

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. И. ТАТАРИНОВА и З. Г. ПИНСКЕР

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНОЙ СУРЬМЫ  
ПРИ ПОМОЩИ ФУРЬЕ-АНАЛИЗА КРИВОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ**

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 6 I 1954)

При электронографическом исследовании структуры молекул в парах и пленок высокополимеров применяют два метода расчета.

Метод проб <sup>(1)</sup> состоит в проверке принятой для исследуемого вещества структурной модели путем сопоставления максимумов на кривой молекулярного рассеяния с угловым положением максимумов на электронограмме. Кривая молекулярного рассеяния вычисляется по известной формуле:

$$I = \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{\sin sr_{pq}}{sr_{pq}}, \quad (1)$$

где  $f_p$  — функция рассеяния электронов атомом  $p$ ;  $r_{pq}$  расстояние между атомами  $p$  и  $q$ ;  $s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$ .

Второй метод состоит в вычислении функции радиального атомного распределения  $D(r)$  <sup>(2)</sup> из соотношения:

$$D(r) = \sum_k I_k \frac{\sin s_k r}{s_k r}; \quad (2)$$

здесь  $I_k$  — визуально оцененные интенсивности максимумов-ореолов на электронограмме;  $k$  — число ореолов. Положения максимумов на кривой  $D(r)$  дают важнейшие межатомные расстояния в молекуле. Этот метод имеет вспомогательное значение; он позволяет ограничить возможное число структурных вариантов.

В настоящей работе при исследовании структуры аморфной сурьмы был применен фурье-анализ для обработки экспериментальной кривой интенсивности, причем последняя нормировалась по кривой атомного фактора. В результате расчета была получена кривая радиального распределения атомов сурьмы, из которой были определены не только ближайшие межатомные расстояния, но и числа ближайших соседей.

Подобный метод разработан в рентгенографии <sup>(3)</sup> для изучения строения жидкостей и аморфных тел.

Кривая радиального распределения вычисляется по формуле:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin sr ds, \quad (3)$$

где  $\rho(r)$  — функция атомной плотности, определяемая тем, что  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  представляет среднее число атомов, находящихся на расстоянии от  $r$  до  $r + dr$  от выбранного;  $\rho_0$  — среднее число атомов в единице объема:

$$\rho_0 = \frac{\text{плотн.}}{\text{атомн. вес} \times \text{масса ат. водор.}}; \quad i(s) = \frac{I_{\text{эксп}}}{f^2} - 1.$$

Материалом для расчетов в данной работе служили снимки от аморфной сурьмы, на которых можно было измерить 8 ореолов. Вопрос, не являются ли ореолы результатом диффракции от мелкодисперсной кристаллической фазы сурьмы, был решен следующим образом. При очень медленной возгонке сурьмы в электронографе и

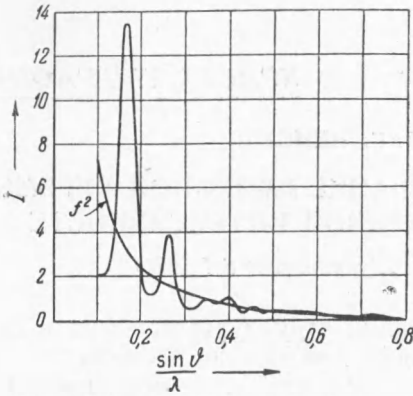


Рис. 2. Экспериментальная кривая интенсивности;  $f^2$  — кривая атомного фактора для сурьмы

одновременном наблюдении диффракции на экране можно заметить появление ореолов. Если в надлежащий момент прекратить возгонку, то можно видеть, как сурьма начинает постепенно кристаллизоваться: появляются слабые, но резкие кольца, которые становятся сильнее, а ореолы ослабевают и, наконец, исчезают (рис. 1 на вклейке (к стр. 241)). Как видно, кольца от кристаллической сурьмы появляются под углами, отличными от тех, при которых появляются ореолы. Это явление мы считаем доказательством существования аморфной фазы сурьмы.

Для определения интенсивностей было получено 6 снимков от аморфной сурьмы при кратных экс-

позициях в 2, 4, 8, 16, 32 и 64 сек. На визуальном микрофотометре типа Гартмана с них было снято 6 микрофотометрических кривых из которых были определены почернения в ряде точек при каждой экспозиции. Далее был применен метод кривых почернения<sup>(4)</sup>, позволяющий определить относительные интенсивности в точках микрофотометрических кривых для ряда значений  $\sin \vartheta / \lambda$ ; по ним была построена экспериментальная кривая интенсивности.

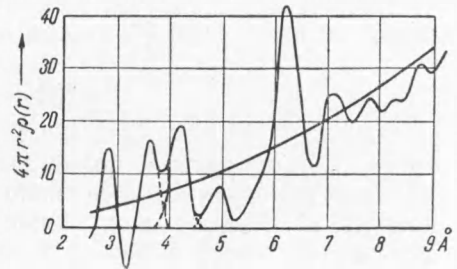


Рис. 3. Кривая радиального распределения

$$f^2 = K \frac{(Z - F)^2}{(4\pi \sin \vartheta / \lambda)^4};$$

Дальнейшая операция состоит в совмещении полученной кривой с кривой атомного фактора рассеяния электронов для сурьмы:  $Z = 51$  — порядковый номер сурьмы,  $F$  — функция атомного рассеяния рентгеновских лучей. Для возможности указанного совмещения полагаем, как делают обычно, что при больших углах рассеяния, при которых на экспериментальной кривой интенсивности не появляется больше ни одного максимума, рассеяние от исследуемого вещества совпадает с рассеянием независимыми атомами данного вещества. Последнее получим, если возьмем сумму когерентного и некогерентного рассеяния электронов данным веществом. Когерентное рассеяние определяется при помощи функции атомного рассеяния рентгеновских лучей, которую берем из интернациональных таблиц. Некогерентное рассеяние<sup>(5)</sup> для сурьмы можно не учитывать.

Совмещение экспериментальной кривой интенсивности с кривой атомного фактора (см. рис. 2) производилось при  $\sin \vartheta / \lambda \approx 0,8$ . По ряду значений  $i(s)$  была построена кривая  $si(s)$ .

Интеграл в формуле (3) вычислялся графическим путем. В результате была определена и построена кривая  $4\pi r^2 \rho(r)$ , показывающая

радиальное распределение атомов в аморфной сурьме. На том же графике нанесена кривая средней атомной плотности  $4\pi r^2 \rho_0$  (см. рис. 3). Площадь под каждым максимумом дает число атомов  $n$ , находящихся от выбранного на таком расстоянии, при котором появился максимум.

По виду кривая  $4\pi r^2 \rho(r)$  отличается от подобных кривых, получаемых при рентгеновском анализе, тем, что все ее максимумы выявлены отчетливее; разделились даже 2-й и 3-й максимумы, которые на кривой, полученной для аморфной сурьмы рентгеновским методом в работе Хендуса (6), почти слились в один.

В табл. 1 сопоставляются данные, полученные для аморфной сурьмы нами и Хендусом, и данные для кристаллической сурьмы.

Рассмотрение таблицы показывает, что в первой группе наблюдается повышение координационного числа у аморфной сурьмы по сравнению с кристаллической с 3 до 4.

Во второй координационной группе имеется расхождение данных во всех трех случаях.

Третья группа характеризуется 9 ближайшими атомами по нашим данным и 12 по данным Хендуса. В кристаллической сурьме, если объединить два близких расстояния 4,27 и 4,50 Å, получим 12 атомов. Общее число атомов для первых трех групп равно 18 во всех трех случаях.

Мы выявили максимум при  $r = 4,95$  Å; площадь под ним соответствует 3 атомам. В кристаллической сурьме на расстоянии 5,15 и 5,23 Å имеются 4 атома.

В пятой группе, по нашим данным, имеется 28, по данным Хендуса, 30 атомов.

Мы получили еще шестой максимум — при  $r = 7,10$  Å, площадь под которым соответствует 12 атомам. На кривой радиального распределения Хендуса этого максимума нет; характерно, что на ней в этом месте имеется явный минимум, так же как при  $r = 4,95$  Å.

Общий вид кривой свидетельствует о том, что в данном случае нам удалось извлечь более подробные сведения о строении вещества, чем при рентгеновском методе. Так например, первый максимум получился изолированным, так же как три последующих максимума. Из этого обычно делают вывод, что в исследуемом веществе существуют довольно устойчивые группировки, обмен атомами между которыми отсутствует. Так, для первой группы из 5 атомов (4 соседа) напрашивается тетраэдрическая конфигурация, особенно если принять во внимание, что атомный радиус сурьмы при координации 4 равен 1,4. Тетраэдрическая координация для сурьмы в кристаллических фазах наблюдается, например, в решетках соединений InSb и GaSb, обладающих структурой алмаза. Имеются указания ряда исследователей, что, повидимому, не только в элементах 4-й группы периодической системы, но и в элементах 5-й и 6-й групп может осуществляться валентное состояние  $sp^3$ , являющееся гибридной связью с четверной координацией по тетраэдру.

Очевидно, что аморфная сурьма обладает определенным строением, отличным от строения кристаллической сурьмы.

Для объективной оценки полученных результатов мы рассчитали по формуле (1) кривую молекулярного рассеяния по нашим данным и по данным Хендуса. Лучшее сходжение найденных максимумов с экспери-

Т а б л и ц а 1

№ максимума	Аморфная сурьма				Кристаллическая сурьма	
	наши данные		данные Хендуса		$r, \text{Å}$	$n$
	$r, \text{Å}$	$n$	$r, \text{Å}$	$n$		
1	2,85	4	2,87	4	2,87	3
2	3,62	5	3,51	2	3,37	3
3	4,18	9	4,18	12	4,27	6
					4,50	6
4	4,95	3			5,15	3
					5,23	1
5	6,25	28	6,26	30		
6	7,10	12				

ментально полученными оказалось в настоящей работе: совпали все 7 максимумов. По данным Хендуса совпали 4 максимума.

На основании вышеизложенного нам кажется, что электронографический метод с не меньшим успехом, чем рентгеновский, может быть применен для установления радиального распределения атомов в аморфных веществах\*.

Поступило  
15 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. Г. Пинскер, Диффракция электронов, изд. АН СССР, 1949, стр. 286—290.  
<sup>2</sup> L. Pauling, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2684 (1935). <sup>3</sup> В. Е. Вагрен, J. Appl. Phys., **8**, 646 (1937). <sup>4</sup> И. И. Ямзин, Тр. Инст. кристаллографии, изд. АН СССР, в. 5, 69 (1949). <sup>5</sup> L. Bewilogua, Phys. Zs., **32**, 740 (1931).  
<sup>6</sup> H. Hendus, Zs. f. Phys., **119**, 265 (1942).

---

\* Когда данная работа была выполнена, мы получили микрофотограммы, снятые любезно К. П. Мамедовым по нашей просьбе с электронограмм от аморфной сурьмы на саморегистрирующем микрофотометре. Микрофотограммы вполне подходят для обработки и получения экспериментальной кривой интенсивности по методу кривых почернения.