вычислены идеальные пики, согласно методу [251] соответствующие восьми парам Si—Cl (4Cl на один Si) и 12 парам Cl—Cl (3Cl на один Cl). Первый пик совпадает с экспериментальным. Вычитая второй идеальный пик, получают разностную кривую без пиков. Из этого следует, что фиксированных пар атомов, принадлежащих разным молекулам, на этом расстоянии нет. Наблюдается влияние межмолекулярной структуры, проявляющееся в смещении второго пика электронной ФРР к большим углам и в увеличении площади под ним.

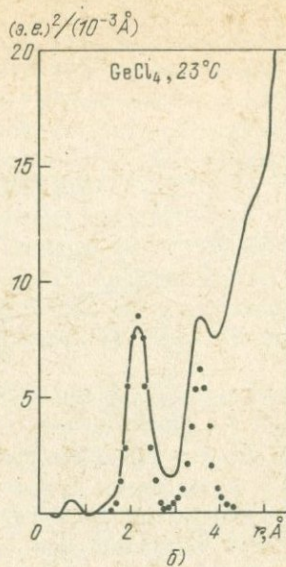
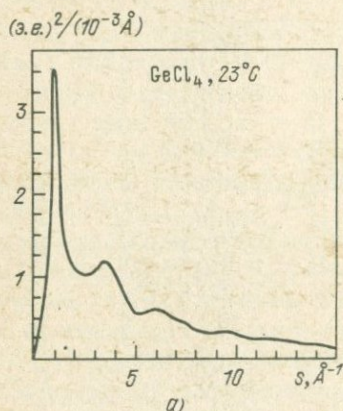
Из молекулярных ФРР получают следующие сведения: 1) Молекулы первой координационной сферы располагаются в двух хорошо разрешенных сферах с $N_1 \sim 4$ и $N_2 \sim 8$. 2) Первый пик молекулярной ФРР появляется внутри пика Cl—Cl электронной. Это объясняет дополнительную площадь в пике Cl—Cl и подтверждает вывод о межмолекулярном влиянии и нарушении внутримолекулярной структуры. 3) Отмечается большое различие между SiCl_4 и CF_4 , CCl_4 . У SiCl_4 первый пик доминирующий; он отражает большие структурные особенности, чего у CF_4 и CCl_4 нет. 4) При повышении температуры пики интенсивности уменьшаются и расширяются. 5) Если принять 12 молекул внутри сферы радиусом 8 \AA , то вычисленная плотность будет 1,64 г/см³, что сравнимо с действительной плотностью от 1,5 до 1,7 г/см³ между двумя температурами -65 и 23°C , использованными в работе [250].

GeCl_4 и SnCl_4 . Жидкие тетрахлориды германия и олова GeCl_4 и SnCl_4 исследовались в $\text{MoK}\alpha$ -излучении [252]. Температура исследования 23°C .

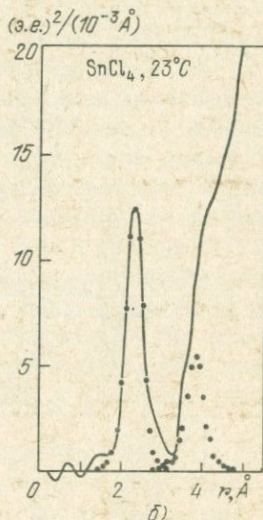
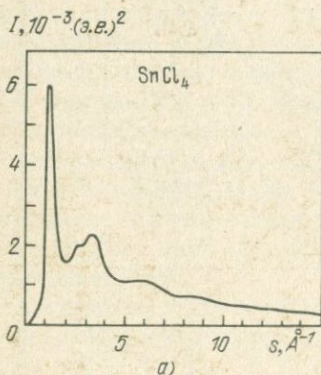


Р и с. 40. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) жидкого SiCl_4 [249].

Р и с. 41. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) жидкого GeCl_4 . Точки на КРР — идеальные пики [252].



Р и с. 42. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) жидкого SnCl_4 . Точки на КРР — идеальные пики [252].



Кривые интенсивности и КРР для этих веществ показаны на рис. 41 и 42. В табл. 49 приведены данные из КРР. Они согласуются с данными для газов: $r = 2,08$ и $2,30$ Å. Площади под пиками также согласуются; они немного больше за счет межмолекулярного взаимодействия Cl—Cl.

In_2O_3 . Аморфные пленки In_2O_3 получали [253] на стеклянной подложке из газовой фазы путем термического разложения паров ацетилацетаната индия $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_3\text{In}$ в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Подложка нагревалась до 350°C . С помощью плавиковой кислоты при быстром воздействии ее на стеклянную пластинку с пленкой In_2O_3 последняя частично

Данные из КРР для жидких GeCl_4 и SnCl_4 [252]

Молекула	$r_1, \text{Å}$		Площадь экспери- ментальная	Площадь теоре- тическая
	X*)-Cl	Cl-Cl		
GeCl_4	2,16	3,55	4410	4352
SnCl_4	2,30	3,78	6850	6800

*) X - атом Ge и Sn.

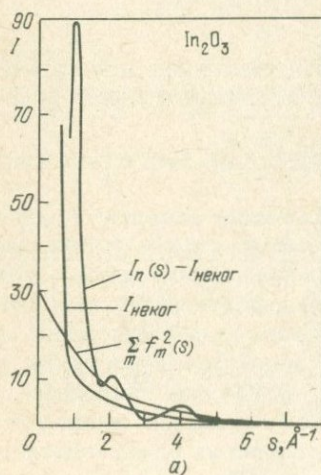
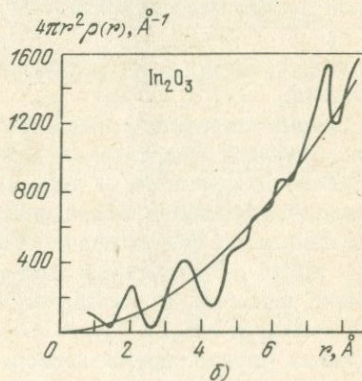
растворялась и при погружении в дистиллированную воду всплывала и подхватывалась на тонкую латунную сетку. Плотность аморфного In_2O_3 была принята на 10% меньше плотности кристаллического, т.е. $6,46 \text{ г/см}^3$; $s_{\text{макс}} = 9,0 \text{ Å}^{-1}$. Некогерентное рассеяние учитывалось. На рис. 43 даны кривые интенсивности и КРР.

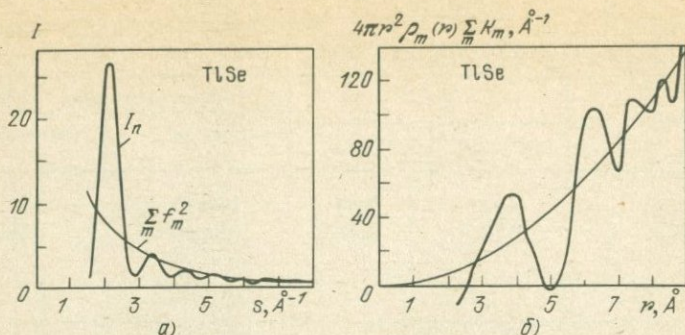
Из КРР получено: $r_1 = 2,05 \text{ Å}$ соответствует расстоянию In-O. Число атомов O вокруг атома In $N_o = 11,25$, число атомов In вокруг O $N_{\text{In}} = 7,5$. Если считать эти числа близкими к 12 и 8, можно предположить близость укладки атомов в аморфной фазе к плотной упаковке.

В кристаллической решетке In_2O_3 $r_1 = 2,16 \text{ Å}$ и КЧ 6 и 4. У аморфного соединения расстояние $2,05 \text{ Å}$ на 5% меньше. У аморфных веществ подобное уменьшение r_1 встречается довольно часто.

Вывод: сходства в ближнем порядке у аморфной и кристаллической фаз соединения In_2O_3 не найдено.

TlSe. Препараты аморфных пленок TlSe [254] для исследования методом Э готовились испарением готового состава в вакууме на целлюлозную подложку и на свежие сколы каменной соли. Пленки исследовались на подложке и без нее. Результаты были одинаковы. На рис. 44 представлены кривые интенсивности и КРР аморфного TlSe; $s_{\text{макс}} = 8,0 \text{ Å}^{-1}$.

Рис. 43. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) аморфного In_2O_3 [253].



Р и с. 44. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) аморфного TlSe [254].

KPP имеет сложный первый максимум: на левой и правой его ветвях наблюдаются дополнительные максимумы, очень слабо выявленные: $r_1 = 2,90$, $r_3 = 4,60$ Å. Главный максимум $r_2 = 3,80$ Å; r_1 соответствует расстоянию Tl-Se; $N_{\text{Se}} = 1,85 \sim 2$. Во второй координационной сфере, очевидно, отражены расстояния Tl-Tl и Se-Se; $N_2 = 6,73 \sim 7$ атомов.

В кристаллической решетке $r_1 = 2,68$ Å, КЧ 4. Ближний порядок у аморфной и кристаллической фаз различен.

Полученные данные были использованы для построения модели рассеивающей единицы аморфного TlSe. Испытывались три модели, состоящие из 4, 8 и 12 атомов. Первая модель имеет форму ромба с двумя атомами Tl (длина малой диагонали 3,42 Å) и двумя атомами Se (длина большой диагонали 4,6 Å). Сторона ромба 2,87 Å, это расстояние Tl-Se. Модели из 8 и 12 атомов построены из соединенных друг с другом ромбов так, чтобы расстояние между ними составляло 3,8 Å.

Кривые молекулярного рассеяния, рассчитанные для этих моделей по формуле

$$I = \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{\sin(sr)}{sr},$$

где f_p и f_q — атомные факторы рассеяния электронов для атомов p и q показывают постепенное приближение к экспериментальной кривой рассеяния.

Наибольшее сходство с последней имеет кривая, рассчитанная для модели из 12 атомов.

InAs. Пленки аморфного InAs исследовались методом Э [255, 158]. Препараты получали испарением в вакууме на свежие сколы каменной соли и отделяли от кристалла на воде. Для уменьшения ошибок измерения кривой экспериментальной интенсивности использовалась миллиметровая сетка. Она наносилась фотографическим путем на фотопластинку, на которой после этого производилась запись микрофотометрических кривых исследуемого вещества и стандартного. В качестве последнего служил хлористый аммоний NH_4Cl . Таким образом, измерение микрофотометрических кривых производилось непосредственно на самой пластинке. При этом $s_{\text{макс}} = 9,0$ Å⁻¹. Первое расстояние на KPP $r_1 = 2,5$ Å соответствует

расстоянию In-As, $N = 4$. КЧ 4 в данном случае не связано с тетраэдрической координацией атомов, как у кристалла, кубическая решетка которого принадлежит к типу цинковой обманки. Сходства ближнего порядка у аморфной и кристаллической фаз InAs не обнаружено.

Германиды Fe_5Ge_3 , Co_5Ge_3 , Ni_5Ge_3 .

Исследование ближнего порядка методом Э в аморфных пленках Fe_5Ge_3 , Co_5Ge_3 и Ni_5Ge_3 [256] для получения информации о структуре и выяснения, в какой степени состав аморфных пленок связан с кристаллической структурой твердой фазы, было предпринято в 1975 г. Препараты тонких пленок германидов осаждались на свежий скол каменной соли: 1) электронной бомбардировкой компонент сплава в вакууме, 2) ионной бомбардировкой сплава в атмосфере аргона, 3) нагреванием в вакууме. Толщина пленок 200–400 Å. Состав проверялся методом Э после кристаллизации. Ускоряющее напряжение 50, 60 и 75 кВ. Температура исследования — от комнатной до 800 °С. В табл. 50 приведены положения максимумов интенсивности $s = (\sin \theta)/\lambda$ для Ni_5Ge_3 . Фон учитывался тремя разными методами, указанными в литературных ссылках; I_H — интенсивность с вычтенным фоном. Как видно, положения максимумов интенсивности совпадают при разных способах учета фона.

Fe_5Ge_3 кристаллизуется в структурном типе NiAs. У аморфной фазы положение только первого максимума интенсивности согласуется до некоторой степени с положением максимума в кристалле, из чего можно заключить, что аморфная фаза Fe_5Ge_3 существенно отличается от кристаллической. Данные для аморфной пленки Fe_5Ge_3 : при ускоряющем напряжении 50 кВ $r_1 = 2,46$ Å; площадь $7,4$ Å². При 75 кВ $r_1 = 2,42$ Å; площадь $6,8$ Å².

Сравнение различных способов расположения атомов приводит к выводу, что распределение атомных компонент не является статистическим. Модель твердой квазиэвтектики не противоречит экспериментальным данным, но вероятность образования микрогрупп идентичных атомов очень мала из-за сильного взаимодействия между атомами различного типа. Из многих рассчитанных моделей наилучшее согласие между экспе-

Таблица 50

Положения максимумов интенсивности для аморфного Ni_5Ge_3 [256]

Максимумы								Литература
I		II		III		IV		
$s, \text{Å}^{-1}$	I_H	s	I_H	s	I_H	s	I_H	
0,241	17,7	0,421–	3,64	0,481–	2,05	0,582–	2,14	158
		0,428		0,488		0,595		
0,241	19,0	0,428	4,6	–	–	0,582–	2,38	27
0,241	15,7	0,421	2,52	0,508–	1,4	0,588		
				0,515		0,588	2,56	238

риментальными и теоретическими интенсивностями получено для модели из комплексов квазиэвтектик, но с меньшими межатомными расстояниями в FeGe-группах.

Для Co_5Ge_3 , как можно заключить из данных интенсивности рассеяния, наиболее подходит модель комплексов квазиэвтектик. Структурные элементы этой модели — микрогруппы Co-атомов и CoGe (межатомные расстояния несколько уменьшены).

У Ni_5Ge_3 наиболее вероятным является наличие комплексов квазиэвтектик (структурные элементы — микрогруппы равноатомного состава и группы из атомов Ni).

Заключение: структура исследованных аморфных германидов Fe_5Ge_3 , Co_5Ge_3 , Ni_5Ge_3 достаточно сложна и может быть описана лишь в первом приближении моделью из комплексов квазиэвтектик, состоящих из моногерманидных групп и групп атомов соответствующего металла.

Авторы [256] отмечают, что результаты исследования ближнего порядка в аморфных и жидких препаратах германидов методом Э хорошо согласуются с результатами измерения кинетических, термодинамических и магнитных свойств жидких сплавов Ge с Fe, Co, Ni. Аморфные пленки интерметаллических соединений могут быть успешно использованы как структурные модели сплавов, по крайней мере если они содержат сильно взаимодействующие компоненты.

GeSe и GeTe. Миколайчук и Когут [257] получали аморфные пленки GeSe и GeTe испарением на подложку в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ тор. Положения максимумов интенсивности соответствуют положениям пиков от кристаллов.

GeSe. Плотность равна $5,5 \text{ г/см}^3$. Из KPP $r_1 = 2,6 \text{ \AA}$, $N_1 = 5,8$; $r_2 = 4,0 \text{ \AA}$; $r_2/r_1 = 1,54$ — искаженный октаэдр. Это указывает на сходство с кристаллом.

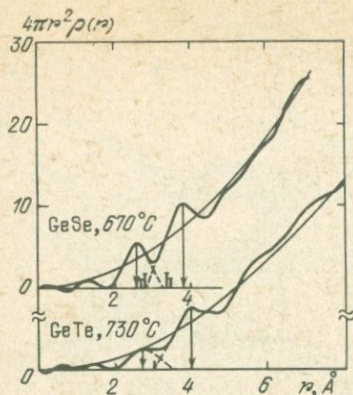
GeTe. Плотность равна $6,2 \text{ г/см}^3$. Из KPP $r_1 = 2,75 \text{ \AA}$, $N_1 = 6$; $r_2 = 4,05 \text{ \AA}$; $r_2/r_1 = 1,46$ близко к октаэдрической упаковке; это дает основание говорить о сходстве с кристаллом.

Однако в работе [243а] для аморфного GeTe приводятся другие параметры ближнего порядка: $r_1 = 2,65 \text{ \AA}$, $N_1 = 4$. Объяснение можно найти в различных способах приготовления препаратов — термическим и лазерным распылением.

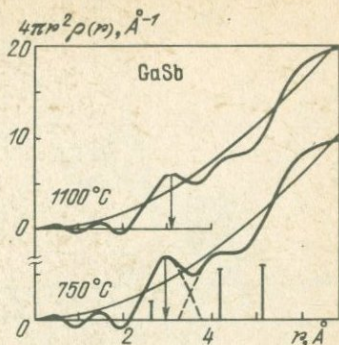
В работе Авилова и др. [300] аморфные пленки GeTe готовились возгонкой в вакууме порядка 10^{-5} тор на скол NaCl, находящийся при комнатной температуре. Кривые интенсивности получали или электрической регистрацией при $s = 1-11 \text{ \AA}^{-1}$, или фотографическим методом при $s = 1-9 \text{ \AA}^{-1}$.

Плотность аморфного GeTe равна $5,6 \text{ г/см}^3$, плотность кристаллического — $6,18 \text{ г/см}^3$. Из KPP $r_1 = 2,6 \text{ \AA}$, $N_1 = 4$, что свидетельствует о тетраэдрической координации атомов аморфной фазы и сильном отличии от ее октаэдрической структуры кристаллической фазы. Расстояния следующие: $r_2 = 4,03$ и $r_3 = 4,70 \text{ \AA}$.

Полтавцевым [175] рассматривались стекла в системах Ge—S и Ge—Se. Кристаллы GeS (Se) имеют ромбическую структуру, Ge_2S_2 (Se_2) — структуру типа CdI_2 . Стекла различного состава в системе Ge—Se изучались в других работах, из которых следует вывод о сходстве межатомных связей у них с кристаллом GeS_2 .



Р и с. 45. Кривые радиального распределения атомов в жидких GeSe и GeTe [175, 2436].



Р и с. 46. Кривые радиального распределения атомов в жидком GaSb [175].

В системе Ge—Se в образцах, близких по составу к GeSe_2 , из KPP найдены КЧ $N_{\text{Ge,Se}} = 4$ и $N_{\text{Se,Ge}} = 2$, что свидетельствует о сходстве ближнего порядка в стекле и в кристалле. В стекле состава $\text{Ge}_9\text{Se}_{91}$ элементами микрогетерогенной структуры являются группировки GeSe_2 и Se.

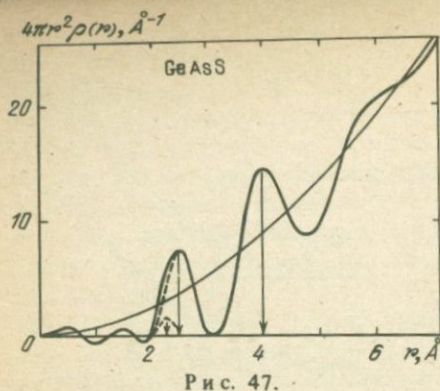
KPP расплавов GeSe и GeTe [175, 2436] показаны на рис. 45. Для жидкого GeSe вблизи точки кристаллизации r_1 меньше ближайшего межатомного расстояния в кристалле; КЧ $N_1 = 4$ и $N_2 = 10$. Следует вывод о тетраэдрической координации в расплаве и об отсутствии сходства ближнего порядка кристалла и расплава, а также об усилении ковалентной составляющей межатомных связей последнего.

Аналогичные рассуждения применимы и к расплаву GeTe, но для него можно допустить также существование кристаллоподобных группировок атомов.

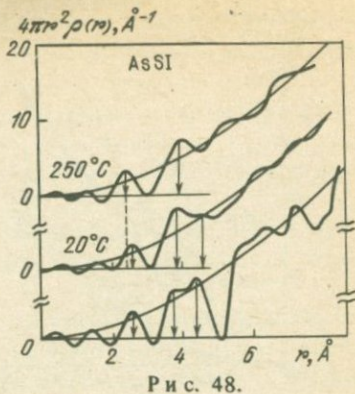
Испаренные аморфные пленки Ge—Se разного состава исследовались в работе [258]. Получены KPP для чистых Se и Ge и составов 20, 33, 40, 50, 60 и 80% Ge. КЧ определялись способом (III). Для чистого Se КЧ монотонно увеличивается от 2,2 до 3,8 для чистого Ge. При 33% Ge $r_1 = 2,34 \text{ \AA}$. Экспериментальные результаты показывают, что между кристаллическим и аморфным GeSe_2 различия в ближнем порядке не обнаруживаются.

В ряде рентгенографических исследований элементарных полупроводников типа A^{IV} и халькогенов, полупроводников типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, системы As—S, полупроводников типа $\text{Sb}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$, типа $\text{A}^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2$, стеклообразных полупроводников Полтавцев [175] имел цель классифицировать вещества по типу перехода из их кристаллического состояния в аморфное при испарении, в жидкое при плавлении и из расплава в стеклообразное состояние.

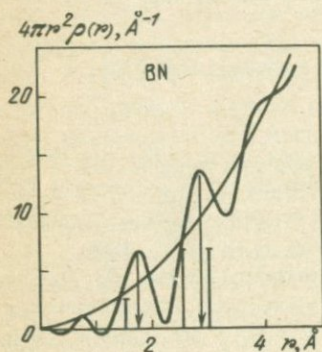
В качестве примеров автором [175] была исследована структура одного или нескольких веществ по каждому типу указанных полупроводников в жидком, аморфном или стеклообразном состоянии. Результаты этих исследований по определению параметров ближнего порядка частично



Р и с. 47.



Р и с. 48.



Р и с. 49.

Р и с. 47. Кривая радиального распределения атомов в стеклообразном GeAsS [175].

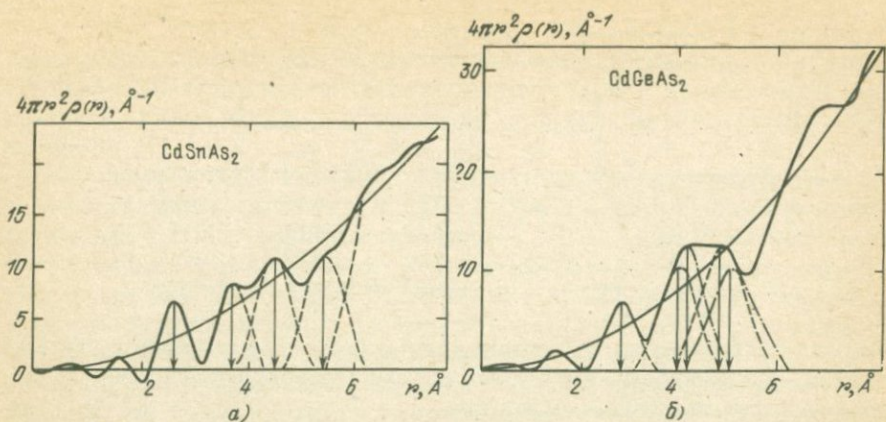
Р и с. 48. Кривые радиального распределения атомов в кристаллическом, стеклообразном (20°C) и расплавленном (250°C) AsSI [175].

Р и с. 49. Кривая радиального распределения атомов в аморфном BN [175].

приведены в тексте вместе с результатами работ других авторов, частично описаны отдельно.

GaSb. ТП 712 °С. В жидком состоянии соединение исследовалось при температурах 750 и 1100 °С [175]. Рис. 46 показывает KPP GaSb при 750 и 1100 °С; $r_1 = 3,0 \text{ \AA}$, $N_1 = 5,8$. У кристалла первые три расстояния 2,64; 4,30; 5,07 Å; $N_1 = 4$, $N_2 = 12$. В жидкости r_1 отвечает расстоянию Ga-Sb, r_2 — расстоянию между одноименными атомами. Отношение $r_2/r_1 = \sqrt{2}$. Делается вывод о соответствии структуры расплава размытой простой кубической решетке. Увеличение r_1 и N_1 в расплаве по сравнению с кристаллом свидетельствует о разрушении межатомных связей и объясняет утрату полупроводниковых свойств. При повышении температуры до 1100 °С в расплаве атомы распределяются статистически, причем r_1 и N_1 слегка увеличиваются. Аналогичные результаты получены при исследовании ближнего порядка антимонида и арсенида индия.

GeAsS(Se). На KPP стекла GeAsS [175] (рис. 47) первый пик асимметричен. Анализ кривой показал, что стекло можно описать моделью микрогетерогенного строения, элементами которого являются группировки атомов со структурой некристаллических соединений Ge с S и As. Стекло GeAsSe, по-видимому, также имеет микрогетерогенное строение. Нагрев того и дру-



Р и с. 50. Кривые радиального распределения атомов в аморфных CdSnAs_2 (а) и CdGeAs_2 (б) [175].

гого стекла до 670 и 630°С соответственно приводит к существенному изменению ближнего порядка.

AsS(Se) I На рис. 48 приведено сопоставление KPP в кристалле, стекле и расплаве при 250°С соединения AsSI [175]. Как видно, кривые для кристалла и стекла имеют сходство, кривая расплава отлична от них. Вывод: структурные элементы кристалла при переходе в стеклообразное состояние существенно не изменяются, нарушается лишь регулярность их упаковки, а это приводит к некоторому размытию максимумов. В расплаве же, видимо, изменяются сами структурные элементы — уменьшается r_1 . Аналогичные изменения ближнего порядка при переходе стекло — расплав имеют место и для AsSeI.

BN. Из ряда полупроводников типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ приведены данные для аморфного нитрида бора [175]. Из KPP (рис. 49) $r_1 = 1,73$, $r_2 = 2,84$ Å; $N_1 \approx 4$, $N_2 \approx 11$. Можно представить тетраэдрическую координацию ближайших соседей, как в β -форме кристалла, но с увеличением межатомного расстояния на $\sim 11\%$. Такой же вывод был сделан для аморфных GaAs, GaP, InSb, InAs.

Полупроводники GaSe, GaTe, InSe и в аморфном состоянии имеют ближний порядок, сходный с ближним порядком в кристаллах.

CdGe(Sn)As_2 . Из KPP CdGeAs_2 [175] (рис. 50) $r_1 = 2,80$ Å; это на 0,27 Å больше, чем у кристалла. Разложение второго максимума приводит к расстояниям, сходным с расстояниями в кристалле. Сделано заключение о тетраэдрической координации с тетраэдрами в качестве структурных единиц в аморфном и кристаллическом состояниях.

Подобное же заключение для двух первых координационных сфер сделано для аморфного соединения CdSnAs_2 ; однако последующие максимумы KPP уже не соответствуют расстояниям в кристалле.

У Вайполина и др. [259] для стеклообразного CdGeAs_2 было найдено из KPP $r_1 = 2,60$ Å, $N = 3,76$.

Исследуя методом Р аморфную структуру соединений $\text{Cd}(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{As}_2$, авторы [260] получили для CdGeAs_2 из KPP $r_1 = 2,56$ Å, $N = 3,82$. У кристалла расстояние Ge — As равно 2,41 Å, Cd — As — 2,72 Å; $r_1 = 2,56$ Å — сред-

Таблица 51

Значения r для соединений $\text{Cd}(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{As}_2$ [260]

Состав x	$r, \text{Å}$			N
	I	II	III	
0,0	2,56	4,14	4,90	3,82
0,1	2,57	4,10	4,92	3,73
0,2	2,60	4,03	5,08	3,69

нее из них. Отмечается сходство с кристаллом также в пределах первых двух координационных сфер. Расчет ФРП для микрокристаллической модели привел к аналогичным результатам.

Для соединений $\text{Cd}(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{As}_2$ вычислялся СФ при $x = 0,0; 0,1; 0,2$. С увеличением содержания Sn пики СФ слегка отклоняются к малым значениям s . Данные из КР приведены в табл. 51.

Si_3N_4 . Пленки нитрида кремния изучались методом Э [261]. Пленки получали плазмохимическим методом и бомбардировкой ионами Ag^+ , P^+ и B^+ с последующим отжигом. Найденные параметры ближнего порядка: $r_1 = 1,75$, $r_2 = 2,95$, $r_3 = 3,8 \text{ Å}$ (слабо выявлено); $N_{\text{Si}, \text{N}} = 4,0 - 4,3$; $N_{\text{N}, \text{Si}} = 3 - 3,3$. Делается вывод о тетраэдрической координации, что совпадает с ближним порядком в кристалле Si_3N_4 . Расстояние $r_1 = 1,75 \text{ Å}$ соответствует расстоянию Si - N в тетраэдре SiN_4 ; $2,95 \text{ Å}$ отвечает расстояниям $\text{N}_1 - \text{N}_1$ и $\text{Si}_1 - \text{Si}_1$. Дальнейший анализ показывает, что характерная для кристалла группа из трех тетраэдров SiN_4 , соединенных вершинами, сохраняется в аморфных пленках. Оценен размер области ближнего порядка как 10 Å .

Исследовалось окружение металлоида Ge ближайшими соседями в стекле $\text{Pd}_{78}\text{Ge}_{22}$, полученном охлаждением, и в аморфном $\text{Pd}_{80}\text{Ge}_{20}$, полученном распылением [305].

Одним из наиболее хорошо изученных типов стеклоформирующих сплавов является переходный или благородный металл — "хозяин", к которому добавляется приблизительно 20 атомных процентов металлоида — В, Pb, Si или Ge. При таком составе точка плавления очень низка, часто на 700 К ниже, чем для чистых сплавов. Невероятно предположить, что в бинарных сплавах оба компонента просто беспорядочно расположены; скорее в стекле и, вероятно, в расплаве имеет место химическая упорядоченность.

В модели Полка [306] рассматриваются стекла ПМ — металлоид. Каждый металлоид окружен восьмью или девятью атомами металла в широком диапазоне радиусов, но ближайших соседей металлоидов нет.

В аморфных препаратах данной работы Ge имеет ближайшими соседями 8,6 атома Pb на расстоянии $2,49 \text{ Å}$. Это значительно меньше, чем если бы Ge был ближайшим соседом. Это сильное прямое доказательство химической упорядоченности. Следовательно, можно поставить вопрос о применимости моделей, основанных на структуре, определяемой только атомами металла.

Методом Н исследованы три стеклообразных препарата [307]: чистый As_2S_3 , As_2S_2 с 0,75 ат.% Cu и As_2S_3 с 1,5 ат.% Cu. Преимущество мето-

да — слабое термическое поглощение нейтронов в препарате и независимость амплитуды когерентного рассеяния от угла. ФРП были получены фурье-преобразованием экспериментальных данных. Метод Р использовался как контроль идентификации образования кристаллов в стеклообразной матрице.

Экспериментальные интенсивности для трех составов существенно не отличаются. Максимумы: $s = 1,25; 2,3; 3,25; 6$ и $\approx 9,0 \text{ \AA}^{-1}$. Подчеркивается, что пик $1,25 \text{ \AA}^{-1}$ практически совпадает с рефлексом структуры орнамента; во всех трех соединениях орнаментная слоистая структура сохраняется со средним межслоевым расстоянием 5 \AA . ФРП слегка изменяются с увеличением содержания Си. Два первых пика при $r = 2,3$ и $3,5 \text{ \AA}$ — главные межатомные расстояния, включая кратчайшее As — As. Пики за $5,5 \text{ \AA}$ — внутрислоевые и межслоевые расстояния. Площадь под первым пиком $3,03$ означает, что каждый атом As окружен тремя атомами S. Это пирамида AsS_3 — основной координационный полиэдр в трех соединениях.

Структура стеклообразных препаратов Fe — В и Fe — Ni — В [308] изучалась методом Р. Экспериментальные ФРП и рассеяние рентгеновских лучей можно аппроксимировать аналитическими выражениями, содержащими только физически значимые переменные параметры.

Настоящая полуэмпирическая модель [309] приводит к ряду структурных параметров: r , КЧ, среднеквадратичные флуктуации r до $5 - 8$ центральных координационных сфер.

Использование полуэмпирической математической модели аморфных структур иллюстрируется на примере препарата $\text{Fe}_4\text{N}_{14}\text{B}_2$. Различия между характеристическими функциями стекла и его расплава можно также объяснить в рамках модели.

ГЛАВА III

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

Для бинарных систем в аморфном и жидком состояниях расчет КРР достаточно сложен, так как нужно учитывать процентный состав входящих элементов и различную рассеивающую способность атомов; помимо этого, надо различать всевозможные способы объединения элементов. Элементы могут реагировать друг с другом, образуя новое химическое соединение. Они могут образовывать в твердом состоянии твердый раствор; тогда на КРР для жидкого раствора можно получить сведения о наличии преобладающего элемента с возможно измененными межатомными расстояниями из-за внедрения атомов другого компонента. Наконец, элементы могут образовать эвтектический сплав и в таком случае в КРР должны выявиться оба элемента.

Na – K. Жидкие сплавы Na – K исследовались в работе [71] методом Р в MoK α -излучении с кристаллом NaCl в качестве монохроматора. Вводились поправки на поглощение, поляризацию и некогерентное рассеяние. Температура исследования 115°C. Состав: 87,8; 53,6; 34,9; 21,6; 6,6 ат.%K. В кривых интенсивности (рис. 51) главный максимум хорошо выражен, второй – широкий и низкий и третий – едва заметный. Чем больше содержание K в составе, тем больше положение первого пика интенсивности сдвигается к малым углам. Для смеси атомов разного рода вводится усредненный СФ на электрон f_e и принимается, что СФ для любого атома линейно пропорционален этому среднему СФ. Усредненный СФ на электрон принимается в виде

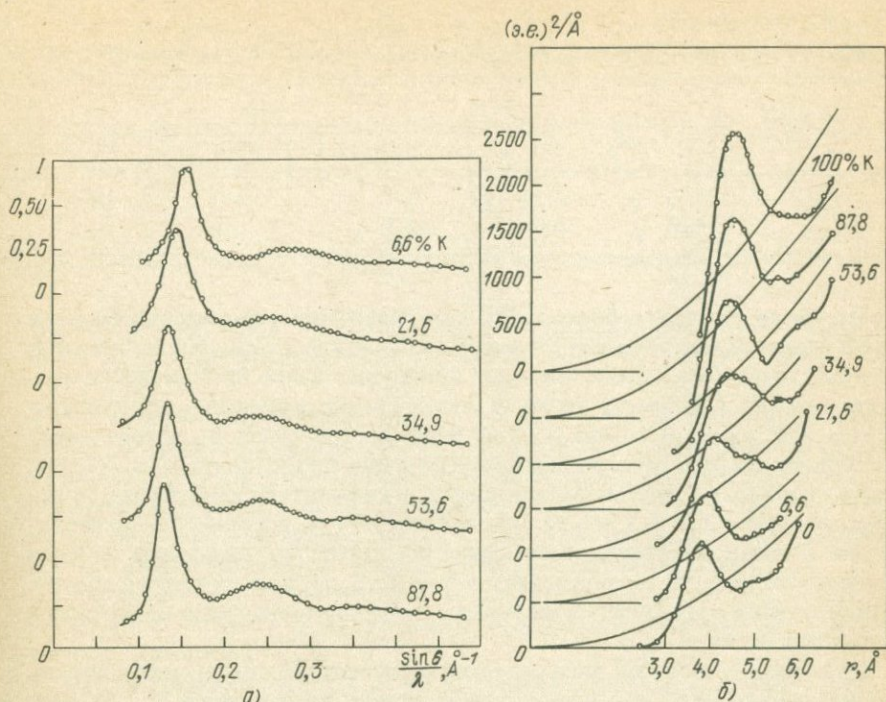
$$f_e = (af_{Na}^2 + bf_K^2)/(aZ_{Na}^2 + bZ_K^2).$$

Здесь коэффициент a означает часть атомов Na, b – часть атомов K в составе. Подобно этому принимается

$$\Sigma f_m^2 = af_{Na}^2 + bf_K^2.$$

Интенсивность некогерентного рассеяния также выражается суммой в соответствующих пропорциях Na и K: В КРР главный пик с увеличением содержания K отклоняется к большим значениям r . Кривая зависимости r от состава имеет вид плавной кривой без точек перегиба, по которой можно заключить, что в жидких сплавах Na – K молекул Na $_2$ K не существует.

Al – Cu. Трилля и Такахаши [262] изучали сплав Al – Cu в аморфном состоянии методом Э. Пленки готовили испарением из одного или двух источников на кристалл каменной соли, находящийся при 20 или 300°C. При осаждении на холодную (20°C) подложку из двух источников получают смесь двух металлов в изменяющихся пропорциях: подвижность атомов мала. При 300°C на электронограмме появляется большое число колец от



Р и с. 51. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) расплава Na-K [71].

соединения CuAl_2 . Если же вести испарение из одного источника, можно получить диффузные кольца, которые со временем переходят в определенные фазы, например ориентированную фазу θ , т.е. CuAl_2 . При 300°C , испаряя из одного источника, получают фазы CuAl_2 , Cu_3Al_4 и т.д. При испарении сплава (20°C) электронограмма показывает смесь двух металлов: решетка CuAl_2 полностью диссоциирует, и образуется твердый раствор Cu в Al. Со временем (один месяц при 18°C или 30 минут при 300°C) образуется, по-видимому, фаза θ' . На горячей подложке сразу осаждается тетрагональная фаза CuAl_2 .

Pb - Bi. Скрышевским [54] было проведено исследование жидкого эвтектического сплава состава Pb - 1,3 Bi методом Р. По виду КРР автор предположил в расплаве существование двух типов упаковок: со структурой **Pb** и со структурой **Bi**. Подсчет площади под первым максимумом показал совпадение с точностью 3 - 4% с площадью экспериментальной, что подтвердило предположение.

ТП сплава Pb - Bi (45,5 ат.%) 125°C . Сплав исследовался методом Р Лашко и Романовой [263] при температуре 130°C . Из КРР $r_1 = 3,45 \text{ \AA}$; $N_{\text{Bi}} = 7$, $N_{\text{Pb}} = 11$. Сравнение с данными для чистых компонентов позволило сделать вывод о существовании в расплаве небольших областей, состоящих преимущественно из атомов одного сорта с упаковкой, как в чистых компонентах.

Шарра и др. [50] исследовали методами Р и Н жидкие сплавы Pb - Bi с содержанием Bi от 30 до 80 весовых процентов. При сравнении с твердыми

Таблица 52

Положения s максимумов интенсивности и значения r и N из ФРП для сплава Pb – 12% Bi

$s, \text{Å}^{-1}$					
I	II	III	IV	V	VI
2,51	4,15	6,30	8,1	10	12
2,27	4,03	6,0	8,2	—	—

структурами у сплавов, богатых Pb, число ближайших соседей оказывается почти одинаковым. Твердый Pb имеет 12 ближайших соседей в кубической плотной упаковке; β -фаза, имеющая преимущественно беспорядочное распределение Pb и Bi, имеет также 12 соседей в гексагональной плотной упаковке. Для жидкого сплава до ~ 60 весовых процентов Bi среднее число ближайших соседей остается постоянным, а для чистого Bi на 1 – 2 больше, чем у твердого, т.е. восемь вместо шести. У твердого Bi имеется три атома на расстоянии 3,105 Å и три на расстоянии 3,474 Å, у жидкого – промежуточные значения. Поражает уменьшение плотности при плавлении твердых сплавов, богатых Pb, с сохранением КЧ 12 на более коротком среднем расстоянии, чем в кристалле. Предложена модель координации пентагонального додекаэдра.

Фуджиге [264] на аппаратуре, сконструированной для электронографических исследований при низких температурах, изучал сплав Pb – 12% Bi. Сплав имеет метастабильную фазу, которая становится сверхпроводящей ниже 6,9 К и при нагревании до 8,9 К переходит в другую, стабильную. Эта последняя становится сверхпроводящей ниже 7,7 К. При 9 К сплав мгновенно переходит в кристаллическое состояние. Так как разница атомных факторов рассеяния Pb и Bi очень мала, для обоих элементов был принят атомный фактор Pb. Кривая интенсивности имеет максимумы, указанные в табл. 52, в которой для сравнения приведены данные нейтрографии. При вычислении вводился фактор затухания с константой $B = 0,016 \text{Å}^2$ и среднее квадратичное отклонение 24 при $A = 0,002 \text{Å}^2$.

Вывод: пленка сплава Pb – 12% Bi аморфна; функция $W(r)$ за 6 Å максимумов не имеет.

Hg – Tl. Смолман и Фрост [265] получили от жидкого сплава Hg – Tl методом Р кривые интенсивности и КРП для разных составов.

Hg и Tl близки по атомным номерам, и анализ можно вести, как для одноатомной жидкости. Использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Брали трижды перегнанную Hg и спектроскопически чистый Tl. Атмосфера аргона обеспечивала

Таблица 53

Значения r и N для сплава Hg – Tl [265]

$r, \text{Å}$	Содержание Tl, %				N	Содержание Tl, %			
	Hg	8,5	30	34		Hg	8,5	30	34
3,1	3,1	3,25	3,3		8,2	7	9	9,1	

ФРП				Метод	Литература
$r_1, \text{Å}$	N_1	$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$		
3,25	8,5	5,2	7,8	Э	264
3,40	9,5	6,6		Н	48

отсутствие окисления Tl. Применен фактор затухания в КРП и экстраполяция кривой интенсивности от $s = 0,14 \text{Å}^{-1}$ до $s = 0$. Пределы измерения $s = 1 - 7 \text{Å}^{-1}$.

Состав изучаемых сплавов Hg – Tl: 8,5, 30, 34, 40% Tl. Положения максимумов на кривой интенсивности чистой Hg согласуются с данными нейтрографии [10] и рентгенографии из других работ. Первый максимум не раздваивается. Данные из КРП приведены в табл. 53. У сплавов с 30 и 40% Tl первый максимум раздвоен. Сплав с 40% Tl – эвтектика. При введении фактора затухания $\exp(-as^2)$, где $a = 0,03$, раздвоение исчезает.

Расстояние $r = 3,3 \text{Å}$ совместимо с агрегацией молекул Hg_5Tl_2 , непрерывно образующихся и разрушающихся в матрице беспорядочно расположенных атомов Hg и Tl.

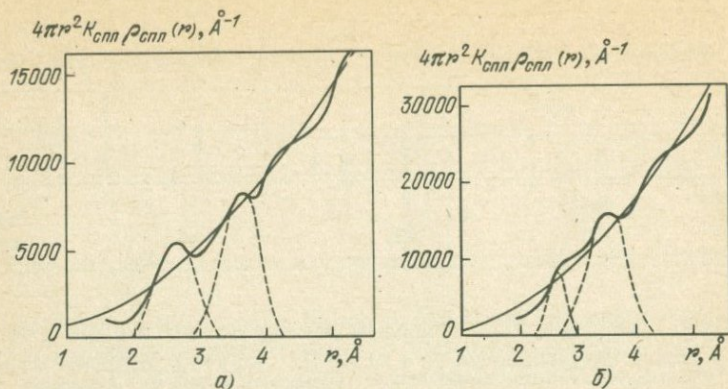
Al – Sn. Жидкий сплав Al – Sn состава от 80 до 20% Al исследовался Бубликом и Бунтарем [36, 266] при температурах от ТП до 700 – 750 °С методом Э. Кривые интенсивности при температурах, близких к ТП для всех концентраций, можно рассматривать как результат аддитивного наложения кривых интенсивности жидких металлов. При повышении температуры максимумы интенсивности смещаются к малым значениям s .

Из КРП (рис. 52 и 53) при ТП для сплавов с 40 и 80% Al выявлены два максимума при $r = 2,70$ и $3,50 \text{Å}$, которые соответствуют наиболее вероятным расстояниям между атомами Al и Sn. При повышении температуры на КРП появляются третий максимум, соответствующий расстоянию между разноименными атомами при $r = 3,10 \text{Å}$. Величина этого максимума растет с ростом температуры, а величина двух первых уменьшается.

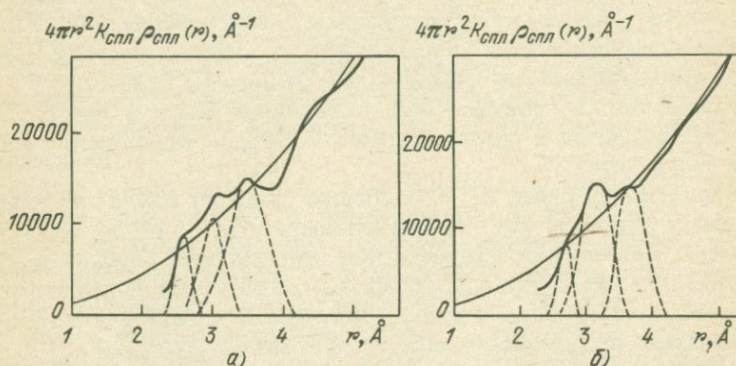
Для всех концентраций с повышением температуры r_1 увеличиваются от 2,70 (80% Al) до 2,80 Å (20% Al); r_2 растет от 3,50 (80% Al) до 3,80 Å (20% Al). Третий максимум остается в пределах 3,03 – 3,15 Å. КЧ для всех сплавов показывают уменьшение с ростом температуры расстояния Al – Al от 10 до 5 Å; то же изменение наблюдается для расстояния Sn – Sn с тем отличием, что для сплавов с большим содержанием Al КЧ меньше, чем для сплавов с меньшим содержанием Al.

Вывод: при небольших перегревах число одноименных соседей Al и Sn близко к КЧ в соответствующем жидком металле. С повышением температуры возрастает число связей между разноименными атомами, происходит перемешивание частиц, приводящее к образованию более однородной структуры сплава.

Bi – Sn. В работе [267] проведено исследование жидких сплавов Bi – Sn методом Э для различных концентраций компонентов. Пленки металла 30 – 40 · 10⁻⁷ см толщиной укреплялись между слоями тончайшего кварца



Р и с. 52. Кривые радиального распределения для сплавов Al-Sn с 80 (а) и 40 (б) ат.% Al [36, 266].



Р и с. 53. Кривые радиального распределения для сплавов Al-Sn с 40 ат.% Al при 600 (а) и 700°С (б) [36, 266].

$l = 2 \cdot 10^{-7}$ см. Температура исследования 290°С. Металлы Bi и Sn достаточно тяжелы, и поправка на некогерентное рассеяние не вносилась. Нормирование экспериментальной кривой интенсивности проводили по методу сравнения площадей $l(s) \cdot s^2$ и $[\sum_a^p f_a^2(s) m_a] s^2$. При этом

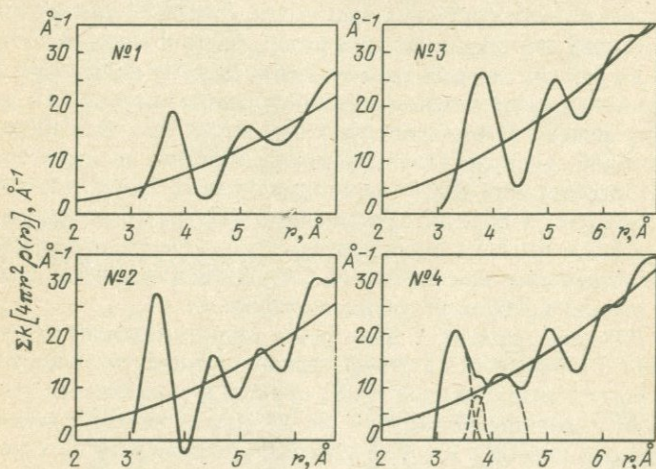
$$\sum_{a=1}^p f_a^2(s) m_a = C_1 f_1^2 + C_2 f_2^2,$$

где C_1 и C_2 — концентрации компонентов в атомных долях. КРР вычислялись также с учетом концентрации компонентов. Табл. 54 показывает изменение максимумов интенсивности с составом. Анализ КРР (рис. 54) приводит к следующим результатам. I. Чистые Sn и Bi: у Sn $r_1 = 3,25 \text{ \AA}$, $N_1 = 10$ — совпадение с литературными данными; у Bi $r_1 = 3,85 \text{ \AA}$, $N_1 = 7,02$ в согласии с [36, 266]. II. Эвтектика: Sn 41% — Bi 59%. Первый максимум сложный, он состоит из трех, $r_1 = 3,30$, $r_2 = 4,15 \text{ \AA}$ малый, $r_3 = 3,75 \text{ \AA}$ очень малый. Это Sn — Sn; Bi — Bi; Bi — Sn соответственно. Расчет числа ближай-

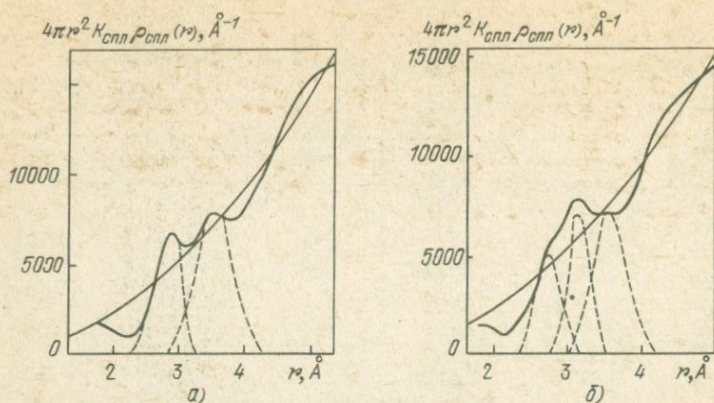
Сплав, весовые проценты	$s, \text{Å}^{-1}$				
	I	II	III	IV	V
Sn – Bi					
100 –	2,22	–	2,90	4,25	6,15
80 20	2,14	–	2,57	4,07	5,10
60 40	2,12	–	–	4,05	5,85
40 60	2,10	–	3,05	3,95	6,05
20 80	2,08	–	–	3,75	5,19
– 100	1,98	2,22	3,14	3,80	5,05

ших соседей показал, что вокруг атома Sn имеется 7,8 атома Sn на расстоянии 3,35 Å и 2,1 атома Bi на расстоянии 3,85 Å. Общее число 9,9 – КЧ чистого Sn. Вокруг атома Bi имеется 2 атома Sn на расстоянии 3,85 Å и 5,2 атома Bi на расстоянии 4,15 Å. Общее КЧ 7,2 близко к КЧ чистого Bi. Анализ КРП промежуточного состава привел к выводу: атомы распределены так, что в окружении любого атома находятся атомы того и другого сорта.

Al – In. Методом Э в работе [36] исследовались жидкие сплавы Al – In, содержащие 80, 70 и 60 ат.% Al. Каждый сплав исследовался при двух температурах. С повышением температуры положения максимумов интенсивности почти не меняются, за исключением сплава с 50% In: в нем максимум сдвигается к малым s . Вместо третьего и четвертого максимумов появляется промежуточный. КРП показаны на рис. 55. При 680 °C $r_1 \approx 2,8$, $r_2 = 3,5$ Å. Полагают, что оба максимума отвечают связям между атомами Al – Al и In – In соответственно. При 750 °C эти максимумы снижаются и почти сгла-



Р и с. 54. Кривые радиального распределения атомов для сплавов Bi–Sn с содержанием весовых процентов Sn – 80 (№ 1), 60 (№ 2), 20 (№ 3) и эвтектика (№ 4) [267].



Р и с. 55. Кривые радиального распределения для сплава Al-In с 80 ат.% Al при 680 (а) и 750°С (б) [36].

живаются, а между ними возникает новый пик при $r = 3,2 \text{ \AA}$, отвечающий расстоянию между разноименными атомами. КЧ с повышением температуры заметно уменьшаются. Табл. 55 показывает эти изменения.

Вывод: в жидком сплаве Al - In при температуре на несколько градусов выше ТП происходит перемешивание частиц.

Общий вывод: работы [36, 266, 267] показывают, что тонкие пленки $2 - 3 \cdot 10^{-6}$ см толщиной от жидких сплавов Al - Sn, Bi - Sn и Al - In при температурах, близких к точке кристаллизации, состоят из областей, обогащенных одним компонентом. Характер упаковки в этих областях сходен с упаковкой атомов в чистых жидких металлах. Заметное перемешивание частиц происходит лишь при температурах, превышающих ТП на несколько десятков градусов.

Такие же жидкие сплавы исследовались Лашко и Романовой [263, 268]. Применялась высокотемпературная вакуумная камера с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Определяя строение некоторых металлических жидких сплавов, авторы замечают, что во многих случаях рентгеновские данные позволяют сделать вывод не только о пространственном распределении атомов, но и о характере межмолекулярного взаимодействия в жидкости. Так, если энергетически более выгодной является связь одноименных атомов, то в жидкости следует ожидать образования двух типов группировок: одну, обогащенную одним компонентом, и другую, обогащенную вторым компонентом. Если энергетически более выгодна связь разноименных атомов, то возможно образование либо химического соединения, либо более или менее правильного чередования атомов в небольших областях жидкости.

Исследуя ближний порядок в некоторых жидких бинарных системах с концентрацией, отвечающей: а) концентрации твердого раствора и б) стехиометрическому составу, авторы [268] пришли к заключению, что наиболее вероятным в жидком сплаве Pb - Sn состава а) является статистическое распределение атомов с КЧ, как у чистых компонентов. Тот же вывод можно сделать для сплава Sn - Bi состава а).

В работе [263] исследованы жидкие сплавы: Bi - Sn, Bi - Pb, Sn - Zn. Из полученных значений r и N следует, что в жидких сплавах эвтектических

Таблица 55

Значения r и N для сплава Al - In [36]

Сплав (% In)	$T, ^\circ\text{C}$	$r, \text{Å}$			
		Al - Al	In - In	Al - In	In - Al
20	680	2,85	3,50	—	—
	750	2,85	3,55	3,2	3,2
30	670	2,80	3,50	3,2	3,2
	760	2,80	3,60	3,2	3,2
50	670	2,80	3,55	3,2	3,2
	850	2,80	3,60	3,1	3,1

Таблица 55 (окончание)

Сплав (% In)	$T, ^\circ\text{C}$	N			
		Al - Al	In - In	Al - In	In - Al
20	680	10,0	9,2	—	—
	750	8,0	5,4	1,2	4,8
30	670	9,8	9,1	0,3	0,7
	760	8,6	6,5	1,7	4,0
50	670	9,3	9,0	1,0	1,0
	850	6,0	6,5	4,5	4,5

Таблица 56

Положения максимумов интенсивности и значения r и N для системы Zn - Hg [269]

Состав	$T, ^\circ\text{C}$	$(\sin \theta)/\lambda, \text{Å}^{-1}$			N_{Zn}	$r_1, \text{Å}$
		I	II	III		
100% Hg	20	0,190	0,360	0,525	8,0	3,12
8,7% Zn	70	0,194	0,368	0,530	8,4	3,02
12,0% Zn	70	0,200	0,372	0,540	8,6	3,00
21,0% Zn	110	0,202	0,374	0,540	8,9	3,00
100% Zn	460	0,228	0,380	—	10,8	2,94

Таблица 57

Значения r для жидкого сплава Cd - Sn [270]

Номер сплава	Сплав (% Cd)	$r, \text{Å}$				
		I	II	III	IV	V
	0	3,25	4,42	—	—	6,61
1	15	3,25	4,15	—	5,50	6,50
2	25	3,22	4,10	5,05	—	6,50
3	32, 25	3,19	4,07	—	5,65	6,45
4	45	3,15	4,06	5,00	5,65	6,40
5	60	3,10	4,05	4,95	5,80	6,70
(350 °C)	100	3,06	4,00	—	5,81	—

кой концентрации существуют небольшие области, состоящие преимущественно из атомов одного сорта с упаковкой, как в чистых компонентах.

Эта "квазиэвтектическая" структура, видимо, сохраняется и выше точки кристаллизации, например для сплава Sn — Zn при 300 и 500 °С. Однако с повышением температуры КЧ несколько уменьшаются.

Al — Ag, Au — Sn. Сплав Al — Ag состава 61; 36,3; 92,7; 95,5 ат.% Al исследовался [268] в MoK α -излучении. Максимумы интенсивности не сдвигаются. Анализ кривой распределения приводит к выводу, что в жидких сплавах вблизи кривой ликвидуса атомное распределение характеризуется наличием атомов Ag в первой координационной сфере Al. При этом число атомов Ag таково, что в случае эвтектики обнаруживается тенденция к объединению атомов разного рода. Предположение о "квазиэвтектической" структуре или о беспорядочном чередовании атомов не согласуется с экспериментальными данными.

В сплаве Au — Sn стехиометрического состава около половины атомов вблизи ТП сохраняет ближний порядок, как в кристалле, другая часть распределяется статистически с КЧ 10.

Zn—Hg. Карликов [269] исследовал жидкие растворы Zn в Hg методом Р в вакуумной камере с монокроматическим медным излучением. В табл. 56 приведены положения максимумов интенсивности для чистых металлов и трех составов.

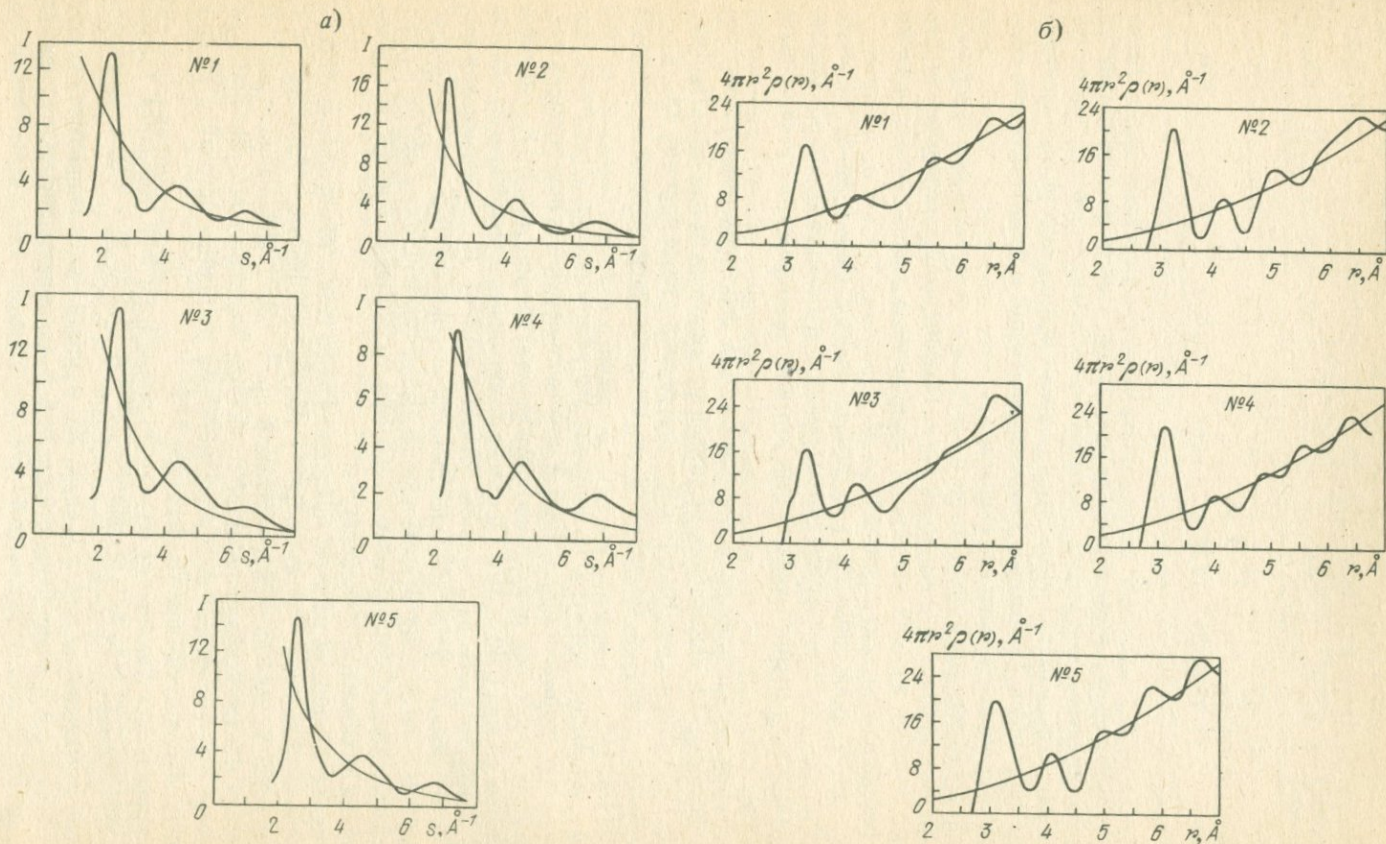
Из таблицы видно, что максимумы интенсивности от растворов занимают промежуточные положения между их положениями в чистых компонентах. По мере увеличения концентрации Zn первый максимум расширяется, сдвигаясь от своего положения в Hg к положению в Zn.

Вывод: исследованные жидкие амальгамы Zn относятся к группе физических растворов.

Cd — Sn. Алексеев и Евсеев [270] исследовали жидкие сплавы системы Cd — Sn методом Э. Температура опыта 300 °С. При более высокой температуре происходит сильное обеднение сплавов кадмием. Пленки толщиной $3 \cdot 10^{-6}$ см наносили на полистирол с последующим отделением его с помощью растворителя. Так как Cd и Sn достаточно тяжелы, поправку на некогерентное рассеяние не вносили. Нормировку экспериментальной кривой интенсивности производили путем сравнения площадей [4]. Учитывали концентрацию атомов. На кривых интенсивности (рис. 56) дополнительных максимумов, которые были бы не характерны для Cd или Sn, не наблюдалось. В табл. 57 сведены полученные из КРР результаты. В сплаве № 3 замечается тенденция к раздвоению максимума. У кристаллического Cd максимум $r_2 = 4,00 \text{ \AA}$ отсутствует. Некоторые авторы считают его ложным; однако высота его от чистого Sn до чистого Cd не уменьшается, а, наоборот, повышается. Пик r_3 — спорный: ни у Cd, ни у Sn его нет. Пик r_4 характерен для Cd, r_5 — для Sn.

КЧ вычислялись для случая квазиэвтектики и для хаотического распределения атомов. И в том, и в другом случае они оказались правдоподобными, так что не представляется возможным решить, какой вид атомного распределения более вероятен при данной концентрации.

Al — Fe. Блек и Кендл [271] высказывают положение, что богатые алюминием соединения переходных металлов образуют сложные структуры, основанные, по-видимому, на полиэдрах, в которых 9 или 10 атомов Al ок-



Р и с. 56. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) для сплавов Cd-Sn [270].

Состав, температура и плотность жидкого сплава Hg – In [272]

Молярная доля Hg	1,0	0,9	0,7	0,5	0,3	0,0
$T, ^\circ\text{C}$	23	24	24	24	140	175
Плотность, г/см ³	13,54	12,76	11,68	10,28	9,01	7,08

ружают центральный атом переходного металла. Если связи внутри полиэдров много сильнее, чем между полиэдрами, то только эти последние будут разупорядочены в расплаве, так что в расплаве будут существовать единицы в виде полиэдров. Некоторые аномалии плотности в жидких сплавах Al – Fe, видимо, поддерживают эту гипотезу.

Для проверки этого положения проводились рентгеновские исследования жидких сплавов в вакуумной печи. Рассчитывались различные структурные модели жидких сплавов и сравнивались с экспериментальными измерениями от жидких сплавов Fe – Al.

Hg – In. Жидкий сплав Hg – In исследовался Кимом и др. [272] методом Р (табл. 58). Максимумы интенсивности симметричны, что объясняется одинаковым распределением пар, которые существуют по всей области составов.

Функция интенсивности модифицировалась фактором обострения, что компенсировалось вычислениями вклада максимумов от пар Hg – Hg, Hg – In и In – In. Для чистых Hg и In КЧ ~ 8 . В данной работе принято 7,8.

Делается вывод о беспорядочном распределении атомов в жидком сплаве Hg – In.

Cu – Ag. Мадер и др. [273] получали аморфные пленки Cu – Ag, а также Cu – Co толщиной 600 – 1000 Å при одновременном испарении на подложку, находящуюся при комнатной температуре или при 80 К. Электронограмма сплава с 40 – 50% Cu всегда показывала метастабильную единую фазу твердого раствора в полном согласии с [274]. После нагревания при 550°С в течение одного часа электронограмма показывала две ГЦК-фазы. Сплав с 35 – 60 ат.% Ag, осажденный на аморфную подложку при 80 К, дает электронограмму с диффузными кольцами от аморфного вещества при нагревании до комнатной температуры.

Техникой закалки из пара, представляющей собой конденсацию пара на холодную подложку, Фуджиге [275] получал аморфные пленки Ag – Cu. Диффузные кольца на электронограмме при $\sim 100^\circ\text{C}$ мгновенно переходят в резкие кольца кристаллической структуры. Условия приготовления препаратов: одновременное испарение металлов из одного источника на подложку, находящуюся при температуре 77 К.

Определялись функции $rU(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]$ и ФРП. Вводился фактор затухания; $s_{\text{макс}} = 10 \text{ \AA}^{-1}$. Из ФРП $r = 2,9; 5,0; 7,3 \text{ \AA}$; $N_1 = 9,0$; среднеквадратичное смещение $\sqrt{\Delta r^2} = 0,16 \text{ \AA}$. КЧ в плотно упакованной структуре $N_1 = 12$; $r = 2,9 \text{ \AA}$ очень близко к $r = 2,88 \text{ \AA}$ для кристаллического серебра при 20°С: пленка может быть богата серебром, так как давление пара Ag

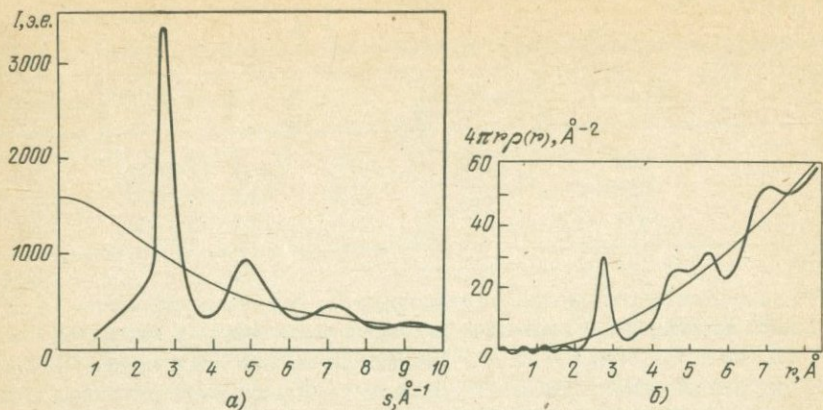
Значения s и r для сплава Cu – Ag [276]

	Пленка	Жидкость		Пленка	Жидкость
s_1	2,72	2,77	$r_1, \text{Å}$	2,76 ($N = 12$)	2,70
s_2	4,53	5,05	$r_2, \text{Å}$	4,81 ($N = 24$)	5,05
	5,35		$r_3, \text{Å}$	7,38 ($N = 48$)	7,35

много выше, чем у Cu при той же температуре. Большая величина $\sqrt{\Delta r_1^2}$ позволяет думать, что в первом максимуме отражены расстояния Ag – Ag, Cu – Cu, Ag – Cu. При $s > 20 \text{Å}^{-1}$ они могли бы быть разделены. По быстрому затуханию максимумов $U(r)$ можно судить о размерах упорядоченных областей, которые составляют несколько ангстрем. Так как пленка при $\sim 100^\circ\text{C}$ становится метастабильной единой фазой ГЦК-структуры, можно сделать вывод, что атомы Ag и Cu в только что сконденсированной пленке распределены гомогенно. Следовательно, пленка сплава, безусловно, находится в аморфном состоянии.

Вагнер и др. [276] исследовали сплав Cu – Ag на молибденовом излучении монохроматизированным кристаллом кварца. Сплав испаряли на пластинку стеклообразного кремнезема, находящуюся при температуре жидкого азота. Толщина пленки 10 000 Å. Цель работы – сравнение аморфного состояния с жидким. Температура исследования 1000°C . Вакуум $3 \cdot 10^{-7}$ тор; $s_{\text{Макс}} = 15 \text{Å}^{-1}$. Состав Ag – 52% Cu. Интерференционная функция $I(s)$ для пленки, полученной закалкой из пара, сравнивается с интерференционной функцией для жидкости и для ГЦК-модели. Найдено полное сходство для пленки с моделью, кроме высоты пиков. Домены малы, поэтому близкие рефлексы размываются и сливаются, образуя диффузное кольцо. Среднее значение параметра для ГЦК-решетки $a = 3,92 \text{Å}$. Отсюда следует, что размер доменов должен быть $< 16 \text{Å}$. Модель содержит 125 атомов, что приводит к размеру частиц $< 15 \text{Å}$. В табл. 59 даны положения максимумов интенсивности s для пленки (закалка из пара) и для жидкости, а также r и КЧ из ФРП. Отношение r_2/r_1 для пленки, близкое к $\sqrt{3}$, наблюдается в ГЦК-структуре. Для жидкости $r_2/r_1 = 1,86$, что характерно для плотно упакованных жидких металлов. В ФРП имеется второй малый пик при $3,9 \text{Å}$, $N_2 = 6$. Он реален и в модели также присутствует. Вышесказанное приводит к выводу, что пленка, полученная закалкой из пара, является микрополикристаллической с расположением атомов, как в ГЦК-структуре. Размер частиц $< 16 \text{Å}$. Пленка состоит из метастабильного твердого раствора Ag в Cu. Вывод не согласуется с выводом работы [275], где найдено аморфное состояние в пленке Ag – Cu, закаленной из пара. Причина может лежать в различной толщине пленок: 10 000 и 200 Å, и, возможно, в [275] была более высокая концентрация Ag.

Ni – Cr. Структура тонких пленок сплава Ni – Cr изучалась Бикнелом и др. [277, 278] методом Э и в электронном микроскопе. Пленки готовились конденсацией в вакууме на скел каменной соли. Оптимальная толщина пленок 150 Å. Ускоряющее напряжение 75 кВ. Ввиду большого сходства факторов атомного рассеяния атомов Ni и Cr расчеты производились, как



Р и с. 57. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) для аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ [28].

для одного среднего материала. Применялся вращающийся сектор s^2 и вводился искусственный температурный фактор $\exp(-as^2)$. Экспериментальные КРП получены для Ni и сплава Ni – Cr 80:20 при разных температурах: комнатной, 250, 280, 305 и 350 °С.

Из анализа ФРП заключают, что аморфные пленки сплава состоят из очень мелких кристалликов ГЦК- и ОЦК-фаз. Отжиг вызывает рост кристалликов. Сплавы с различным отношением Ni – Cr согласуются с фазовыми диаграммами для массивных металлов.

Pd – Si. Пленки аморфной фазы Pd – Si, полученные Дувецом и др. [280] быстрым охлаждением из расплава, исследовались методом Р и в электронном микроскопе. Сплавы содержали от 15 до 23 ат.% Si. При комнатной температуре фазы стабильны. Кристаллизация пленок происходит при 400 °С. Авторы исследуют физические свойства сплавов: электросопротивление приблизительно в 2,6 раза больше, чем у кристаллов при комнатной температуре. Аморфные сплавы Pd – Si имеют высокую электрическую проводимость, их термическая проводимость также велика. Сопротивление уменьшается линейно до 2 К. Узкая область концентрации по соседству с эвтектическим составом дает аморфные фазы. Эвтектическая температура низка по сравнению с температурой плавления компонент сплава.

Быстрой закалкой из жидкого состояния получен аморфный сплав $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ [281] и исследован методом Р в МоК α -излучении (рис. 57). Монохроматор – кристалл кварца; $s = 0,93 - 16,85 \text{ \AA}^{-1}$. Из ФРП $r_1 = 2,83 \text{ \AA}$; второй пик состоит из двух малых при 4,6 и 5,5 \AA ; $r_3 = 7,7 \text{ \AA}$; $N_1 = 11,75$; 11,6; 11,7. КЧ определялось способами (II), (IV) и (III).

Была рассчитана модель из 4000 равных по размеру жестких сфер диаметром 2,7 \AA . Сравнивались интерференционные функции, а не ФРП, поскольку последние испытывают сильное влияние от ошибок обрыва ряда. Есть общее совпадение, только интенсивность двух малых пиков второго кольца обратна.

Вывод: структура аморфного сплава может быть описана как беспорядочная упаковка жестких сфер.

Т а б л и ц а 60

Значения s , r , N и плотности для сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ [282]

$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	$s, \text{Å}^{-1}$			$r, \text{Å}$		
	I	II	III	r_1	r'_2	r_2
Аморфный	2,82	4,85	1,72	2,82	4,71	5,30
Жидкий (950 °C)	2,83	5,12	1,83	2,79	—	5,18

Т а б л и ц а 60 (окончание)

$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	$r, \text{Å}$		N_1	$d, \text{г/см}^3$
	r'_2/r_1	r_2/r_1		
Аморфный	1,67	1,88	11,8	10,6
Жидкий (950 °C)	—	1,86	11,3	10,1

Эти же сплавы $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ изучали Васеда и Масумото [282] методом Р. Определяли СФ $S(s)$; $s = 17,0 \text{ Å}^{-1}$. Кривая интенсивности экстраполировалась до $s = 0$ (табл. 60).

Второй пик СФ расщеплен, что не специфично для жидкого состояния. Отношение $s_2/s_1 = \text{const}$ для большинства жидких металлов и согласуется с моделью жестких сфер. Оценивалась функция распределения $\rho(r)/\rho_0$. При малых r функция $G(r) = -4\pi\rho_0r$. Внутри атомного диаметра функция распределения равна нулю. КЧ определялось по способу (III). Оно близко к 12 и свидетельствует о плотной упаковке в противоположность жидкости. Плотность аморфного вещества больше, чем жидкого сплава.

Чтобы выяснить, аморфна ли пленка или состоит из мелких кристалликов, пленки выдерживались при 180 °C в течение 300 мин. Дифракция показала диффузные кольца, но положение, ширина и глубина максимумов отличаются от первоначальных; однако есть совпадение с расположением атомов в ГЦК-структуре метастабильной фазы с $a_0 = 3,94 \text{ Å}$.

Вывод: пленка исследуемого сплава Pd – Si аморфна.

Васеда и Миллер [310] исследовали методом Р металлические стекла $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ и $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ с целью выявить структурные изменения, которые появляются в препаратах во время низкотемпературного отжига. В табл. 61 приведены соответствующие данные для этих стекол.

Кривые $si(s)$ и $G(r)$ показывают те же особенности, которые наблюдались ранее для других металлических стекол: относительно резкий первый пик $si(s)$, остальные меньше; расщепление второго пика $G(r)$; плечо на правой стороне второго пика $si(s)$. После низкотемпературного отжига для $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ наблюдались изменения, хотя и незначительные. Результаты: 1) высоты первого, второго и третьего пиков $si(s)$ увеличиваются на $\sim 2\%$, а высота плеча второго пика уменьшается на $\sim 3\%$. Когда препарат начинает кристаллизоваться, изменения высоты второго пика и плеча $si(s)$ обратны;

Таблица 61

Плотность, положения пиков в функциях $si(s)$ и $G(r)$ и площадь n под первым пиком $G(r)$, соответствующая координационному числу ближайших соседей пар атомов Pd – Pd и Pd – Si (или Ni – Ni и Ni – P) [310]

Pd ₈₀ Si ₂₀	Плотность, г/см ³	Положения пиков $si(s), \text{Å}^{-1}$		
		I	II	плечо
Только что охлажденный	10,62	2,82	4,85	5,62
Отожженный при 250 °С в течение 40 мин	10,66	2,82	4,82	5,60
Ni _{7,7} P _{2,3} только что охлажденный	7,82	3,06	5,36	6,06
Отожженный при 250 °С в течение 40 мин	7,83	3,06	5,37	6,07

Pd ₈₀ Si ₂₀	Плотность, г/см ³	Положения пиков $G(r), \text{Å}$			
		I	II	плечо	n
Только что охлажденный	10,62	2,81	4,69	5,29	11,9
Отожженный при 250 °С в течение 40 мин	10,66	2,81	4,68	5,23	12,1
Ni _{7,7} P _{2,3} только что охлажденный	7,82	2,56	4,21	4,78	12,4
Отожженный при 250 °С в течение 40 мин	7,83	2,55	4,21	4,77	12,7

2) положение первого пика $G(r)$ и его площадь, отражающая КЧ для пар Pd – Pd и Pd – Si, почти не изменяются, хотя плотность слегка увеличивается, на ~ 0,4%; 3) высота первого и второго пиков $G(r)$ увеличивается на ~ 2%, высота плеча у второго пика увеличивается на ~ 6%; 4) высота третьего, четвертого и пятого пиков $G(r)$ увеличивается на ~ 4 – 7%.

Вывод: влияние низкотемпературного отжига на структуру тетраэдрических единиц атомов быстро охлажденных стекол незначительно. Однако пункты 3) и 4) ясно показывают, что имеет место перестройка в относительных положениях тетраэдрических единиц без кристаллизации, что сопровождается уменьшением свободного объема.

Для электроосажденного $Ni_{77}P_{23}$ обнаружены только малые изменения, обязанные низкотемпературному отжигу при $350^\circ C$ в течение 30 мин. Металлические стекла, полученные медленным электроосаждением, оказываются совершенно стабильными, и структурная релаксация относительно мала.

Структура $Pd_{80}Si_{20}$ и $Au_{35}Ni_{65}$ сплавов, охлажденных из пара на подложки NaCl, выдерживавшиеся при температуре жидкого азота, исследовалась в электронном микроскопе и сканирующей дифракцией электронов [311]. Структура аморфного сплава $Pd_{80}Si_{20}$ описывается моделью ПБУ жестких сфер двух размеров без атомов металлоидов в качестве ближайших соседей. Ближайшие расстояния: Pd – Pd $2,75 \text{ \AA}$ и Pd – Si $2,65 \text{ \AA}$. Испаренные пленки $Au_{35}Ni_{65}$, полученные быстрой конденсацией на подложку, находящуюся при температуре жидкого азота, аморфны. Их структура также успешно описывается моделью ПБУ жестких сфер разных размеров без химического напряжения. Расстояния: Ni – Ni $2,45 \text{ \AA}$, Au – Au $2,85 \text{ \AA}$ и Au – Ni $2,65 \text{ \AA}$.

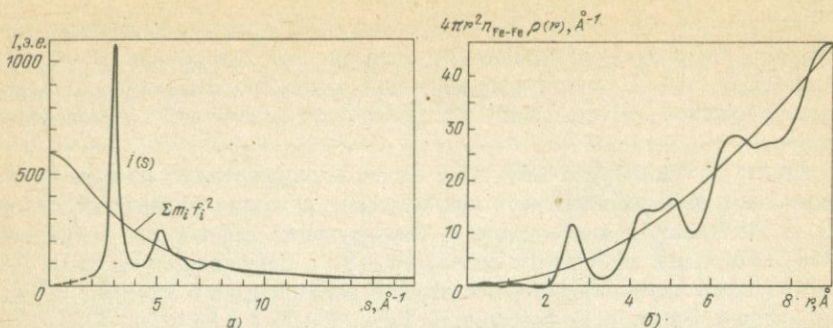
Au – Co. Фуджиге [283] получал аморфные пленки сплава Au – Co. Одновременное испарение из одного испарителя металлов при температуре подложки 77 K и быстрая закалка из пара давали электронограммы с диффузными кольцами; $s_{\text{макс}} = 10 \text{ \AA}^{-1}$. Анализировали функцию $rU(r) = 4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$, $r = 2,85; 4,9; 7,3 \text{ \AA}$, $N_1 = 5,5$. Среднеквадратичное отклонение составляет $0,19 \text{ \AA}$. Такая большая величина допускает предположение, что в ближайшем расстоянии отражены три вида расстояний: Au – Au, Co – Co, Au – Co. Высота пиков $U(r)$ резко падает с увеличением r ; ясно определены только первые соседи. Ввиду того, что пленка становится единой метастабильной фазой ГЦК, можно полагать, что оба сорта атомов Au и Co в только что сконденсированной пленке распределены гомогенно. Отсюда следует, что пленка сплава находится в аморфном состоянии. Атомы на холодной подложке не могут мигрировать. Когда два сорта атомов, не имеющих области растворимости, испаряются вместе на холодную подложку, образуется беспорядочная упаковка, т.е. аморфная структура вследствие частого появления контактов атомов разного рода.

Стабильность аморфной структуры различна: семи дней в вакууме, а иногда нескольких часов достаточно для перехода в кристаллическое состояние. На воздухе этот переход может произойти через несколько минут.

Cu – Sn. Нейтронографическое исследование жидких сплавов Cu – Sn проводилось в работе [284] с применением различных изотопов меди. В раздвоенных максимумах интенсивности один максимум вызван рассеянием областями, богатыми оловом, другой – областями, богатыми медью. Эти результаты можно рассматривать как доказательство существования различных типов упаковки атомов в двухкомпонентных жидких системах.

Fe – Ni. По Фуджиге [285] доказательством, что быстро охлажденные пленки металлов, сконденсированных из паровой фазы, аморфны, а не мелкокристаллически, может служить сравнение кривых $U(r) = 4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ от аморфных и кристаллических образцов. Для сплава Fe – 50% Ni эти кривые различны.

Ag – Ge. Пленки сплава Ag – Ge, закаленные из пара на подложке из стеклообразного SiO_2 при температуре жидкого N, исследовались методом Р на $MoK\alpha$ - и $CuK\alpha$ -излучениях. Вводились поправки на рассеяние от под-



Р и с. 58. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) для аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ [287].

ложки. Получена функция распределения [286]

$$G(r) = 4\pi r V(r)[\rho(r) - \rho_0],$$

где $V(r)$ — размер дифрагирующих доменов. Анализом функций интенсивности $I(s)$ и $G(r)$ показано, что пленки сплава состоят из твердого раствора Ag и Ge. Фаза Ag не аморфная, а мелкокристаллическая. Размер доменов увеличивается от 12 Å в Ge до 16 Å в сплаве Ag — 40 ат.% Ge. Фурье-анализ дает частицы размером (пик 111) 13 Å для Ge и 16 Å для Ag в сплаве Ag — 83 ат.% Ge. При увеличении концентрации Ag частицы его увеличиваются до 45 Å в сплаве Ag — 28 ат.% Ge.

FePC. Дин и Дувец [287] исследовали методом Р аморфный сплав состава 80 ат.% Fe — 13 ат.% P — 7 ат.% C. Сплав приготавливался быстрой закалкой из жидкого состояния. Применяли $\text{MoK}\alpha$ -излучение с изогнутым кристаллом LiF в качестве монохроматора и сцинтилляционным счетчиком для измерения интенсивностей; $s_{\text{макс}} = 17 \text{ \AA}^{-1}$. Для получения экспериментальных данных требовалось около 10 дней. Стабильность источника рентгеновских лучей и электронной счетной системы тщательно проверяли. Толщина препарата 200 мкм обеспечивала независимость поглощения от угла. Вносили поправки на фон и поляризацию (рис. 58).

Из KPP найдено $r = 2,6; 4,3; 5,1; 6,6 \text{ \AA}$, $N_1 = 13,1$. Превалируют пары атомов Fe — Fe. Структура сплава может быть описана разупорядоченной

Таблица 62

Значения r и N для сплавов Ni — P [289]

Состав, ат.% Ni	$r, \text{ \AA}$			N_1
	I	II	III	
73,8	2,567	4,29	4,89	13,02
76,0	2,565	4,45	4,88	12,97
77,2	2,560	4,33	4,90	12,97
78,9	2,547	4,41	4,88	12,98
81,4	2,544	4,43	4,92	12,01

решеткой центрированного куба железа, в которой атомы Fe имеют 13,1 ближайших соседей на расстоянии 2,6 Å.

Pb — Sb. Ишикава [288] получал тонкие пленки Pb — Sb конденсацией на подложку из коллодия при температуре жидких He и N. Методом Э исследовались составы с концентрацией атомов Sb от 17 до 100 ат.%. Пленки аморфны, как показал анализ ФРП и сравнение с результатами от модели, состоящей из мелких кристаллитов Sb и Pb. Вводили фактор затухания 0,016 и 0,020 Å⁻². Рассматривались пики функции $\rho(x)/\rho_0$. Первый пик совпадает с первым пиком у кристаллического Sb, но на месте второго пика 3,42 Å кристаллического состава имеется минимум у аморфного Sb.

Ni — P. Методом Р изучалась [289] структура некристаллических сплавов Ni — P. Препараты содержали от 73 до 81,4 ат.% Ni. Из анализа ФРП следует, что сплавы имеют лучший порядок, чем жидкие благородные металлы выше их ТП. Результаты даны в табл. 62. Высокая плотность некристаллических сплавов Ni — P позволяет предположить скорее непрерывную структуру, чем структуру, в которой внутренние границы разделяют малые упорядоченные области. Это применимо и к другим некристаллическим сплавам (металлическим) с подобной дифракционной картиной.

Продолжая работу с аморфными сплавами, Карджил [290] сравнивал функции распределения $W(r)$ для них и для модели из беспорядочно плотно упакованных жестких сфер. Модель должна содержать очень большое количество сфер — так, Финни (Тезисы. — Лондон, Университет, 1968) использовал несколько тысяч. Найдено полное совпадение $W(r)$ для сплава с 76% Ni.

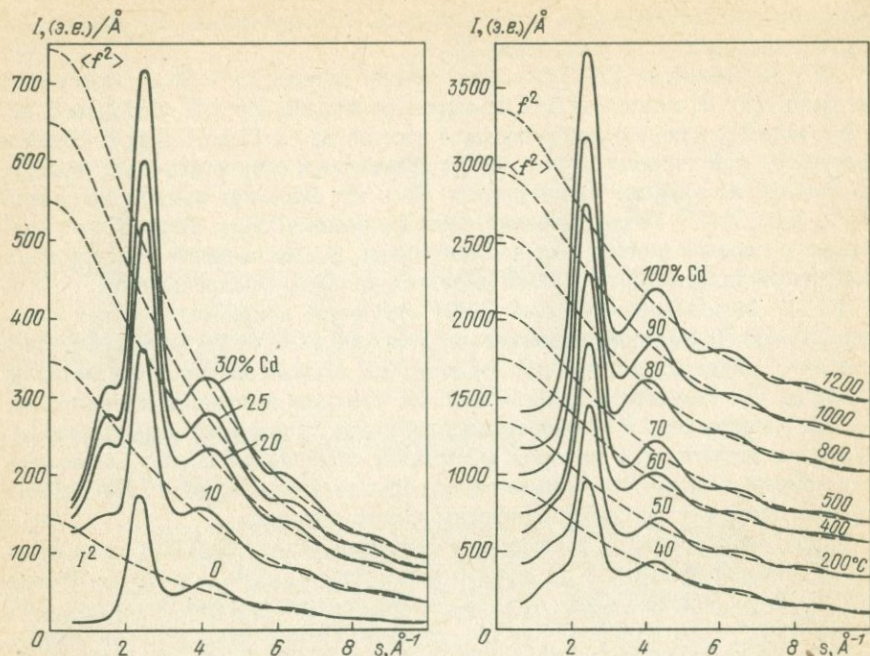
Модель правильно предсказывает расщепление второго максимума — особенность, которая отсутствует у жидких металлов, у большинства жидких сплавов и в функциях распределения, вычисленных из уравнения Перкуса — Йефика для жестких сфер. Это расщепление, по-видимому, является характерной особенностью большинства некристаллических жидких сплавов.

Вывод: модель жидкоподобной структуры может служить полезным представлением расположения атомов во многих некристаллических твердых телах, а также для некристаллических сплавов — бинарных систем, в которых компоненты отличаются по размерам.

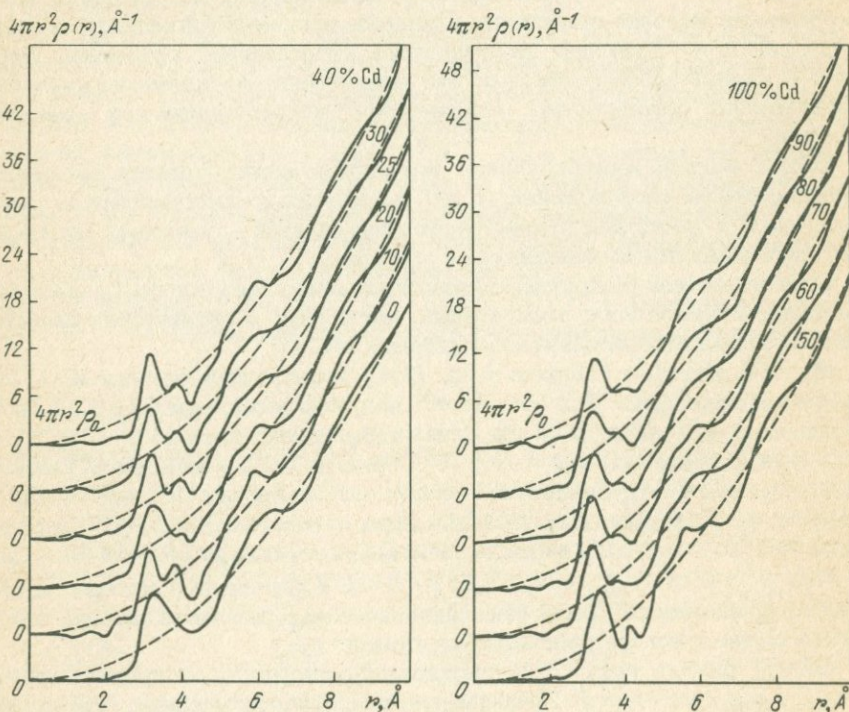
Модели плотной беспорядочной упаковки могут быть полезны для интерпретации механических, электронных, магнитных и термических свойств некристаллических металлических твердых тел.

Mg — Cd. Методом Р Бусом и др. [291] исследовался расплав Mg — Cd разного состава (рис. 59 и 60). Из ФРП получено расстояние Cd — Cd 5,14 Å в расплавах 10 — 60 ат.% Cd. На кривых интенсивности от 25 до 70 ат.% Cd есть малый максимум при $s = 1,5 \text{ Å}^{-1}$, причем главный максимум относительно кривой $\langle f^2 \rangle$ существенно меньше, чем на кривых без этого малого максимума. Появление его ставится в связь с интерметаллическим соединением Mg₃Cd. У этой фазы в кристаллическом состоянии расстояния Cd — Cd: 4,44 Å $N = 6$; 5,07 Å, $N = 2$; 6,31 Å, $N = 6$. У расплавов r меньше, чем у чистых компонентов; число ближайших соседей у расплавов меньше, чем в случае статистического расположения атомов.

Ge — Si. Шевчик и др. [292] исследовали в аморфном состоянии систему Ge_{0,5} — Si_{0,5} методом Р. Препарат приготавливали распылением. Исправленное и нормированное когерентное рассеяние дает кривую $I_{\text{ког}}(s)$ с двумя



Р и с. 59. Кривые интенсивности расплавов Mg-Cd разного состава [291].



Р и с. 60. Кривые атомного распределения в системе Mg-Cd разного состава [291].

первыми пиками при $s = 1,96$ и $3,45 \text{ \AA}^{-1}$, которые оказываются промежуточными между соответствующими положениями пиков для аморфных Ge и Si. ФРП дает $r_1 = 2,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Было сделано три предположения: 1) фазы разделены и имеются только связи Ge – Ge и Si – Si; 2) совершенный беспорядок: присутствуют Ge – Ge, Si – Si, Ge – Si и Si – Ge; 3) порядок обусловлен ионами; присутствуют только связи Ge – Si. Принимаются ковалентные радиусы Ge и Si $2,45$ и $2,35 \text{ \AA}$ соответственно и четверная координация. Наилучшее согласие с опытом дает предположение о беспорядочном расположении атомов: совпадают r_1 и $N_1 = 4$; $r_2 = 3,9 \text{ \AA}$ с полушириной $1,2$ указывает на сохранение тетраэдрического угла, но с искажением в среднем на $\pm 10^\circ$. КЧ $N_2 = 13 \pm 1$ атомов близко к 12, что и ожидалось для тетраэдрических координационных систем.

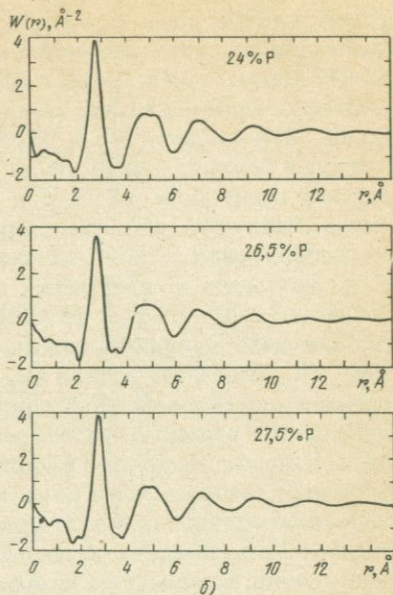
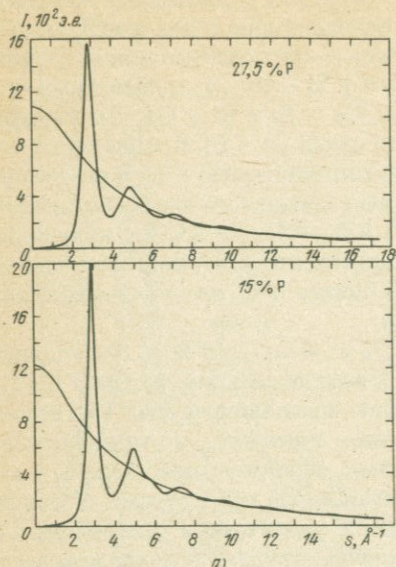
Ge – Cu. Аморфные пленки Ge, Ge + 23 ат.% Cu, Ge + 40 ат.% Cu приготавливались конденсацией при охлаждении и исследовались методом Э [312]. Интенсивности регистрировались немедленно после конденсации и во время отжига. Интерференционные функции можно объяснить, по крайней мере качественно, микроскопическими моделями, используя кристаллиты с алмазной, примитивной кубической и гексагональной структурами. Увеличивающийся металлический характер пленок с увеличением содержания Cu можно понять, принимая во внимание наличие структур с менее ковалентными связями.

Co – В. Методами Н и Р исследовано металлическое стекло $\text{Co}_{81,5}\text{V}_{18,5}$ [313]. Нейтронное рассеяние для В больше, чем для Co, и структурный фактор, полученный с нейтронами, до некоторой степени отличается от полученного методом Р. Эти $S(s)$ и ФРП могут быть качественно объяснены преобладающим вкладом от пар атомов М – М и М-металлоид, где М обозначает атом Co. Локальный топологический порядок в $\text{Co}_{81,5}\text{V}_{18,5}$, по-видимому, аналогичен тому, который известен для стекол переходный металл – металлоид с расстоянием М – металлоид несколько меньшим, чем расстояние М – М, и КЧ близко к 12.

Было построено шесть моделей жестких сфер одного размера [314] по способу модификации метода Беннета [315]. Вычислялись $W(r)$ и $I(s)$. Некоторые из этих кривых имеют дополнительные пики или плечи – выступы на внешней стороне вторых пиков, которые характерны для многих аморфных переходных металлов и их сплавов.

Кривые $W(r)$ аморфного Fe имеют характерный второй пик, расщепленный на сильный и слабый пики при $r = 1,67r_1$ и $1,96r_1$; r_1 – расстояние первого пика кривой $W(r)$. Все остальные пики в хорошем согласии с пиками в аморфном Fe. Такое согласие означает, что структура аморфного Fe хорошо приближается к ПБУ правильной или со слегка искаженными тетраэдрами вокруг принятого зерна кластера. По-видимому, можно положить, что укладка тетраэдров является существенной особенностью структуры аморфного Fe.

В работе [293] сообщалось, что плечо на стороне больших углов второго пика $I(s)$ и расщепление второго пика $G(r)$ наблюдаются в стекле Pd – Ni – P с содержанием P менее 20 ат.%. Если правильные тетраэдры Pd и Ni в модели ПБУ искажаются примесиванием атомов металлоида, характерные особенности в кривых $W(r)$ и $G(s)$ исчезают, хотя модификации, вызванные в $W(r)$ и $I(s)$ различием атомного $S(s)$ между атомами Pd, Ni и P, не принимаются во внимание.



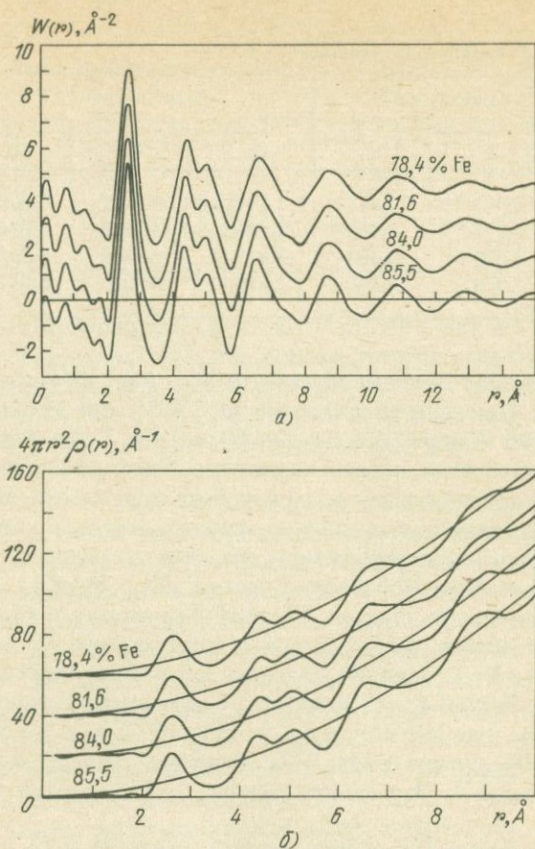
Р и с. 61. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения (б) в аморфных сплавах Pd-Ni-P [293].

Pd - Ni - P. Система Pd - Ni - P исследовалась методом Р в работе [293]. Авторов интересовал вопрос о влиянии концентрации Р на ФРП в аморфных сплавах $(Pd_{50} - Ni_{50})_{100-x} P_x$, в которых x изменяется от 15 до 27,5. Сплавы приготавливали быстрым охлаждением из жидкого состояния.

Интенсивность первого пика интерференционной функции (рис. 61) уменьшается с увеличением содержания Р. Второй пик имеет плечо на правой ветви при низком содержании Р, но оно исчезает, когда содержание Р увеличивается. Эта особенность не была найдена в бинарных сплавах Ni - P, полученных электроосаждением.

Из ФАР найдены расстояния металл - металл и металл - фосфор. Эти расстояния увеличиваются с концентрацией Р до 22 и 23 ат.%, а затем уменьшаются. Вероятно, это указывает на то, что наличие Р, атом которого меньше атомов металла, увеличивает локальный беспорядок в сплавах. Уменьшение расстояний при содержании Р выше 25 ат.% может означать более сильную связь между атомами металла и Р, подобно кристаллическим фосфидам Pd_3P и Ni_3P . Второй максимум ФАР расщепляется, что обычно при 15 и 17 ат.% Р. При 20 ат.% Р третий пик оказывается уже между двумя максимумами. Это может происходить от наличия двух родов металлических элементов разного размера с разным ближним порядком при содержании Р 24 - 27 ат.%. Расщепление второго пика постепенно исчезает.

Fe - P. Аморфные сплавы Fe-P, полученные электроосаждением из раствора, изучались в МоК α -излучении [294]. Сплавы содержали от 14,5 до 21,6 ат.% Р. Функцию $si(s)$ экстраполировали линейно к $s = 0$. Максимальное значение s изменяли в пределах 10 - 17 \AA^{-1} с целью локализации дополнительных пиков, вызванных ошибками обрыва ряда. На рис. 62 пред-



Р и с. 62. Функция $W(r)$ для аморфных сплавов Fe-P со смещенным нулем (а); функции радиального распределения аморфных сплавов Fe-P со смещенным нулем (б) [294].

ставлены кривые функции $W(r)$ и ФРП. В табл. 63 приведены результаты измерения ФРП. КЧ определялось по методу (III).

Выводы: данные для аморфных сплавов Fe - P подобны тем, которые имеются для других аморфных электроосажденных сплавов. Число ближайших соседей в среднем $\approx 13,5$ в пределах расстояний $\approx 3,4 \text{ \AA}$, т.е. меньше, чем в кристалле Fe_3P , у которого $N \approx 14$. Плотность аморфного сплава изменяется линейно с составом; она приблизительно на 1% меньше плотности кристаллического.

Типичные аморфные сплавы $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ изучались [316] методом Э и измерениями сопротивления в широкой области концентраций ($0 \leq x \leq 0,75$). Описание беспорядка в этих системах предлагается на основе ПБУ жестких сфер, как в чистых аморфных металлах, если $x \geq 0,3$. Если концентрация Fe мала ($x \leq 0,2$), структура становится похожей на аморфный полупроводник, который представлен моделью непрерывной беспорядочной сетки. Атомы Fe и Si, по-видимому, распределены безотносительно к химическому взаимодействию.

Таблица 63

Значения r и N для аморфных сплавов Fe – P [294]

Состав, ат.% Fe	Минимум r , Å		Максимум r , Å			N
	I	II	I	II	III	
85,5	2,093	3,415	2,599	4,361	5,076	13,64
84,0	2,072	3,400	2,606	4,390	5,030	13,53
81,6	2,026	3,383	2,613	4,395	5,038	13,46
78,4	1,968	3,370	2,618	4,415	5,051	13,36

Sb – Zn. Методом Н изучались сплавы Sb – Zn [295], содержащие от 15 до 60 ат.% Zn. Температура исследования 750 °С для сплавов с 15, 35, 50 и 60 ат.% Zn и 900 °С для сплавов с 50 и 60 ат.% Zn. Первые пики СФ расщеплены на два максимума, первый из которых близок к первому максимуму для чистой Sb, второй близок к первому максимуму для чистого Zn. С повышением содержания Zn второй из максимумов становится более выявленным. С повышением температуры оба пика сглаживаются и перекрываются. Получены частные СФ жидких систем: Sb – Sb, Zn – Zn, Sb – Zn, и экспериментальные для сплавов. Общие СФ оказались в хорошем согласии с экспериментальными для составов с содержанием Zn до 50 ат.%; для 60 ат.% Zn такого согласия нет. Поэтому авторы приходят к заключению о независимости частных СФ от состава в области концентраций до 50 ат.% Zn. Из КРР найдено: при 750 °С $r_1 = 6,8$ Å; при 900 °С $r_1 = 7,0$ Å – для сплавов до 50 ат.% Zn. Для сплава с 60 ат.% Zn и при температуре 750 °С $r_1 = 7,5$ Å; при 900 °С $r_1 = 8,3$ Å. Эти КЧ отличаются от КЧ твердых структур SbZn и Sb₂Zn₃.

Среднее расстояние ближайших соседей между Sb и Zn меньше, чем расстояние Sb – Sb и Zn – Zn.

Fe – Ge. Методом Э [296] исследовалась аморфная структура сплавов Fe – Ge разных составов. Положения первого пика ФРП отличаются мало. Появляются малые пики между первой и второй координационными сферами; в ФРП для чистых Fe и Ge они отсутствуют. Микрористаллическая мо-

Таблица 64

Значения r и площади под первым пиком КРР для аморфных сплавов Fe – Ge [296]

Состав, ат.% Fe	r , Å		Площадь под I пиком	Состав, ат.% Fe	r , Å		Площадь под I пиком
	I	II			I	II	
100	2,49	4,06	3,8	50	2,52	4,54	6,5
10	2,50	4,12	4,3	60	2,53	4,55	7,5
20	2,51	4,40	4,9	FeGe ₂	2,54	–	6,67
25	2,51	4,50	5,6	FeGe	2,50	–	8,0
30	2,51	4,50	5,7	Fe ₂ Ge	2,56	–	7,0
40	2,52	4,59	6,3				

Таблица 65

Значения r из КРР для окиси алюминия [58]

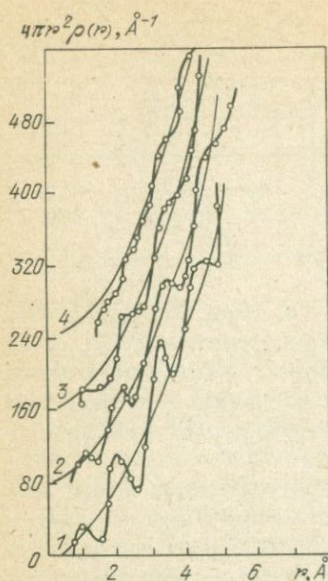
Номер кривых	$r, \text{Å}$			Номер кривых	$r, \text{Å}$		
	I	II	III		I	II	III
1	2,15	3,25	4,23	3	2,40	3,50	4,75
2	2,22	3,30	4,50	4	2,50	3,60	4,80

дель для сплавов, содержащих от 30 до 50 ат.% Fe, не дает полного описания локального атомного порядка, основанного на решетках FeGe_2 , FeGe и Fe_2Ge . Пленки получали испарением в вакууме при температуре жидкого азота. Пределы $s = 0,7 - 14 \text{ Å}^{-1}$. Вводился искусственный температурный фактор $\exp(-as^2)$ при $a = 0,002$. Результаты измерения ФРП приведены в табл. 64.

Al_2O_3 . В работе Поповой [58] изучалась структура пленок окиси алюминия (так называемые барьерные анодно-окисные пленки, получаемые в нерастворяющих электролитах) с применением фурье-анализа экспериментальной кривой интенсивности рассеяния. Ранее пленки окиси исследовались в работе Середы [209], где были получены ограниченные данные о структуре. В настоящей работе применен метод построения КРР по электронограммам. Кроме того, изучалась структура тех же пленок, претерпевших старение в течение 250, 500 и 1000 часов. Для этого из алюминиевой фольги с тонкой окисной пленкой, нанесенной на ее поверхность, изготавливались конденсаторы; они выдерживались при температуре 80°C и напряжении 25 В. По мере старения конденсаторы вскрывались, пленка окиси отделялась от фольги с помощью 10%-ного раствора брома в метиловом спирте и исследовалась методом Э.

Эффективные рассеивающие способности атомов O и Al $K_0 = 1$, $K_{\text{Al}} = 1,44$; $s_{\text{макс}} = 7 \text{ Å}^{-1}$. В табл. 65 представлены данные из КРР (рис. 63). Сумма ковалентных радиусов O и Al $1,82 \text{ Å}$; сумма ионных радиусов $1,93 \text{ Å}$; r_1 больше этих величин, что закономерно для аморфного состояния. Автор [58] предполагает, что расстояние $2,15 \text{ Å}$ соответствует расстоянию между разноименными атомами. Однако при таком предположении числа ближайших соседей оказываются равными 12 и 9. Считая эти числа завышенными, автор допускает, что в первой координационной сфере представлен ближний порядок, соответствующий ближайшему порядку в кристаллической фазе $\gamma' - \text{Al}_2\text{O}_3$ - тип шпинели (ГЦК-решетка из атомов O с октаэдрическим и тетраэдрическим заполнением пустот атомами Al). На этом основании предполагается существование двух типов связей в аморфной пленке, близких по величине. Один атом O в таком случае имеет ближайшими соседями 4 атома Al, что соответствует модели Вервея [297]. Старение вызывает размытие пиков и на кривых интенсивности и на КРР, что, возможно, ведет к изменению свойств пленок.

SiAs и SiP . Кристаллические полупроводники типа A^4B^5 отличаются от полупроводников типа A^3B^5 и A^2B^6 тем, что в последних осуществляются только связи типа $\text{A} - \text{B}$, в то время как в первых образуются еще связи $\text{A} - \text{A}$ и $\text{B} - \text{B}$. Первая работа в этой области [298] была посвящена изуче-



Р и с. 63. Кривые радиального распределения атомов для аморфной окиси алюминия: 1 — до старения, 2, 3, 4 — при старении в течение 250, 500 и 1000 часов соответственно [58].

металлических сплавов, отсутствует плечо на втором пике кривой интенсивности на ветви со стороны больших углов; на КРП за первым пиком отсутствует двойной пик.

В табл. 67 приведены положения пиков интенсивности и данные радиального распределения. КЧ определялось по методу (III).

Отношение $r_2/r_1 = 1,86 \pm 0,02$; это больше 1,7, наблюдаемого для известных аморфных пленок. КЧ N близко к 12.

Закключение: исследованные сплавы имеют более высокую степень беспорядка, чем было найдено в любых существующих аморфных материалах. Степень беспорядка сравнима с существующей в расплавленном кремнеземе.

Ag — Sn. Расплав Ag — Sn исследовался методом Р в работе [279]. Изучали шесть разных сплавов. Пределы измерения интенсивности $s = 1,4 - 15 \text{ \AA}^{-1}$. Положение первого максимума интенсивности с увеличением процента Ag изменяется от $s = 2,25$ для чистого Sn до $s = 2,64 \text{ \AA}^{-1}$ для чистого Ag.

Из КРП и кривой $W(r)$ найдено, что $r_1 = 3,18 \text{ \AA}$ для Sn изменяется до $r_1 = 2,86 \text{ \AA}$ для чистого Ag. Зависимость r_1 от состава не линейная. Нарушение линейности наблюдается в области 50 — 60% Ag. КЧ быстро увеличивается с увеличением содержания Ag и достигает значения 11 при содержании Ag 60%.

Zr — Cu, Nb — Ni. Чен и Васеда [317] провели детальный структурный анализ ряда стеклообразных сплавов Zr — Cu и Nb — Ni методом Р. Межатомные расстояния пар Zr — Zr, Zr — Cu, Nb — Nb и Nb — Ni найдены зна-

нию ближнего порядка в аморфных соединениях SiAs и SiP методами рентгеноспектрального анализа и методом Э. Пленки $\sim 500 \text{ \AA}$ толщиной готовились напылением в вакууме 10^{-5} тор. Состав пленок контролировался рентгеноспектральным анализом.

Электроннограммы получали с использованием вращающегося сектора; форма его рассчитывалась в соответствии с законом $I/\Sigma f_m^2(s)$. Вводился фактор затухания. Данные из КРП приведены в табл. 66.

По некоторому уменьшению r_1 и изменению числа соседей вокруг атомов As и P можно предположить некоторое усиление ковалентных связей, а также появление новых связей, что подтверждается данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Ni — Pt — P. Аморфные сплавы $(\text{Ni}_x\text{Pt}_{100-x})_{75}\text{P}_{25}$ при $20 \leq x \leq 60$ исследовались методом Р в работе [299]. Сплавы готовили быстрой закалкой из жидкого состояния. Были получены кривые интерференционных функций и КРП. Они оказались очень сходными с кривыми для жидких металлов.

В противоположность тому, что наблюда-

лось для ранее изученных аморфных металлов, отсутствует плечо на втором пике кривой интенсивности на ветви со стороны больших углов; на КРП за первым пиком отсутствует двойной пик.

В противоположность тому, что наблюда-

лось для ранее изученных аморфных металлов, отсутствует плечо на втором пике кривой интенсивности на ветви со стороны больших углов; на КРП за первым пиком отсутствует двойной пик.

В противоположность тому, что наблюда-

лось для ранее изученных аморфных металлов, отсутствует плечо на втором пике кривой интенсивности на ветви со стороны больших углов; на КРП за первым пиком отсутствует двойной пик.

В противоположность тому, что наблюда-

лось для ранее изученных аморфных металлов, отсутствует плечо на втором пике кривой интенсивности на ветви со стороны больших углов; на КРП за первым пиком отсутствует двойной пик.

В противоположность тому, что наблюда-

лось для ранее изученных аморфных металлов, отсутствует плечо на втором пике кривой интенсивности на ветви со стороны больших углов; на КРП за первым пиком отсутствует двойной пик.

В противоположность тому, что наблюда-

лось для ранее изученных аморфных металлов, отсутствует плечо на втором пике кривой интенсивности на ветви со стороны больших углов; на КРП за первым пиком отсутствует двойной пик.

Таблица 66

Сравнение значений r и N аморфных и кристаллических соединений SiAs и SiP [298]

Вещество	Аморфное			
	$r, \text{Å}$		$N_{\text{Si,As}}$	$N_{\text{As,Si}}$
	I	II		
SiAs	2,4	3,75	4	3,5
SiP	2,23	3,45	4	3,5

Таблица 66 (окончание)

Вещество	Кристаллическое			
	$r, \text{Å}$		$N_{\text{Si,P}}$	$N_{\text{P,Si}}$
	I	II		
SiAs	2,36 – 2,42	3,5 – 3,6	4	3
SiP	2,25 – 2,34	3,51 – 3,81	4	3

Таблица 67

Значения s , r , и N для аморфного сплава Ni – Pt – P [299]

Состав	$s, \text{Å}^{-1}$		
	I	II	III
$(\text{Ni}_{2,0}\text{Pt}_{8,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,67	4,93	7,08
$(\text{Ni}_{3,0}\text{Pt}_{7,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,73	4,95	7,26
$(\text{Ni}_{4,0}\text{Pt}_{6,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,78	4,98	7,25
$(\text{Ni}_{5,0}\text{Pt}_{5,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,82	4,99	7,27
$(\text{Ni}_{6,0}\text{Pt}_{4,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,87	5,08	7,40

Таблица 67 (окончание)

Состав	$r, \text{Å}$ из $W(r)$			N
	I	II	III	
$(\text{Ni}_{2,0}\text{Pt}_{8,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,85	5,35	7,80	$11,4 \pm 0,5$
$(\text{Ni}_{3,0}\text{Pt}_{7,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,83	5,28	7,27	$11,0 \pm 0,5$
$(\text{Ni}_{4,0}\text{Pt}_{6,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,82	5,26	7,27	$11,5 \pm 0,5$
$(\text{Ni}_{5,0}\text{Pt}_{5,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,80	5,20	7,03	$11,9 \pm 0,5$
$(\text{Ni}_{6,0}\text{Pt}_{4,0})_{7,5}\text{P}_{2,5}$	2,77	5,10	6,98	$11,8 \pm 0,5$

Таблица 68

Плотность и положение первого пика в $S(s)$ и $G(r)$ для аморфных сплавов Zr – Cu и Nb – Ni. (Ошибка в $S(s)$ и $G(r)$ составляет $\pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ и $0,02 \text{ \AA}$ соответственно.) [317]

Сплав	Плотность, г/см ³	$S(s), \text{ \AA}^{-1}$			$G(r), \text{ \AA}$		
		Zr – Zr	Zr – Cu	Cu – Cu	Zr – Zr	Zr – Cu	Cu – Cu
Zr _{0,5} Cu _{3,5}	6,69	2,35	2,67	3,03	3,18	2,77	2,53
Zr _{5,0} Cu _{5,0}	7,34	2,38	2,72	3,02	3,15	2,75	2,53
Zr _{3,5} Cu _{0,5}	7,55	2,52	2,88	3,00	3,04	2,72	2,55

Атомные диаметры: Zr – Zr 3,20 Å; Zr – Cu 2,88 Å; Cu – Cu 2,56 Å;

Таблица 68 (окончание)

Сплав	Плотность, г/см ³	$S(s), \text{ \AA}^{-1}$			$G(r), \text{ \AA}$		
		Nb – Nb	Nb – Ni	Ni – Ni	Nb – Nb	Nb – Ni	Ni – Ni
Nb _{0,0} Ni _{4,0}	8,01	2,61	2,82	3,12	2,91	2,67	2,47
Nb _{5,0} Ni _{5,0}	8,19	2,62	2,86	3,12	2,88	2,66	2,47
Nb _{4,0} Ni _{0,0}	8,22	2,66	2,92	3,10	2,84	2,63	2,49

Атомные диаметры: Nb – Nb 2,92 Å; Nb – Ni 2,70 Å; Ni – Ni 2,48 Å

чительно меньшими, чем соответствующие гольдшмидтовским радиусам, и уменьшаются с увеличением содержания Cu и Ni.

СФ $S(s)$ для всех сплавов показывает относительно острый первый пик с легкой асимметрией со стороны меньших s и характерное плечо второго пика. Это плечо относительно слабо и скорее похоже на то, которое наблюдается для аморфных сплавов редкие земли – переходный металл и сплавов переходных металлов, содержащих В, чем на типичные системы М – металлоид, где М означает металл. В табл. 68 приведены плотности и положения первого пика в СФ и $G(r)$. Общее число ближайших соседей для всех исследованных металлических стекол близко к 12. Это может служить указанием на более или менее беспорядочное распределение металлических атомов в аморфных сплавах Zr – Cu и Nb – Ni.

Подчеркивается различие между сплавами М – М и М – металлоид. В последних атомы металлоида как бы препятствуют контактам между своими атомами в противоположность атомам М в сплавах М – М, где они распределяются более или менее беспорядочно.

Fe – В, Со – В, Ni – В. Методом Р исследовались металлические стекла, содержащие бор: Fe – В, Со – В, Ni – В [318]. Фурье-анализом получена ФАРР, из которой найдены параметры ближнего порядка – r и КЧ.

Известно, что типичные аморфные сплавы содержат переходный металл с 20 – 25 ат.% металлоида одного рода или более: В, С, Р, Si. Цель работы – показать, что исследуемые сплавы (ФАРР) явно отличаются от других металлических сплавов в стеклообразном состоянии.

Таблица 69

Плотность, положения пиков и координационные числа в металлических стеклах, содержащих бор [318]

Препарат	Плотность, г/см ³	Положение пиков $S(s), \text{Å}^{-1}$			Положение пиков $G(r), \text{Å}$			Число атомов
		I	II	плечо	I	II	плечо	
$\text{Fe}_{8,4}\text{B}_{1,6}$	7,38	2,90	5,26	6,10	2,58	4,40	4,88	11,6
$\text{Fe}_{8,0}\text{B}_{2,0}$	7,31	3,01	5,26	6,10	2,57	4,35	4,93	11,9
$\text{Fe}_{7,5}\text{B}_{2,5}$	7,22	2,98	5,23	6,10	2,62	4,33	4,90	12,2
$\text{Co}_{8,3}\text{B}_{1,7}$	8,34	3,02	5,25	6,00	2,57	4,36	4,91	11,5
$\text{Co}_{7,7}\text{B}_{2,3}$	8,16	2,98	5,26	6,05	2,61	4,32	4,92	12,4
$\text{Co}_{8,8}\text{B}_{1,2}$	8,36	3,04	5,28	6,01	2,57	4,33	4,87	11,4

Аморфные образцы готовились в форме лент 1,5 мм шириной и 0,05 мм толщиной при быстром охлаждении из расплава. Состав: $\text{Fe}_{8,4}\text{B}_{1,6}$, $\text{Fe}_{8,0}\text{B}_{2,0}$, $\text{Fe}_{7,5}\text{B}_{2,5}$; $\text{Co}_{8,3}\text{B}_{1,7}$, $\text{Co}_{7,7}\text{B}_{2,3}$; $\text{Ni}_{8,2}\text{B}_{1,8}$. Пределы измерений $s = 1,0 - 17,0 \text{ Å}^{-1}$. Нижний предел экстраполировали до $s = 0 \text{ Å}^{-1}$. Экстраполяция и обрыв не давали заметного вклада в ФПП при использовании фурье-преобразования (3) $G(r)$. Общая ошибка в оценке $S(s)$ составляет 1,9%. В табл. 69 приведены данные плотности, положения пиков и КЧ для исследованных сплавов.

Общие черты кривых $S(s)$ и ФПП похожи на те, которые получены в других работах по стеклообразным металлическим сплавам систем металл – металлоид: первый пик в $S(s)$ острый, второй пик имеет плечо со стороны больших углов; в кривой $G(r)$ второй пик расщеплен на два. Однако есть особенности, отличающиеся от известных ранее: 1) плечо второго пика $S(s)$ во всех образцах не так интенсивно, как для $\text{Fe}_{8,3}\text{P}_{1,7}$, типичного для систем металл – металлоид; с увеличением содержания В плечо второго пика становится отчетливее, но все еще меньше, чем у $\text{Fe}_{8,3}\text{P}_{1,7}$; 2) препараты, содержащие $\text{B} < 20 \text{ ат.}\%$, показывают в $G(r)$ отношение высот двух подпиков второго расщепленного пика, обратное по сравнению с таким же отношением у $\text{Fe}_{8,3}\text{P}_{1,7}$, в котором первый подпик значительно интенсивнее, чем другие. Однако с увеличением содержания В первый подпик увеличивается и отношение высот пиков в препаратах, содержащих В менее 20 ат.%, становится похожим на отношение подпиков для препарата $\text{Fe}_{8,3}\text{P}_{1,7}$.

Изложенные особенности позволяют предположить, что атомное распределение в металлических стеклах, особенно с содержанием В менее 20 ат.%, отличается от атомного распределения других стекол металл – металлоид. Скорее, оно похоже на распределение атомов модели, основанной на ПБУ жестких сфер.

Для сплавов $\text{Co} - \text{B}$ принято, что наблюдаемый $S(s)$ отражает главным образом распределение атомов Co , так как вклад атомов В в интенсивность рентгеновского рассеяния мал.

Принято, что первый пик $G(r)$ соответствует расстояниям пар $\text{M} - \text{M}$ и $\text{M} - \text{B}$, где M означает Fe , Co , Ni . Первый пик $S(s)$ слегка асимметричен с правой стороны. Это может быть вызвано вкладом расстояния пар $\text{M} - \text{B}$,

хотя оцененный вклад этих пар составляет лишь 7%, а вклад от пар В – В пренебрежимо мал.

Значения КЧ для исследованных сплавов несколько меньше, чем полученные для металлических стекол с фосфором.

Заключение: атомное распределение в металлических стеклах с В зависит главным образом от типа ПБУ атомов переходного металла (Fe, Co, Ni), в которой атомы В относительно малого размера (1,64 Å) занимают вакантное пространство, образованное атомами переходного металла ($\approx 2,60$ Å). Эта модель приводит к относительно высокой плотности стекол и совместима с измеренными плотностями для исследованных в этой работе препаратов, которые только на 1 – 2% меньше, чем значения для кристаллов.

Новое семейство тройных сверхпроводящих стекол [319] $(Pb_{1-y}Sb_y)_{1-x}Au_x$ готовилось охлаждением из расплава и изучалось методами Р и Н и в электронном микроскопе.

Состав стекол: $(Pb_{0,5}Sb_{0,5})_{0,65}Au_{0,35}$ и $(Pb_{0,5}Sb_{0,5})_{0,45}Au_{0,55}$.

Измерения сверхпроводящих свойств наводят на мысль о существовании двух аморфных фаз.

Наиболее поразительная особенность – расщепление первого дифракционного максимума на два подмаксимума. Оно наблюдалось и в сплавах с $0,35 \leq x \leq 0,7$. Для сплавов с $x = 0,20$ и $0,25$ расщепления не было. Для снимков в электронном микроскопе пленки утоньшались протравливанием; толщина получалась неравномерной.

Результаты по методу Р: $s = 2,24$ и $2,80 \text{ \AA}^{-1}$, по методу Э: $s = 2,21$ и $2,85 \text{ \AA}^{-1}$. Согласие хорошее, оно подтверждает наличие двух аморфных фаз. Наблюдаемые две фазы связываются с фазами богатой и бедной содержанием Au.

ГЛАВА IV

К вопросу о моделировании аморфных структур

Известно, что, определяя прямым методом ближний порядок в аморфных и жидких веществах, мы получаем весьма ограниченную информацию: ФРП, давая величину межатомных расстояний и координационные числа атомов, не дает направления расстояний. После многих лет тщательного изучения структура аморфных сплавов еще далека от полного понимания. Найти положение атомов в аморфном веществе, т.е. координаты атомов, оказывается невозможным.

Между тем необходимость этого диктуется, например тем обстоятельством, что появляются исследования, в которых авторы отмечают анизотропность "аморфного" вещества. Значит, в разных направлениях "аморфного" вещества свойства оказываются не одинаковыми что противоречит самому понятию "аморфное вещество". Истинно аморфное вещество является веществом изотропным. Но многочисленные исследования стеклообразных металлических сплавов обнаруживают их анизотропию, что и заставляет исследователей в поисках объяснения этого свойства идти по линии моделирования структур. Для таких структур существенным оказывается "средний" порядок [320], связанный с представлением о наличии кластеров и квази-регулярных внутренних поверхностей, и он может быть найден на таких расстояниях, как 1000 Å. К необходимости построения моделей приводит также отсутствие прямых методов исследования расположения атомов в аморфных и стеклообразных веществах.

В подтверждение анизотропности Альбен и др. [321] обсуждают соотношения, ответственные за анизотропно-рассеивающие свойства моделей с 500 и 8000 атомных единиц плотно упакованных структур и аморфных с тетраэдрической координацией. Показано, что хотя имеются правильные плоскости высокой плотности, связанные с сильными рассеивающими направлениями, анизотропия рассеяния не очень отличается от имеющего место беспорядочного рассеяния.

Недавно стало возможным наблюдать анизотропию рассеяния электронов от малых площадок аморфных пленок и получать изображения, которые отражают различия в рассеянии от различных микроскопических областей. Однако хотя эти сведения о различии рассеяния ясны, систематических работ в этом направлении еще нет.

В работе [322] исследовались пять сплавов Ni-P с содержанием Ni от 73,8 до 81,4 ат.%. Методом Р установлено большое сходство этих сплавов с другими быстро охлажденными: Fe-P-C, Pd-Si, Au-Si, Ni-Pd-P, Fe-Pd-P и вакуум-осажденными Ag-Cu и Cu-Mg. Интерференционные

функции были качественно несовместимы с ГЦК и ГПУ и Ni_3P -кристаллитами. ФРП показали лучше определенный ближний порядок, чем наблюдаемый в жидких благородных металлах выше их точек плавления.

Высокие плотности сплавов позволяют предполагать непрерывную структуру скорее, чем ту, в которой внутренние границы разделяют малые хорошо упорядоченные области.

Сравниваются функции $W(r)$ для сплавов Ni-P и ПБУ жестких сфер. Получено их большое сходство. Следовательно, можно положить, что эта жидкоподобная структурная модель может быть полезным представлением атомного расположения во многих некристаллических твердых телах. Очевидный успех модели ПБУ для некристаллического сплава Ni-P, в котором компоненты имеют приблизительно гольдшмидтовские радиусы (двенадцатикратная координация), показывает, что система бинарных жестких сфер может быть полезной структурной моделью для некристаллических сплавов с компонентами разных размеров: Ag-Cu (12% разницы); Cu-Mg (22% разницы). Модель ПБУ может быть полезной для интерпретации механических, электронных, магнитных и термических свойств некристаллических металлических твердых тел.

Беннетом [315] были построены агрегаты из нескольких тысяч жестких сфер одного размера путем добавления сфер по одной к поверхности малого зерна кластера. Каждая новая сфера помещалась в контакт с тремя уже имеющимися и далее не сдвигалась. Выбиралось ближайшее к центру первоначального зерна положение без следов кристаллизации, для которого ПФК совершенно подобна получаемой от ПБУ шаров, и ПФК вычислялась методом Р в работе с аморфными сплавами. Плотность упаковки и КЧ уменьшаются с расстоянием от центра зерна.

Приводится несколько способов приготовления моделей: уплотнением шаров, сжатием внутри сосуда, имеющего гибкие или неправильные стенки. Первоначально это предполагалось как модель жидкого состояния, но теперь более точно модели представляют стеклообразное состояние. Аморфные сплавы готовятся или быстрым охлаждением расплава, или техникой испарения и электроосаждения; стекла, приготовленные разными способами, похожи на них больше, чем на жидкости или на поликристаллические плотноупакованные материалы.

Характерные черты: ПФК имеет острый первый пик, расщепление в второго пика, третий, четвертый и пятый притуплены, что согласуется с полученными Финни [323] от ПБУ из 8000 шаров.

В работе [324] предложена модель для аморфных металлов, основанная на тринадцатиатомном икосаэдре. Модель показывает минимум энергии структуры для такого кластера из 13 атомов. Аморфный металл рассматривается как содержащий высокую плотность этих структурных единиц. Материал вокруг икосаэдра частично упорядочен. Пространство между упорядоченными областями может быть разупорядоченным. Эта модель успешно отвечает экспериментальным интерференционным функциям в аморфных материалах.

Были вычислены интерференционные функции для различных структур микрокластеров в икосаэдрической упаковке и сравнены с экспериментальными. Микрокластеры содержали 3, 4, 5, 6, 7, 13, 33, 35, 100 и 147 атомов. Экспериментальные интерференционные функции были получены для

нескольких аморфных металлов: Ni—P, Au—Si, Ag—Cu, Pb—Si; особенности этих функций — плечо на правой стороне второго пика. Вычисленные функции для 13 и 33 атомов также имеют плечо, причем более похоже — для 13. Методом Н найдена асимметрия пятого пика; это наблюдалось и для модели из 13 атомов. Итак, тринадцатиатомный икосаэдр может быть главной структурной единицей в аморфном металле. Разбираются способы укладки этих единиц, добавляются микрокластеры из 33 атомов.

Эксперименты, основанные на молекулярной динамике, подтвердили правильность выбранной модели, т.е. при охлаждении жидкости могут образовываться тринадцатиатомные икосаэдры.

Икосаэдр — стабильная форма. Он образуется и при росте из пара и при быстром охлаждении жидкости.

Авторы работы [325] дают модель для описания атомной структуры аморфных сплавов М — металлоид. Модель основана на предположении, что локальное расположение атомов в аморфном состоянии подобно тому, которое существует в соответствующих кристаллических фазах. Используется ближний порядок структурных типов Fe_3C и Ni_3P для моделирования М — металлоид. Вычисляются частные и общие ПФР и сравниваются с экспериментальными значениями. Элементарная ячейка Ni_3P подходит, как структурная единица для моделирования аморфной атомной структуры. Элементарная ячейка Fe_3C не реализуется, как структурная единица в аморфных сплавах М — металлоид вообще.

Авторами [326] была построена с помощью ЭВМ модель структуры сплава $Fe_{75}P_{25}$ при беспорядочном расположении атомов двух сортов. Учитывая подобие ПФРР между аморфным сплавом $Fe_{75}P_{25}$ и кристаллическим Fe_3P , авторы использовали специальный несферический межатомный потенциал для пары Fe—P, чтобы стабилизировать единицу — тригональную призму, которая составляет кристалл Fe_3P . Полученная ПФРР показывает общее согласие с экспериментальной. В особенности воспроизводится в ПФРР Fe—P характерное расщепление второго пика. Это указывает на химическое взаимодействие между атомами Fe и P.

Полученные данные КЧ: 10,7 Fe и 2,6 атома P вокруг атома Fe и 8,1 Fe и 3,5 P вокруг атома P; 4 значения r : 3,80; 3,29; 3,34; 3,74 Å; 3,80 Å — расстояние Fe—Fe. Левая сторона второго пика меньше, чем реальное значение. Остальные значения разумны. Малое КЧ Fe относится к меньшей плотности модели ($6,032 \text{ г/см}^3$), что на 14% меньше экспериментальной ($7,025 \text{ г/см}^3$) для $Fe_{78,4}P_{21,6}$. Можно ожидать, что это противоречие отпадет при изменении формы и глубины парного потенциала Fe—P, что за пределами опыта.

В данной работе использованы искусственные потенциалы. Если появятся больше сведений о природе химического взаимодействия между атомами, можно ожидать построения более реальной модели.

Построенные с помощью ЭВМ теоретические модели [327] металлических стеклообразных сплавов исследуются для выявления ближнего порядка их атомной структуры. Бинарные сплавы Pd—Si, Fe—P и Fe—B изучены в функции от состава. Детально вычислено распределение типов ближайших соседей, из которого следует, что специфическая координация осуществляется локальной структурной единицей вокруг каждого металлоида. Когда металлоиды удаляются из структуры, образуются пустоты Бернала; вычисляется распределение их размера и формы. Локальная геометрия исследуется

дуются с помощью ЭВМ графическими методами; обнаружена поразительная степень регулярности.

В окружении металлоидов доминируют октаэдр и тригональная призма, относительное наличие каждого из которых изменяется с составом. Вычисляется плотность сплава. Показано, что плотность и ее изменения адекватны моделям, которые изучаются.

Исследованы с помощью ЭВМ модели аморфного кремния с водородными атомами [328]. Модели строились путем добавления атомов H для того, чтобы нарушить связи в периодической модели беспорядочной сетки в чистом аморфном Si. Были определены атомные координаты из 12 моделей с содержанием атомов H от 10 до 13 ат. %.

Существуют два качественно различных пути вхождения атомов H: 1) Ковалентная связь с атомом Si, который сам имеет беспорядочную сетку. 2) Атом H привязан к атому Si так, что получается сетка с дефектами, которые значительно больше атомных размеров. В данной работе разбирается случай 1).

Вычисленное нейтронное рассеяние — в хорошем согласии с дифракционными данными, что принимается как подтверждение представления, что наибольшее число атомов H в этом материале связано ковалентно с атомами Si в беспорядочной сетке.

В работе [329] предлагается метод интерпретации ФРП аморфных металлов, в котором подчеркивается влияние локальной атомной структуры. Вычисляется ФРП в виде $G(r)$. Показана роль гидростатического давления p , которое описывается в рамках фазовых сдвигов в ФРП. Сжатие производит сдвиг по направлению к малым значениям r , растяжение — к большим. Когда $G(r)$ усредняется по всем атомам в препарате, влияние распределения значений p проявляется в уменьшении резкости пиков и сглаживании некоторых деталей.

Изменение в распределении p во время релаксации можно описать в рамках структурных дефектов, определяемых напряжениями на атомном уровне. Рекомбинация дефектов сжатия и растяжения идет за счет изменений плотности и для большей части изменений в ФРП наблюдается при отжиге.

Согласие результатов для моделей теоретической, экспериментальной и полученной на ЭВМ позволило определить впервые плотность дефектов в реальном аморфном твердом теле. Было найдено, что отжиг аморфного соединения $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ в течение 30 мин при 350°C приводит к рекомбинации общей плотности дефектов приблизительно на 10%.

Описывается вычислительный метод [330], дающий ПБУ жестких сфер. Самая большая группа содержит 5402 сферы. Плотность упаковки приблизительно 62,8%, но она слегка уменьшается, когда группа увеличивается. Парное распределение определялось для сферической группы из 3900 сфер. Вычисленная группа сравнивается с группой из шаров, которая имеет плотность на 0,8% больше. Вычислительный метод дает положения сфер с большой точностью, так что первый пик парного распределения много острее для вычисленной группы, чем для шаров. Расщепление второго пика парного распределения, которое наблюдается для шаров, для вычисленной группы отсутствует.

В работе [331] ФРП системы жестких сфер, которая получается при точном решении уравнения Перкуса — Йевика [63], описывается квазикрис-

таллической моделью жидкостей (кристаллическая решетка с размытыми узлами по закону Гаусса). Найдена решетка ОЦК, позволяющая получить практически идеальное описание всех осцилляций ФРР, за исключением нескольких первых пиков, в области межчастичных расстояний до 16 диаметров сфер. Другие решетки дают значительно худшие описания. Предполагается, что квазикристаллическая модель отражает соответствия в положении частиц с регулярностью ПБУ.

Главная трудность изучения аморфных твердых тел [332] заключается в отсутствии описания их структуры в деталях, которые позволили бы связать с ними различные структурно-чувствительные физические свойства. Имеется только ФРР, дающая картину, усредненную по всему образцу.

Для получения параметров локальной структуры авторы [332] предлагают определять внутренние напряжения на атомном уровне и коэффициенты симметричного местоположения атомов (коэффициенты симметрии). Вследствие теоретической природы определений эти параметры в настоящее время могут использоваться для анализа вычисленной с помощью ЭВМ модели атомных структур.

Метод ПБУ применялся к модели с центральными силами взаимодействия, которая больше всего подходит для металлических аморфных сплавов. Однако она также может применяться для структур сеток аморфных окислов, полупроводников и высокополимеров, если используется зависимый от угла межатомный потенциал.

Результаты для вычисленной структурной модели следующие:

1) Имеются значительные изменения во внутренних напряжениях и коэффициентах симметрии от атома к атому.

2) Величина внутренних напряжений выше макроскопических для большинства атомов. Максимальное наблюдаемое напряжение примерно в 10 раз больше.

3) Имеется хорошее соответствие между величиной внутренних напряжений и коэффициентами симметрии.

4) Области высокого напряжения и низкой симметрии, а также области низких напряжений и высокой симметрии могут быть идентичны. Размер таких областей 10–20 атомов, и оба типа представляют отклонение от среднего. Структурные дефекты определяются как области высокого напряжения и низкой симметрии. Они не локализуют атомные дефекты, но рассеивают совокупный структурный беспорядок. Этот пункт – в согласии с рентгеновскими наблюдениями.

5) Распределение напряжений и коэффициентов симметрии похоже на то, которое имеется в ядрах дислокаций в кристаллах и может быть найдено в некоторых областях с высоким напряжением и низкой симметрией. Это приводит к определению дислокацеподобных дефектов. Однако их длина сравнима с их шириной, и это только 3–4 атомных расстояния. Понятно, что они не расширяют линейных дефектов.

6) Вакансии и трещиноподобные дефекты могут быть определены как локализованные области натяжения и сжатия соответственно.

Области низкого напряжения и высокой симметрии, которые авторы [332] называют полностью релаксированными областями, похожи на микрокристаллы, но без трансляционной симметрии. И это оправдывает микрокристаллическую модель или модели дислокаций.

Частота их появлений относительно мала, и их присутствие, по-видимому, является статистическим следствием ПБУ, в которой они подобны регулярности, наблюдаемой Альбеном и др. [321] в разных веществах

Надо заметить, что эти полностью релаксированные области, вообще, не могут вырастать в кристаллические зерна. Например, если атомы образуют икосаэдр, они не могут развиваться в большой кластер без разрушения симметрии из-за пятерной симметрии икосаэдра. Даже когда полностью релаксированное ядро развивается в большой кристалл, это не может быть стабильной фазой. Однако возможно, что метастабильная гомогенная кристаллическая фаза может быть получена продолжительным отжигом при низкой температуре.

Области высокого напряжения и низкой симметрии определяют структурные дефекты, некоторые из которых подобны дислокациям, а другие похожи на вакансии или трещинки. Однако существует значительное различие в природе дефектов в аморфных и кристаллических твердых телах.

Структурная релаксация не является процессом начальной кристаллизации, а процессом, приводящим к более стабильному аморфному состоянию.

Из этого далеко не полного обзора видно, что попытки создать модель аморфного или стеклообразного состояния вещества приводят исследователей к различным результатам.

Много работ посвящено изучению различных свойств аморфных и стеклообразных веществ: оптических, термических, электронных, сверхпроводящих, удельной теплоемкости, сопротивления и др. — в стремлении связать эти структурно-чувствительные свойства со структурой аморфных и стеклообразных веществ. Путь к этому — создание моделей вплоть до определения координат атомов в аморфных и стеклообразных веществах.

Результаты вычислений тем ближе к экспериментальным, чем больше число единиц, из которых строится модель.

Часто авторы приходят к заключению о соответствии распределения рассеивающих единиц в модели с моделями ПБУ и непрерывной беспорядочной сетки. В некоторых работах в качестве элементарной единицы рассеяния для стеклообразных веществ предлагается тригональная призма.

Начиная с 1979 г. в литературе начали появляться работы Пинскера [333 — 335], посвященные разработке прямого метода определения положения атомов в аморфных и стеклообразных веществах. Автор строит свою теорию на предположении, что элементарной рассеивающей единицей в этих веществах является локальная область структуры, выделяемая в объеме тригональной дипирамиды, что сходится с некоторыми исследованиями моделей, вычисленных с помощью ЭВМ и состоящих из очень большого числа рассеивающих единиц — нескольких тысяч.

У автора [333 — 335] дальнейшая разработка метода идет математическим путем без привлечения какой бы то ни было модели.

Литература

1. Гингрич Н.С. — Успехи химии, 1946, т. 15, с. 297.
2. Fujiwara E. — Rept. Progr. Phys., 1962, v. 25, p. 395.
3. Warren V.E., Krutter H., Morningstar O. — J. Amer. Ceram. Soc., 1936, v. 19, p. 202.
4. Вайнштейн Б.К. — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 29.
5. Вайнштейн Б.К. — ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 640.
6. Данилов В.И., Скрышевский А.Ф. — ФММ, 1952, № 3, с. 63.
7. Радченко И.В. — УФН, 1957, т. 61, с. 249.
8. Данилов В.И., Неймарк В.Е. — ЖЭТФ, 1935, т. 5, с. 724.
9. Boyd R.N., Wakeham, H.R.R. — J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 958.
10. Vineyard G.H. — J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1665.
11. Lukesh J., Howeland W.H., Epstein L.F., Powers M.D. — J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1923.
12. Campbell J.A., Hildebrand J.H. — J. Chem. Phys., 1943, v. 11, p. 330.
13. Hendus H. — Z. Naturforsch., 1948, Bd. 3a, S. 416.
14. Скрышевский А.Ф., Карликов Д.Н., Карликова Д.П. — УФЖ, 1957, т. 2, № 2.
15. Pfannenschmid O. — Z. Naturforsch., 1960, Bd. 15a, S. 603.
16. Wagner N.J., Ocken H., Joshi M.L. — Z. Naturforsch., 1965, Bd 20a, S. 325.
17. Kruh R.F., Clayton G.T., Head C., Sadlin G. — Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 1479.
18. Black P.J., Cundall J.H. — Acta Cryst., 1965, v. 19, p. 807.
19. Rivlin V.G., Waghorne R.M., Williams G.I. — Phil. Mag., 1966, v. 13, p. 1169.
20. Kaplov R., Strong S.L., Averbach B.L. — Phys. Rev., 1965, v. 138, p. A1336.
21. Waseda Y., Yokoyama K., Suzuki K. — Phys. st. sol. (b), 1971, v. 47, p. 581.
22. Hendus H. — Z. Naturforsch., 1947, Bd. 2a, S. 505.
23. Richter H., Breitling G. — Z. Naturforsch. 1961, Bd. 16a, S. 187.
24. Richter H., Breitling G. — Naturwiss., 1961, Bd. 48, S. 44.
25. Richter H., Breitling G. — Z. Phys., 1962, Bd. 168, S. 69.
26. Breitling G. — Z. Phys., 1963, Bd. 172, S. 338.
27. Leonhardt R., Richter H., Rossteutscher W. — Z. Phys., 1961, Bd. 165, S. 121.
28. Brözel R., Handtmann D., Richter H. — Z. Phys., 1962, Bd. 168, S. 322.
29. Richter H., Breitling G., Herre F. — Z. Naturforsch., 1957, Bd. 12a, S. 896.
30. Richter H., Breitling G. — Z. Naturforsch., 1966, Bd. 21a, S. 1710.
31. Waseda Y., Ohtani M. — Phys. st. sol. (b), 1974, v. 62, p. 535.
32. Richter H., Breitling G. — Z. Naturforsch., 1965, Bd. 20a, S. 1061.
33. Randall J.T., Rooksby H.P. — Trans. Faraday Soc., 1937, v. 33, p. 109.
34. Gamertsfelder C. — J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 450.
35. Бублик А.И., Бунтарь А.Г. — ФММ, 1957, т. 5, с. 58.
36. Бублик А.И., Бунтарь А.Г. — Кристаллография, 1958, т. 3, с. 32.
37. Rippersberg H., Seemann H.J. — Z. Naturforsch., 1965, Bd. 20a, S. 104.
38. Дутчак Я.И. — Кристаллография, 1961, т. 6, с. 124.
39. Дутчак Я.И., Миколайчук А.Г., Клым Н.Г. — ФММ, 1962, т. 14, с. 548.
40. Глауберман А.Е. — ЖЭТФ, 1952, т. 22, с. 249.
41. Ваголин Н.А., Пастухов Э.А., Сермягин В.Н. — ДАН СССР, 1975, т. 222, с. 641.
42. Данилов В.И., Радченко И.В. — ЖЭТФ, 1937, т. 7, с. 1153.
43. Glocker R., Hendus H. — Ann. d. Phys., 1943, Bd. 43, S. 513.
44. Sauerwald F., Teske W. — Z. anorg. allgem. Chem., 1933, v. 210, p. 247.
45. Озеров Р. — УФН, 1950, т. 42, с. 161.

46. Chamberlain O. — Phys. Rev., 1950, v. 77, p. 305.
47. Данилова А.И., Данилов В.И., Спектор Е.З. — ДАН СССР, 1952, т. 82, с. 561.
48. Sharrak P.C., Smith C.P. — J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 228.
49. Richter H., Breiting G., Herre F. — Naturwiss., 1957, Bd. 44, S. 109.
50. Sharrak P.C., Petz J.J., Kruh R.F. — J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 241.
51. Дутчак Я.И. — УФЖ, 1960, т. 5, с. 94.
52. Хрущев Б.И., Богомолов А.М., Шарипова Л.С. — ФММ, 1966, т. 22, с. 279.
53. Романова А.В., Мельник Б.А. — ДАН СССР, 1969, т. 189, с. 294.
54. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. — М.: Высшая школа, 1971.
55. Kruh R.F. — Chem. Rev., 1962, v. 62, p. 319.
56. Вайнштейн Б.К. — Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. — М.: Изд. АН СССР, 1963.
57. Данилов В.И. — Строение и кристаллизация жидкостей. — М.: АН СССР, 1956.
58. Попова И.А. — Материаловедение (физика и химия конденсированных сред). — Воронеж, 1976.
59. Скрышевский А.Ф. Рентгенография жидкостей. — Киев: ГУ, 1966.
60. Leonhardt R., Richter H. — Z. Naturforsch., 1966, Bd. 21a, S. 179.
61. Halder N.C., Wagner C.N.J. — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 462.
62. Dasannacharya V.A., Navarro Q.O., Ibarra H. et al. — Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 241.
63. Percus J.K., Yevick G.I. — Phys. Rev., 1958, v. 170, ser. II, p. 1.
64. Moscinski J. — Acta Physica Polonica, 1972, v. A41, p. 453.
65. Хрущев Б.И. — Структура жидких кристаллов. — Ташкент: ФИАН Узбекской ССР, 1970.
66. Woerner S., Steeb S., Hesel R. — Z. Metallkd., 1965, Bd. 56, S. 682.
67. Thomas C.D., Gingrich N.S. — J. Chem. Phys., 1938, v. 6, p. 411, 659.
68. Trimble F.H., Gingrich N.S. — Phys. Rev., 1938, v. 53, p. 203.
69. Gingrich N.S., Heaton L.R. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 873.
70. Richter H., Oehme H. — Z. Naturforsch., 1967, Bd. 22a, S. 1470.
71. Gingrich N.S., Henderson R.E. — J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1117.
72. Лашко А.С. — УФЖ, 1956, т. 1, с. 403.
73. Greenfield A.J., Wellendorf J., Wiser M. — Phys. Rev., 1971, v. 4, p. 1607.
74. Самойлов О.Я. — ДАН СССР, 1952, т. 83, с. 447.
75. Rapoport E. — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 2891.
76. Bundy E.P. — Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 274.
77. Стишов С.М., Тихомирова Н.А. — ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 1215; т. 49, с. 618.
78. Kennedy G.C., Jayaraman A., Newton R.C. — Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1363.
79. Стишов С.М., Тихомирова Н.А. — Письма ЖЭТФ, 1965, т. 1, с. 20.
80. Стишов С.М. — ЖЭТФ, 1967, т. 52, с. 1196.
81. Furukawa K., Orton B.R., Hamer J. et al. — Phil. Mag., 1963, v. 8, p. 141.
82. Waseda Y., Tamaki S. — Phil. Mag., 1975, v. 32, p. 273.
83. Waseda Y., Tamaki S. — Phys. st. sol. (b), 1975, v. 71, p. 665.
84. Grigson C.W.R., Dove D.B., Stilwell G.R. — Nature, Lond., 1965, v. 205, p. 1198.
85. Fujime S. — J. Appl. Phys. Japan, 1966, v. 5, p. 1029.
86. Ishikawa T. — Phys. st. sol. (a), 1973, v. 19, p. 707.
87. Fujime S. — J. Appl. Phys., Japan, 1967, v. 6, p. 305.
88. Leung P.K., Wright J.G. — Phil. Mag., 1974, v. 30, p. 995.
89. Спектор Е.З. — ДАН СССР, 1970, т. 190, с. 1322.
90. Ruppertsberg H., Seemann H.J. — Z. Naturforsch. 1966, Bd. 21a, S. 820.
91. Pranghe N.S., Kohlhaas R. — Z. Naturforsch., 1970, Bd. 25a, S. 1752.
92. Waseda Y., Suzuki K. — Phys. st. sol., 1970, v. 39, p. 669.
93. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Керн Э.М. — ДАН СССР, 1974, т. 217, с. 127.
94. Morimoto H., Sakata H. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, p. 136.
95. Watanabe D., Miida R. — J. Appl. Phys. Japan, 1972, v. 11, p. 296.
96. Davies L.B., Grundy P.J. — Phys. st. sol. (a), 1971, v. 8, p. 189.
97. Leung P.K., Wright J.G. — Phil. Mag., 1974, v. 30, p. 185.
98. Bonnett M.R., Wright J.G. — Phys. st. sol. (a), 1972, v. 13, p. 135.
99. Waseda Y., Suzuki K., Tamaki S. et al. — Phys. st. sol., 1970, v. 39, p. 181.
100. Breuil M., Tourand G. — J. Phys. Chem. Solids, 1970, v. 31, p. 549.
101. Waseda Y., Tamaki S. — Phil. Mag., 1977, v. 36, p. 1—8.
102. Breuil M., Tourand G. — Phys. Lett., 1969, v. A29, p. 506.

103. *Bellisent R., Tourand G.* – J. Phys., Paris, 1975, v. 36, p. 97.
104. *Enderby J.E., Nguyen V.T.* – J. Phys. C, 1975, v. 8, p. L112.
105. *Richter H., Steeb S.* – Naturwiss., 1958, Bd. 45, S. 461, 512.
106. *Комник Ю.Ф.* – Кристаллография, 1966, т. 11, с. 213.
107. *Orton B.R., Smith S.P.* – Phil. Mag., 1966, v. 14, p. 873.
108. *Бойко Б.Т., Палатник Л.С., Родькина Н.И.* – ФММ, 1962, т. 13, с. 555.
109. *Ocken H., Wagner C.N.J.* – Phys. Rev., 1966, v. 149, p. 122.
110. *Бублик А.И.* – Кристаллография, 1957, т. 2, с. 249.
111. *Richter H.* – Fortschritte d. Phys., 1960, Bd. 8, S. 493.
112. *Скрышевский А.Ф.* – УФЖ, 1957, т. 2, с. 363.
113. *Richter H., Handtmann D.* – Z. Phys., 1964, Bd. 181, S. 205.
114. *Krebs H., Hermsdorf H., Thurn H.* et al. – Z. Naturforsch., 1968, Bd. 23a, S. 491.
115. *Buckel W.* – Naturwiss., 1955, Bd. 42, S. 451.
116. *Richter H., Steeb S.* – Z. Metallkd., 1959, Bd. 50, S. 369.
117. *Rossteutscher W.* – Dipl. Arb. Techn. Hochschule Stuttgart, 1959.
118. *Buckel W.* – Z. Phys., 1954, Bd. 138, S. 136.
119. *Richter H.* – Z. Phys., 1943, Bd. 44, S. 406.
120. *Menke H.* – Z. Phys., 1932, Bd. 33, S. 593.
121. *Бойко Б.Т., Палатник Л.С., Деревянченко А.С.* – ФТТ, 1967, т. 9, с. 1625.
122. *Лашко А.С., Полтавцев Ю.Г.* – УФЖ, 1968, т. 13, с. 1587.
123. *Rodriguez S.E., Pings C.C.* – J. Chem. Phys., 1956, v. 42, p. 2435.
124. *Soules J.A., William L.G., Shaw C.H.* – Rev. Sci. Instrum., 1956, v. 27, p. 12.
125. *Ascarelli P.* – Phys. Rev., 1966, v. 143, p. 36.
126. *Curien H., Rimsky E., Defrain A.* – Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., 1961, v. 84, p. 260.
127. *Narten A.H.* – J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1185.
128. *Radiali J.P., Bizid A., Defrain A.* et al. Luiquide structure studies. – Hungary, Keszthely, August 27, 1974.
129. *Bizid A., Bozio L., Curien H.* et al. – Phys. st. sol. (a), 1974, v. 23, p. 135.
130. *Radiali J.P., Regnaut C.* – Phys. st. sol. (b), 1974, v. 63, p. 555.
- 131a. *Richter H.* – Z. Phys., 1963, Bd 172, S. 530.
- 131b. *Fürst O., Glocker R., Richter H.* – Z. Naturforsch., 1949, Bd. 4a, S. 540.
132. *Richter H., Fürst O.* – Z. Naturforsch., 1951, Bd. 6a, S. 38.
133. *Richter H., Breitling G.* – Z. Naturforsch., 1958, Bd. 13a, S. 988.
134. *Richter H., Breitling G.* – Z. Naturforsch., 1958, Bd 13a, S. 32.
135. *König H.* – Optik, v. 3, p. 201.
136. *Стецев Я.И.* Автореферат диссертации "Некоторые вопросы методики электронографических исследований ближнего порядка в аморфных веществах". – Львов, 1968.
137. *Rudee M.L.* – Phys. st. sol. (b), 1971, v. 46, p. K1–K3.
138. *Rudee M.L., Howie A.* – Phil. Mag., 1972, v. 25, p. 1001.
139. *Shevchik N.J.* – Phys. st. sol. (b), 1972, v. 52, p. K121.
140. *Light T.V.* – Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 999.
141. *Лашко А.С., Полтавцев Ю.Г.* – УФЖ, 1967, т. 12, с. 870.
142. *Krebs H., Lasarev V.S., Winkler L.* – Z. anorg. allgem. chem., 1967, v. 352, p. 277.
143. *Полтавцев Ю.Г.* – Кристаллография, 1971, т. 16, с. 456.
144. *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н.* Жидкие полупроводники. – М.: Наука, 1967.
145. *Захаров В.П., Герасименко В.Е.* Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. – Киев, 1976.
146. *Moss S.C., Flynn P., Bauer L.O.* – Phil. Mag., 1973, v. 27, p. 441.
147. *Howie A., Krivanek O.L., Rudee M.L.* – Phil. Mag., 1973, v. 27, p. 1235.
148. *Moss S.C., Craczk J.F.* – Phys. Rev. Lett., 1969, v. 23, p. 1167.
149. *Brodsky M.H., Title R.S.* – Phys. Rev. Lett., 1969, v. 23, p. 581.
150. *Polk D.E., Boudreaux D.S.* – Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 92.
151. *Polk D.E.* – J. Non-Cryst. Solids, 1971, v. 5, p. 365.
152. *Isherwood S.P., Orton B.R.* – Phil. Mag., 1968, v. 17, p. 561.
153. *Richter H.* – Phys. Z., 1943, Bd 43, S. 513.
154. *Дутчак Я.И.* – ФММ, 1961, т. 11, с. 290.
155. *Richter H., Oehme H.* – Z. Naturforsch., 1967, Bd 22a, S. 655.
156. *Takagi M.* – J. Phys. Soc. Japan, 1956, v. 11, p. 396.

157. *Hendus H., Müller H.K.F.* — Z. Naturforsch., 1955, Bd 10a, S. 254.
158. *Татаримова Л.И.* Электронография аморфных веществ. — М.: Наука, 1972.
159. *Hendus H.* — Z. Phys., 1942, Bd 119, S. 265.
160. *Richter H., Berkhemer H., Breitling G.* — Z. Naturforsch., 1954, Bd 9a, S. 236.
161. *Müller H.K.F., Hendus H.* — Z. Naturforsch., 1957, Bd 12a, S. 102.
162. *Вайнштейн Б.К.* — ЖЭТФ, 1953, т. 25, с. 157.
163. *Richter H., Gommel G.* — Z. Naturforsch., 1957, Bd 12a, S. 996.
164. *Richter H., Breitling G.* — Z. Naturforsch., 1951, Bd 6A, S. 721.
165. *Krebs H., Schultze-Gebhardt F.* — Naturwiss., 1954, Bd 41, S. 474.
166. *Richter H.* — Naturwiss., 1956, Bd 43, S. 514.
- 167a. *Geiling S., Richter H.* — Acta Cryst., 1949, v. 2, p. 305.
- 167b. *Chang J., Doves D.B.* — J. Non-Cryst. Solids, 1974, v. 16, p. 72.
168. *Smith P.M., Leadbetter A.J., Apling A.J.* — Phil. Mag., 1975, v. 31, p. 57.
169. *Gingrich N.S.* — J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 29.
170. *Das S.R., Das Gupta K.* — Nature, 1939, v. 143, p. 332.
171. *Blatchford A.H.* — Proc. Phys. Soc., 1933, v. 45, p. 493.
172. *Das S.R.* — Ind. J. Phys., 1938, v. 12, p. 163.
173. *Tompson C.W., Gingrich N.S.* — J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1598.
174. *Prins J.A.* — Physica, 1954, v. 20, p. 124.
175. *Полтавцев Ю.Г.* — УФЖ, 1976, т. 120, с. 581; ЖФХ, 1971, т. 45, с. 1861.
176. *Richter H., Breitling G.* — Z. Naturforsch., 1971, Bd 26a, S. 1699.
177. *Richter H., Herre F.* — Naturwiss. — 1957, Bd 44, S. 31.
178. *Grimminger H., Grünhinger H., Richter H.* — Naturwiss., 1955, Bd 42, S. 256.
179. *Richter H., Herre F.* — Z. Naturforsch., 1958, Bd 13a, S. 874.
180. *Richter H., Kulcke W., Specht H.* — Z. Naturforsch., 1952, Bd 7a, S. 511.
181. *Набитович И.Д.* Автореферат диссертации "Электронографическое исследование структуры тонких пленок некоторых полупроводниковых материалов в аморфном состоянии". — Львов, 1962.
182. *Андреевский А.И., Набитович И.Д., Волощук Я.В.* — Кристаллография, 1960, т. 2, с. 369.
183. *Henninger E.H., Buschert R.C., Heaton L.* — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 586.
184. *Kaplov E., Rowe T.A., Averbach B.L.* — Phys. Rev., 1968, v. 168, p. 1068.
185. *Malawert J.C., Dixmier J.* — Phys. st. sol. (a), 1977, v. 43, p. K61.
186. *Buschert R., Geil J.G., Lark-Horovitz K.* — Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 1157.
187. *Ishikawa I.* — J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 1729; Phys. st. sol. (b), 1973, v. 56, p. 707.
188. *Tourand G., Breuil M.* — J. de Phys., 1971, v. 32, p. 813.
189. *Татаримова Л.И.* — Кристаллография, 1956, т. 1, с. 534.
190. *Татаримова Л.И., Аулейтнер Ю.К., Пинскер З.Г.* — Кристаллография, 1956, т. 1, с. 537.
191. *Warren B.E.* — Z. Kristallogr., 1933, Bd 86, S. 349.
192. *Warren B.E.* — J. Appl. Phys., 1937, v. 8, p. 646.
193. *Maxwell L.R., Mosley K.M.* — Phys. Rev., 1935, v. 47, p. 330.
194. *Katogawa H.* — Phys. Rev., 1938, v. 54, p. 91.
195. *Павлов П.В., Шитова Э.В.* — Кристаллография, 1967, т. 1, с. 119.
196. *Shishakow N.A.* — Nature, 1935, v. 136, p. 314.
197. *Charles A.* — C.R. Acad. Sci., 1956, v. 242, p. 2145.
198. *Simon J.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, p. 150.
199. *Ball H.D., Sheffler R.E., Gibbs G.W.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 241.
200. *Henninger E.H., Buschert R.C., Heaton L.* — J. Chem. Phys. Solids, 1967, v. 28, p. 423.
201. *Mozzi R.L., Warren B.E.* — J. Appl. Cryst., 1969, v. 2, p. 164; *Уоррен Б.Е.* — Кристаллография, т. 16, с. 1264.
202. *Narten A.H.* — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1905.
203. *Cartz C.L.* — Z. Kristallogr., 1964, Bd 120, S. 241.
204. *Bell R.J., Dean P.* — Phil. Mag., 1972, v. 25, p. 1381.
205. *Howie A., Krivanek O.L., Rudee M.L.* — Phil. Mag., 1973, v. 27, p. 235.
206. *Warren B.E., Hill C.* — Z. Kristallogr., 1934, Bd A89, S. 481.
207. *Бацанова Л.Р., Юрьев Г.С., Доронин В.П.* — Ж. структ. химии, 1968, т. 9, с. 79.
208. *Юрьев Г.С., Бруснецов Ф.А.* — Ж. структ. химии, 1968, т. 9, с. 336.
209. *Середа Т.М.* Автореферат диссертации "Исследование структуры аморфных оксидов алюминия на основе общей теории рассеяния". — Москва, 1953.

210. Pauling L., Brockway L.O. — J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 2684.
211. Данилов В.И., Скрышевский А.Ф. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1951, т. 15, с. 187.
212. Bray E.E., Gingrich N.S. — J. Chem. Phys., 1943, v. 11, p. 351.
213. Gruebel R.W., Clayton G.T. — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 639.
214. Eisenstein A.E. — Phys. Rev., 1943, v. 63, p. 304.
215. Harris R.L., Wood R.E., Ritter H.L. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3151.
216. Wood R.E., Ritter H.L. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1760.
217. Wood R.E., Ritter H.L. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1763.
218. Wood R.E., Ritter H.L. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 471.
219. Richter H., Breitling G., Herre F. — Z. Naturforsch., 1954, Bd 9a, S. 390.
220. Herre F., Richter H. — Z. Naturforsch., 1957, Bd 12a, S. 545.
221. Milberg M.E., Meller F. — J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 126.
222. Finbak C. — Acta Chem. Scand., 1949, v. 3, p. 1279.
223. Becherer G., Brümmner O., Herms G. — Z. Naturforsch., 1961, Bd 16a, S. 1153.
224. Mozzi R.L., Warren B.E. — J. Appl. Cryst., 1970, v. 3, p. 251.
225. Brady G.W. — J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 300.
226. Brady G.W. — J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 48.
227. Татаринова Л.И. — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 260.
228. Решетников А.М. — Кристаллография, 1959, т. 4, с. 926.
229. Татаринова Л.И. — Кристаллография, 1959, т. 4, с. 678.
230. Young P.A., Thege W.G. — Thin Solid Films, 1971, v. 7, p. 41.
231. Peiz J.L., Kruh R.F., Amstutz G.C. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 526.
232. Андриевский А.И., Набитович И.Д., Крипякевич П.И. — ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 321.
233. Андриевский А.И., Набитович И.Д. — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 465.
234. Андриевский А.И., Набитович И.Д. — Научные записки Львовский политехнический ин-т, сер. физ., 1958, т. 57, с. 82.
235. Андриевский А.И., Набитович И.Д., Волощук Я.В. — Кристаллография, 1961, т. 6, с. 662.
236. Андриевский А.И., Набитович И.Д., Волощук Я.В. — Кристаллография, 1962, т. 7, с. 865.
237. Андриевский А.И., Набитович И.Д., Стецив Я.И. и др. — УФЖ, 1968, т. 13, с. 1596.
238. Набитович И.Д., Стецив Я.И., Волощук Я.В. — Кристаллография, 1967, т. 12, с. 584.
239. Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. — ФТТ, 1960, т. 2, с. 1656.
240. Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. — ФТТ, 1963, т. 5, с. 246.
241. Tideswell N.W., Kruse F.H., McCulloch J.D. — Acta Cryst., 1957, v. 10, p. 99.
242. Набитович И.Д., Стецив Я.И., Андрейко А.М. — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 620.
- 243а. Done D.V., Heritage M.V., Chopra K.L. et al. — Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 138.
- 243б. Полтавцев Ю.Г. — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 1169.
244. Татаринова Л.И., Казмазовская Т.С. — Кристаллография, 1961, т. 6, с. 668.
245. Семилетов С.А. — Кристаллография, 1958, т. 3, с. 288.
246. Дутчак Я.И., Клым Н.М., Миколайчук А.Г. — ФММ, 1962, т. 14, с. 787.
247. Романова А.В., Кучак Г.М. — УФЖ, 1964, т. 9, с. 428.
248. Дутчак Я.И., Миколайчук А.Г. — ФТТ, 1965, т. 7, с. 2213.
249. Ключков В.П., Скрышевский А.Ф. — УФЖ, 1964, т. 9, с. 420.
250. Rutledge C.T., Clayton G.T. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1927.
251. Waser J., Schomaker V. — Rev. Mod. Phys., 1953, v. 25, p. 671.
252. Rutledge C.T., Clayton G.T. — J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2211.
253. Шефталъ Р.Н., Татаринова Л.И. — Кристаллография, 1965, т. 10, с. 205.
254. Алиев Ф.И., Татаринова Л.И. — Кристаллография, 1966, т. 11, с. 389.
255. Татаринова Л.И. — Кристаллография, 1970, т. 15, с. 853.
256. Geld P.V., Levin E.S., Pavars I.A. et al. — Phys. st. sol. (a), 1975, v. 30, p. 791.
257. Миколайчук А.Г., Козут А.Н. — Кристаллография, 1970, т. 15, с. 353.
258. Uemura O., Sagara Y., Satow T. — Phys. st. sol. (a), 1974, v. 26, p. 99.
259. Вайполин А.А., Османов Э.О., Руль Ю.В. — ФТТ, 1965, т. 7, с. 2266.
260. Uemura O., Satow T. — Phys. st. sol. (a), 1977, v. 40, p. 303.
261. Павлов П.В., Шитова Э.В., Зорин Е.И. и др. — Кристаллография, 1973, т. 18, с. 609.

262. *Trillat J.J., Takahashi N.* — C.R., 1952, v. 235, p. 1306.
263. *Лашко О.С., Романова А.В.* — УФЖ, 1958, т. 3, с. 375.
264. *Fujime S.* — Japan. J. Appl. Phys., 1966, v. 5, p. 59, 779.
265. *Smallmann R., Frost B.R.T.* — Acta metallurgica, 1956, v. 4, p. 611.
266. *Бублик А.И., Бунтарь А.Г.* — Кристаллография, 1957, т. 2, с. 255.
267. *Алексеев Н.В., Герасимов Я.И.* — ДАН СССР, 1958, т. 121, с. 488.
268. *Лашко А.С., Романова А.В.* — ФММ АН УССР, 1960, № 10, с. 150.
269. *Карликов Д.М.* — УФЖ, 1958, т. 3, № 3, с. 370.
270. *Алексеев Н.В., Евсеев А.М.* — Кристаллография, 1959, т. 4, с. 348.
271. *Black P.J., Cundall J.A.* — Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 1069.
272. *Kim Y.S., Standley C.L., Kruh R.F.* at al. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 1464.
273. *Mader S., Widmer H., d'Heurle F.M.* at al. — Appl. Phys. Lett., 1963, v. 3, p. 201.
274. *Kneller E.* — J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 1355.
275. *Fujime S.* — Japan. J. Appl. Phys., 1966, v. 5, p. 643.
276. *Wagner C.N.J., Light T.B., Halder N.C.* at al. — J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 3690.
277. *Bicknell R.W., Blackburn H., Campbell D.S.* at al. — Microelectronics and Reliability, 1964, v. 3, p. 61.
278. *Bicknell R.W.* — Brit. J. Appl. Phys., 1966, v. 17, p. 775.
279. *Joshi M.I., Wagner C.N.J.* — Z. Naturforsch., 1965, Bd 20a, S. 564.
280. *Duwez P., Willens R.H., Crewdson R.C.* — J. Appl. Phys., 1955, v. 36, p. 2267.
281. *Mrafko P., Duhaj P.* — Phys. st. sol. (a), 1974, v. 22, p. 151.
282. *Waseda Y., Masumoto T.* — Phys. st. sol. (a), 1975, v. 31, p. 477.
283. *Fujime S.* — Japan J. Appl. Phys., 1966, v. 5, p. 739.
284. *Enderby J.E., North D.M., Egelstaff P.A.* — Phil. Mag., 1966, v. 14, p. 461.
285. *Fujime S.* — Japan J. Appl. Phys., 1967, v. 6, p. 270.
286. *Light T.E., Wagner C.N.J.* — J. Appl. Cryst., 1968, v. 1, p. 199.
287. *Lin S.C., Duwez P.* — Phys. st. sol., 1969, v. 34, p. 469.
288. *Ishikawa T.* — Japan. J. Appl. Phys., 1970, v. 9, p. 748.
289. *Cargill G.S.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 12.
290. *Cargill G.S.* — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 2248.
291. *Boos A., Steeb S., Godel D.* — Z. Naturforsch., 1972, Bd 27a, S. 271.
292. *Shevchik N.J., Lannin J.S., Tajeda J.* — Phys. Rev., 1973, v. 7, p. 3987.
293. *Dixmier J., Duwez P.* — J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 1189.
294. *Logan J.* — Phys. st. sol. (a), 1975, v. 32, p. 361.
295. *Iida K., Honma K., Okazaki H.* — J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 40, p. 1347.
296. *Uemura O., Suzuki Y., Satow T.* — Phys. st. sol. (a), 1977, v. 41, p. 417.
297. *Verwey E.G.* — Z. Kristallogr., 1935, Bd 91, S. 317.
298. *Узай Я.Г., Попова И.А., Домашевская Э.П.* и др. Труды VI Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам. — М.: Наука, 1976, с. 203.
299. *Sinho A.K., Duwez P.* — J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, 1971, v. 32, p. 267.
300. *Авилов А.С., Бурян А., Семилетов С.А.* и др. — Кристаллография, 1976, т. 21, с. 998.
301. *Zeil M.S., Hosemann R.* — Phys. Rev., 1978, v. B18, p. 6560.
302. *Zeil M.S.* — Phys. Rev., 1981, v. B24, p. 4509.
303. *Graczyk J.F., Chaudhari P.* — Phys. st. sol. (b), 1973, v. 58, p. 163.
304. *Neov S., Gerassimova I., Krezhov K., Sydzhimov B., Kozhukharov V.* — Phys. st. sol. (a), 1978, v. 47, p. 743.
305. *Hayes T.M., Allen J.W., Tauc J., Griessen B.C., Hauser J.J.* — Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 1282.
306. *Polk O.* — Acta Metall., 1972, v. 20, p. 485.
307. *Neov S., Baeva M., Gerassimova I., Nikiforova M.* — Phys. st. sol. (a), 1980, v. 57, p. 795.
308. *Hajdu F.* — Phys. st. sol. (a), 1980, v. 60, p. 365.
309. *Hajdu F.* — Phys. st. sol. (a), 1980, v. 61, p. 141.
310. *Waseda Y., Miller W.A.* — Phys. st. sol. (a), 1978, v. 49, p. K31.
311. *Graczyk J.F.* — Phys. st. sol. (a), 1980, v. 60, p. 323.
312. *Nowak N.J., Leitz H., Buckel W.* — Phys. st. sol. (a), 1978, v. 49, p. 73.
313. *Chadha G.S., Sakata M., Cowlam N., Davies H.A.* — Phys. st. sol. (a), 1981, v. 63, p. 625.
314. *Ichikawa T.* — Phys. st. sol. (a), 1975, v. 29, p. 293.
315. *Bennett C.H.* — J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 2727.
316. *Mangin Ph., Marchal G., Rodmacq B., Janot Chr.* — Phil. Mag., 1977, v. 36, p. 643.

317. *Chen H.S., Waseda Y.* – Phys. st. sol. (a), 1979, v. 51, p. 593.
318. *Waseda Y., Chen H.S.* – Phys. st. sol. (a), 1978, v. 49, p. 387.
319. *Kim C.O., Johnson W.L.* – Phys. Rev., 1981, v. B23, p. 143.
320. *Phillips J.C.* – Phys. st. sol. (b), 1980, v. 101, p. 473.
321. *Alben R., Cargill G.S., Wenzel J.* – Phys. Rev., 1976, v. B13, p. 835.
322. *Cargill G.S.* – J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 12, 2248.
323. *Finney J.L.* – Proc. Roy. Soc. (London), 1970, v. 319A, p. 479, 495.
324. *Briant C.L., Burton J.J.* – Phys. st. sol. (b), 1978, v. 85, p. 393.
325. *Mattern N., Hermann H.* – Phys. st. sol. (b), 1981, v. 104, p. 546.
326. *Kobayashi S., Maeda K., Takeuchi S.* – J. Appl. Phys. Japan, 1980, v. 19, p. 1033.
327. *Boudreaux D.S., Frost H.J.* – Phys. Rev., 1981, v. B23, p. 1506.
328. *Guttman L.* – Phys. Rev., 1981, v. B23, p. 1866.
329. *Srolovitz D., Egami T., Vitek V.* – Phys. Rev., 1981, v. B24, p. 6936.
330. *Adams D.J., Matheson A.J.* – J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1989.
331. *Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I.* – Phys. st. sol. (b), 1981, v. 103, p. 71.
332. *Egami T., Maeda K., Vitek V.* – Phil. Mag. A, 1980, v. 41, p. 883.
333. *Пинскер Г.З.* – Физика и химия стекла, 1979, т. 5, с. 385, 509; 1980, т. 6, с. 521
651; 1981, т. 7, с. 22.
334. *Пинскер Г.З.* – ДАН СССР, 1979, т. 248, с. 115.
335. *Пинскер Г.З.* – Неорганические материалы: Изв. АН СССР, 1979, т. 15, с. 1719.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аморфное вещество 5
 Атомная амплитуда 13
 Атомный фактор 10, 11
 Беспорядочная сетка 52, 53, 69, 70
 Ближний порядок 8
 Единичная функция 13
 Координационная сфера 8
 Координационное число 8, 13
 Коэффициент изотермической сжимаемости 37
 Кривая радиального распределения 11, 12
 – экспериментальная интенсивности 13
 Кривые плавления 29
 Максимумы ложные 7, 12, 15, 55
 Метод нейтронографический 8, 9
 – размывание идеальной структуры 22
 – рентгенографический 8, 9
 – секторный 12
 – электронографический 8, 9
 – r_1 -кривых 17
 Микрористаллическая структура 50
 Нормирование экспериментальной кривой интенсивности 13
- Обрыв ряда 9, 12
 Плотность средняя атомная 11
 – упаковки 25, 30
 Площадь под максимумами КРР 13
 Радиального распределения функция 10
 Рассеяния средняя функция 11
 Структура элементов 15
 Структурный фактор 10
 Температурный фактор 12
 Фактор затухания 35, 41
 – структурный 10
 – температурный 12
 Фон 41
 Функция атомной плотности 10
 – вероятности 8, 10, 12
 – радиального распределения 10
 – рассеяния средняя 11
 Фурье-анализ 8
 Эффективная рассеивающая способность атома 10, 13
- | | | | | | |
|----|-----------|----|-----------|-----------------------------------|------------|
| Ag | 6, 17 | I | 7, 59 | Si | 7, 51 |
| Al | 6, 18 | In | 7, 41 | Sn | 7, 43 |
| As | 7, 59 | K | 6, 26 | Tb | 6, 38 |
| Au | 6, 17 | La | 6, 38 | Te | 7, 66 |
| Bi | 7, 55 | Li | 6, 26 | Ti | 6, 29 |
| Cd | 6 | Mg | 6, 25 | Tl | 6, 23 |
| Ce | 6, 38 | Mn | 6 | V | 6 |
| Co | 6, 34 | Na | 6, 26 | Yb | 6, 38 |
| Cr | 6 | Ni | 6, 35, 36 | Zn | 6, 25 |
| Cs | 6, 26 | P | 7, 59 | Al ₂ Cl ₆ | 74 |
| Cu | 6, 37 | Pb | 6, 21 | Al ₂ O ₃ | 73, 131 |
| Eu | 6, 38 | Pr | 6, 38 | AsI ₃ | 77 |
| Fe | 6, 31, 32 | Rb | 6, 26 | AsS ₃ | 91, 107 |
| Ga | 7, 44 | S | 7, 61 | As ₂ Se ₃ | 83, 90, 91 |
| Gd | 6, 25 | Sb | 7, 57 | As ₂ SeTe ₂ | 90 |
| Ge | 7, 49, 53 | Sc | 6, 38 | As ₂ Se, Te | 90 |
| Hg | 6, 15 | Se | 7, 62 | AsS(Se)I | 105 |

As ₂ S ₃	81, 106	LiO ₂	79	Bi-Pb	114
As ₂ Te ₃	83, 91	Na ₂ O	78	Bi-Sn	111, 114
Au _{3.5} N _{6.5}	123	NaPO ₃	80	Cd-Sn	116
BeF ₂	72	Ni ₅ Ge ₃	101	Co-B	127, 134
B ₂ O ₃	77	Ni _{7.7} P _{2.3}	121	Cu-Ag	118
B ₃ O ₆	79	PbS · 5As ₂ S ₃	83	Cu-Sn	123
BN	105	Pd _{8.0} Si _{2.0}	121, 123	Fe-Ge	130
CdI ₂	76	SbI ₃	77	Fe-Ni	123
CCl ₄	73	Sb ₂ S ₃	80, 90	Fe-P	128
CdGe(Sn)As ₂	105	Sb ₂ Se ₃	83, 90	Fe-P-C	124
CF ₄	97	Sb ₂ Te ₃	83	Ge-Cu	127
Co ₅ Ge ₃	101	SiAs	131	Ge-Si	125
Fe ₅ Ge ₃	101	SiCl ₄	97	Hg-In	118
GaAs	81	Si ₃ N ₄	106	Hg-Tl	110
GaSb	104	SiO ₂	69	Mg-Cd	125
GaSe	69	SiP	131	Na-K	108
Ga ₂ Se ₃	83	SnCl ₄	97	Ni-Cr	119
Ga ₂ Te ₃	83	SnI ₄	76	Ni-P	125
GeAs(S)Se	104	TeO ₂	79	Ni-Pt-P	132
GeCl ₄	97	Tl ₂ S	92	Pb-Bi	109
GeSe	102	TlSe	99	Pb-Sb	125
GeTe	102	Tl ₂ Se	91	Pb-Si	120
InAs	100	Ag-Ge	123	Pb-Ni-P	128
InBi	94	Ag-Sn	132	Sb-Zn	130
In ₂ Bi	93	Al-Ag	116	Sn-Zn	114
InI ₃	76	Al-Cu	108	Zn-Hg	116
In ₂ O ₃	98	Al-Fe	116	Zr-Cu	132
InSe	92	Al-In	113		
In ₂ Se ₃	83	Al-Sn	111		
InTe	91	Au-Co	123		
In ₂ Te ₃	83, 91	Au-Sn	116		

Людмила Ивановна Т а т а р и н о в а

СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ АМОΡФНЫХ И ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Л.П. Русакова*

Тех. редактор *С.В. Геворкян*

Корректоры *Т.В. Обод, Т.А. Печко*

ИБ № 11760

Сдано в набор 10.12.82. Подписано к печати 21.04.83

Т-08358. Бумага 60 X 90/16 тгп 3 Печать офсетная

Усл.печ.л. 9,50. Уч.-изд.л. 10,55. Тираж 2600 экз.

Тип. зак. 579. Цена 1 р. 60 к.

Издательство "Наука"

Главная редакция физико-математической литературы

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

4-я типография издательства "Наука"

630077, Новосибирск, 77, ул. Станиславского, 25

1 р. 60 к.

397b