

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

**SYNTEZY WYSOKOCIŚNIENIOWE
KRYSTAŁÓW
O STRUKTURZE TYPU DIAMENTU
I ICH STRUKTURA ATOMOWA
W ŚWIETLE BADAŃ
RENTGENOWSKICH**

1984

Zeszyt 12

<http://rcin.org.pl>

INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Andrzej BADZIAN

**SYNTEZY WYSOKOCIŚNIENIOWE
KRYSTAŁÓW
O STRUKTURZE TYPU DIAMENTU
I ICH STRUKTURA ATOMOWA
W ŚWIETLE BADAŃ RENTGENOWSKICH**

<http://rcin.org.pl>

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. Mieczysław FRĄCKI
Sekretarz redakcji: dr inż. Łukasz KACZYŃSKI

Adres redakcji:
ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa,
tel. 43-74-61

OD REDAKCJI

Zeszyt 12 PRAC ITME zawiera pracę habilitacyjną doktora Andrzeja Badziana, kierownika Zakładu Badań Strukturalnych ITME, złożoną w Instytucie Fizyki PAN.

Wszelkie prawa zastrzeżone
PL ISSN 0208 – 0066

Podziękowanie

Autor pracy chce wyrazić podziękowanie współpracownikom z Zakładu Badań Strukturalnych:

mgr A. Kłokockiemu, mgr M. Pawłowskiej, dr Ł. Kaczyńskiemu, mgr J. Teruniowi, mgr M. Wójcikowi i M. Ganczarek za współudział w badaniach.

Osobne podziękowanie składa A. Henslowi i A. Barcikowskiemu za niezastąpioną pomoc i udział w przeprowadzeniu eksperymentów.

<http://rcin.org.pl>

Andrzej BADZIAN

Syntezy wysokociśnieniowe kryształów o strukturze typu diamentu i ich struktura atomowa w świetle badań rentgenowskich

W pracy przedstawiono wyniki badań rentgenowskich diamentów syntetycznych w powiązaniu z procesem krystalizacji z roztworów węgla w kobaltcie lub niklu oraz opisano syntezy w warunkach wysokich ciśnień i temperatur. Kryształy diamentów syntetycznych zawierają inkluzje CoC_x lub NiC_x oraz atomy metalu w lukach oktaedrycznych. Otrzymane zostały nowe fazy: regularna $(\text{BN})_x(\text{C}_2)_{1-x}$ oraz regularna $(\text{GaP})_x(\text{Si}_2)_{1-x}$, $0 < x < 1$. Opisano także proces krystalizacji regularnego azotku boru w obecności azotku glinu.

Andrzej BADZIAN

High Pressure Synthesis of Diamond type Structure Phases and Their Atomic Structure

X-ray diffraction studies of synthetic diamond crystals are related to growth process from the carbon solutions in Co or Ni. There are CoC_x or NiC_x inclusions as well as metal atoms in the octahedral holes of diamond lattice. New phases: cubic $(\text{BN})_x(\text{C}_2)_{1-x}$ and cubic $(\text{GaP})_x(\text{Si}_2)_{1-x}$, where $0 < x < 1$, were prepared by high pressure - high temperature synthesis. The process of crystallization of cubic BN in the presence of ALN is also described.

А. БАДЗЯН

Синтезы под высоким давлением кристаллических фаз со структурой алмаза и их атомная структура

В работе рассматриваются результаты рентгеновских исследований кристаллов синтетических алмазов в связи с процессом роста из растворов углерода в кобальте или никеле, в условиях высоких давлений и температур. В кристаллах алмаза находят атомы металла в октаэдрических пустотах и внедрения CoC_x или NiC_x . Получено новые кубические фазы $(\text{BN})_x(\text{C}_2)_{1-x}$ и $(\text{GaP})_x(\text{Si}_2)_{1-x}$, $0 < x < 1$. Представлен тоже процесс кристаллизации кубического нитрида бора в присутствии нитрида алюминия.

1. CEL PRACY

Pierwotnym celem pracy było otrzymanie i zbadanie struktury atomowej faz krystalicznych w układzie potrójnym trzech następujących po sobie pierwiastków: boru, węgla i azotu. Spodziewano się, że wystąpią w tym układzie różne fazy krystaliczne, których struktury krystalograficzne powinny być interesujące. W szczególności koncentrowano się na sposobie otrzymania kryształów roztworów stałych diamentu i regularnego azotku boru.

Ostatnie zagadnienie było inspirowane poprzednimi badaniami rentgenowskimi rozmieszczenia przestrzennego atomów w kryształach roztworów stałych związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ arsenku i fosforu galu [1]; intencją nowych badań był rozkład przestrzenny atomów w przypadku, gdy jeden ze związków $A^{III}B^V$ zostanie zastąpiony pierwiastkiem z IV grupy układu periodycznego.

W pierwszym etapie badań stwierdzono w układzie potrójnym B-N-C występowanie roztworów stałych grafitu i heksagonalnego azotku boru hex BN-C. Były to jedyne fazy krystaliczne otrzymane w tym układzie. Nie otrzymano związków chemicznych złożonych z trzech pierwiastków. Kryształy roztworów stałych hex BN-C zostały otrzymane metodą osadzenia z fazy gazowej, a ich struktura atomowa została określona za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Następnym zadaniem było otrzymanie postaci diamentopodobnej roztworów stałych cBN-C. Próby zastosowania metody krystalizacji z pomocą rozpuszczalników-katalizatorów, która jest podstawą procesu otrzymania diamentów syntetycznych i regularnego azotku boru /cBN/, nie powiodły się. W zależności od użytych rozpuszczalników-katalizatorów otrzymano kryształy diamentu lub cBN, a kryształów mieszanych nie udało się tą drogą uzyskać. W tej sytuacji pierwotny cel pracy musiał ulec modyfikacji. Należało dążyć do lepszego zrozumienia mechanizmu krystalizacji diamentu i cBN. Do realizacji tego zamierzenia konieczne było zorganizowanie odpowiedniego warsztatu pracy, który pozwoliłby na bezpośrednie sprzężenie między przeprowadzeniem syntez wysokociśnieniowych i badań strukturalnych.

W efekcie badań wymienionych mechanizmów krystalizacji stwierdzono, że jedynym sposobem otrzymania cBN-C jest bezpośrednia przemiana fazowa /bez katalizatorów/ postaci grafitopodobnej hex BN-C w warunkach wysokich ciśnień i temperatur.

Pozytywny przebieg tej próby skłonił do przeprowadzenia syntez kryształów GaP-Si, z których wynika, że za pomocą syntez wysokociśnieniowych można próbować otrzymać także inne fazy $A^{III}B^V C^{IV}$. Wyniki badań opisanego programu są zawarte w publikacjach [2, 3, 4, 5].

Wymienione publikacje wymagają omówienia przedstawionego tematu. Temu celowi służą następujące rozdziały. Rozdział drugi, który pokazuje niepełną znajomość zjawisk zachodzących przy ciśnieniach powyżej 30 kbar, jest wprowadzeniem do zagadnień syntez wysokociśnieniowych. Rozdział trzeci jest poświęcony bardzo ważnemu zagadnieniu - aparaturze wysokociśnieniowej. Omawia on aparaturę stosowaną przez autora oraz inną aparaturę, której w Polsce nie posiadamy. Zagadnienie ciśnień dynamicznych otrzymanych za pomocą fali uderzeniowej zostało pominięte. Nie jest również poruszane zagadnienie zastosowania kompresorów gazowych do krystalizacji materiałów. W rozdziale czwartym jest przedstawiony obecny pogląd na temat krystalizacji diamentów syntetycznych oraz zagadnienie występowania refleksów zabronionych ~~wzrostanych~~ przez grupę przestrzenną diamentu $Fd3m$ a obecnych w dyfrakcji rentgenowskiej. Ostatnie zagadnienie w odniesieniu do diamentów syntetycznych było przedmiotem badań rentgenowskich autora i nie było poprzednio dyskutowane w pracach innych autorów. Rozdział 5 omawia proces krystalizacji regularnego azotku boru w analogii do krystalizacji diamentów syntetycznych oraz podaje nową metodę krystalizacji tego materiału. Rozdział 6 traktuje o badaniach układu potrójnego B-N-C. W rozdziałach 7 i 8 proponuje się kierunki badań materiałów diamentopodobnych w oparciu o wyniki prac autora. Rozdział 9 grupuje wyniki badań.

Tak więc przedstawiona praca ma charakter eksperymentalny i dąży do poznania procesów krystalizacji w warunkach wysokich ciśnień i temperatur w bezpośrednim powiązaniu ze strukturą atomową faz krystalicznych i defektami sieci przestrzennej kryształów.

2. WPROWADZENIE DO ZAGADNIEŃ SYNTEZ WYSOKOCIŚNIENIOWYCH

W fizyce wysokich ciśnień ciśnienie tradycyjnie wyrażane jest w kbar = 10^8 Pa. Bar jest jednostką ciśnienia dopuszczoną przejściowo jako legalna. W tej pracy ciśnienie jest wyrażane w kbar. W publikacji [5] jest zastosowana międzynarodowa jednostka /SI/ paskal i ciśnienie wyrażone zostało w GPa, $GPa = 10^9$ Pa = 10 kbar.

2.1. Ciśnienie jako parametr fizyczny

Z fenomenologicznego punktu widzenia ciśnienie jest niezależnym parametrem, parametrem intensywnym tzn. niezależnym od masy układu, występującym w energii wewnętrznej układu i w potencjałach termodynamicznych. Warunki równowagi układów termodynamicznych są związane z minimumi funkcji termodynamicznych. Ciśnienie prowadzi do przesunięć równowagi np. współistnienia fazy stałej i ciekłej. Zmiany równowag

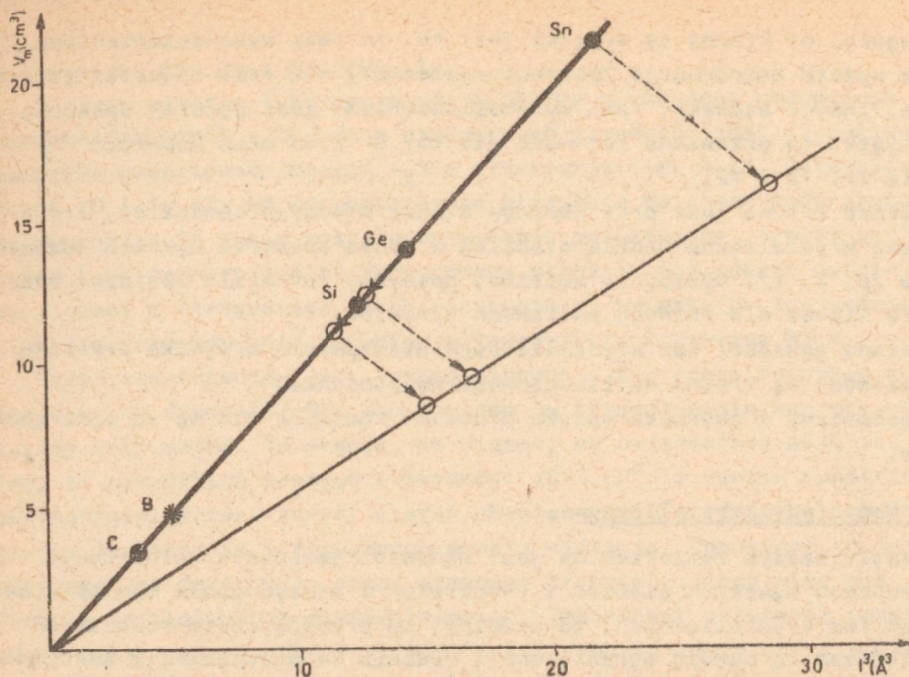
są zapisywane w postaci wykresów fazowych $/p, T/$ dla układów jednoskładnikowych /pierwiastków/ i dla układów wieloskładnikowych (p, T, x_1, \dots, x_k) , k -składników. Określenie obszarów stabilności faz na tych wykresach jest pierwszym celem badań wysokociśnieniowych. Drugim celem jest znalezienie równania stanu dla poszczególnych obszarów na wykresie fazowym, $f /p, V, T/ = 0$. Ciśnienie powoduje także zmianę kinetyki reakcji chemicznych, np. przyspiesza proces polimeryzacji etylenu, a także ma wpływ na zmianę rozpuszczalności składników mieszanin.

W ujęciu kwantowym ciśnienie jest parametrem istotnym z fizycznego punktu widzenia, gdyż prowadzi do przesunięć poziomów i pasm energetycznych, podczas gdy temperatura powoduje zmianę obsadzeń tych poziomów i pasm.

Ściśliwość ciał stałych $\left| \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$ jest zależna od struktury zewnętrznych powłok elektronowych atomów i wykazuje określone zależności, gdy odnosimy ją do układu periodycznego pierwiastków. Maksyma ściśliwości występują dla gazów szlachetnych i metali alkalicznych.

Ciśnienie, powodując przebudowę struktury elektronowej ciał stałych, ma w pierwszym rzędzie wpływ na strukturę pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Jako przykład tych zmian można podać izostrukturalne przemiany fazowe w cerze i cenie. W cerze przemiana zachodzi już przy ciśnieniu 7 kbar i powoduje zmniejszenie objętości komórki elementarnej o 13%. Struktura atomowa fazy /fcc/, regularna, ściennie centrowana zostaje zachowana po przemianie. Przemiana ta jest odwracalna. Towarzyszy jej zmniejszenie oporności elektrycznej. Jest przypuszczalnie związana z przejściem elektronowym $4f \rightarrow 5d$. Podobna przemiana w cenie jest spowodowana prawdopodobnie przez przejścia $6s \rightarrow 5d$.

Innym przykładem są przejścia półprzewodnik \rightarrow metal. Kryształy germanu i krzemu poddane ciśnieniu odpowiednio 110 i 150 kbar przechodzą przemianę fazową pierwszego rodzaju do zdeformowanej struktury białej cyny. Zmiany objętości molowej pierwiastków IV grupy są pokazane na rys. 1. Oporność elektryczna tych kryształów Si i Ge gwałtownie zmniejsza się o 6 rzędów wielkości w punkcie przemiany. Jest to przejście do stanu metalicznego. Związane jest ono ze zniknięciem przerwy energetycznej przy przebudowie sieci przestrzennej kryształu.



Rys. 1. Objętość molowa V_m w funkcji sześciangu odległości międzyatomowej dla pierwiastków IV grupy głównej układu okresowego oraz jej zmiany na skutek przemian wysokociśnieniowych od struktury typu diamentu do struktury typu białej cyny [31]. Gwiazdkę zaznaczono bor, który ma inną strukturę niż diament.

2.2. Przemiany fazowe

Przemiany fazowe w warunkach wysokich ciśnień są raczej regułą niż wyjątkiem i są związane najczęściej z przebudową sieci atomowej kryształów. Są to przemiany rekonstrukcyjne [6]. Jako przykład mogą służyć przemiany SiO_2 . Przemiany w tym mineralu mają doniosłe znaczenie z geologicznego i geofizycznego punktu widzenia. Przemiana w temperaturze 500°C i ciśnieniu 25 kbar prowadzi od kwarcu o gęstości $2,64 \text{ g/cm}^3$, do coesytu o gęstości $3,00 \text{ g/cm}^3$, natomiast następną przemiana w 1300°C i 120 kbar prowadzi do styszowitu /struktura rutyłu/ o gęstości $4,3 \text{ g/cm}^3$, o 62% większej od gęstości kwarcu. W styszowicie wokół atomów krzemu w pierwszej sferze koordynacyjnej jest 6 atomów tlenu, podczas gdy zwykle w kwarcu i pochodnych krzemianach są tylko 4 atomy.

Na podstawie przeglądu przemian fazowych pierwiastków i związków pod wysokimi ciśnieniami można przedstawić pewne uogólnienia:

1. Jedyne regułą, z którą nie ma faktów sprzecznych, jest zasada, że faza wysokociśnieniowa ma większą gęstość, niż faza niskociśnieniowa.

2. Regułę, od której są wyjątki jest to, że faza wysokociśnieniowa ma wyższą koordynację /pierwsi sąsiedzi/, niż faza niskociśnieniowa. Innymi słowami, faza wysokociśnieniowa jest gęściej upakowana. Wyjątki to przemiana fcc→bcc dla Yb, Sr i Ce oraz hcp→bcc dla Zr, Ti i Tl.
3. Bardzo trudno jest przy obecnym stanie wiedzy przewidzieć, która faza krystaliczna będzie stabilna w danym obszarze wykresu fazowego /p, T, x/. Byłoby to możliwe, gdybyśmy potrafili obliczyć energię Gibbsa dla różnych możliwych struktur.
4. Zmiany gęstości faz krystalicznych następujące w wyniku przemian fazowych są trudne do ilościowego wyjaśnienia.
5. Mechanizmy i charakterystyka przemian fazowych nie są na ogół znane.

2.3. Nowe fazy krystaliczne

Jeżeli naszym zamierzeniem jest badanie zjawiska krystalizacji w warunkach wysokich ciśnień i temperatur i otrzymywanie tym sposobem nowych faz krystalicznych, to widzimy, że przewidywania rezultatów doświadczeń są bardzo ograniczone i badania te przypominają odkrywanie nowych lądów, na których spotkamy rzeczy zaskakujące i niespodziewane.

Poznanie nowych faz krystalicznych poszerza wiedzę o wiązaniach chemicznych, gdyż te same atomy występują w nowych konfiguracjach przestrzennych. Przestrzenny rozkład atomów, określający jednoznacznie strukturę atomową kryształu jest uzależniony od struktury elektrodynamicznej i od dynamiki sieci przestrzennej, a oba te czynniki określają wiązania chemiczne. Poznanie nowych faz krystalicznych oznacza także określenie ich właściwości fizycznych, gdyż budzą one największe zainteresowanie.

Badania krystalizacji w warunkach wysokich ciśnień i temperatur zostały gwałtownie przyśpieszone po ogłoszeniu wiadomości o przeprowadzeniu w laboratorium syntezy diamentów /1954/ i cBN /borazonu/ /1957/. Chociaż wiele jeszcze dokonano po tych spektakularnych sukcesach, jeszcze więcej zagadnień jest otwartych i wartych badania. Oto kilka takich przykładów.

Układy fazowe /p, T/ pierwiastków nie są dostatecznie poznane. Dla boru układ fazowy nie jest znany i zachowanie się boru w wysokich temperaturach nie zostało jeszcze zbadane. Nie ma potwierdzonych doniesień o wysokociśnieniowej fazie krystalicznej boru. Układ fazowy węgla jest stosunkowo dobrze zbadany, ale nie jesteśmy pewni, czy zachodzi przejście fazowe diament-metal analogicznie jak ma to miejsce

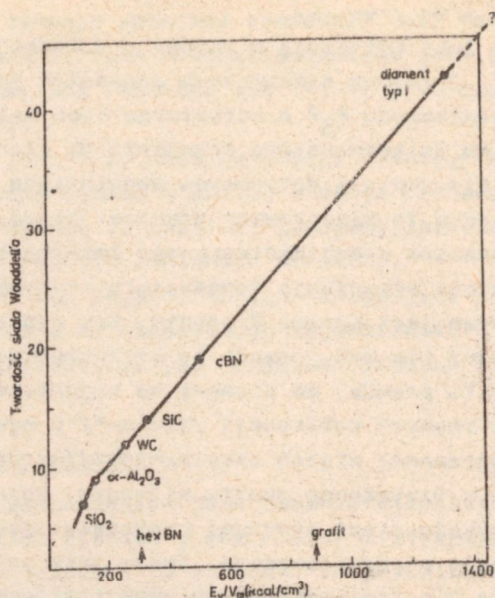
w przypadku Si, Ge i Sn /rys. 1/.

Jeszcze większe luki występują w wiedzy o układach podwójnych /dwuskładnikowych/. Jednym z ciekawszych zagadnień jest poszukiwanie związków nadprzewodnikowych A_3B o strukturze typu A-15. Osiągnięta przed 10 laty dla Nb_3Ge temperatura przejścia do stanu nadprzewodnictwa wynosząca 23 K nie została dotychczas podniesiona. Trwają usilne prace, aby przekroczyć tę zaczarowaną granicę. Największo nadzieje są związane z otrzymaniem stechiometrycznego związku Nb_3Si , któremu niektóre przewidywania przypisują temperaturę krytyczną 35 K.

Innym zagadnieniem jest eprawa diamentu. Czy można otrzymać materiał twardszy od diamentu? Nie mamy powodu by kategorycznie zaprzeczyć takiej możliwości. To prawda, że diament ma najmniejszą objętość molową ze wszystkich znanych substancji / $3,4 \text{ cm}^3$ / i wysoką symetrię konfiguracji przestrzennej wiązań chemicznych. Twardość kryształu jest trudna do opisanía z fizycznego punktu widzenia. Rozumiemy ją jako odporność na destrukcję sieci atomowej kryształu; jest więc ona funkcją oddziaływania międzyatomowego. Znana jest zależność twardości od energii wiązania dla tzw. materiałów supertwardych czyli takich, których twardość jest większa od korundu /9 w skali Mohsa/. Dla wspomnianej zależności twardość jest wyrażana w skali Wooddella, która odzwierciedla względną odporność na ścieranie w procesie szlifowania. Energia wiązania obliczona została z widm podczerwieni. Opisana zależność jest liniowa. Obraz nie jest jednak spójny. Duże wartości energii dla heksagonalnego azotku boru i grafitu wskazywałyby, że powinny to być materiały supertwarde, a tak nie jest. Podana na wykresie wartość energii wiązania została zmierzona dla diamentu typu I. Dla rzadkiego typu diamentu II obliczona z widm podczerwieni energia wiązania była 1,7 raza większa niż dla diamentu typu I, a więc twardość powinna być proporcjonalnie większa, co nie zostało potwierdzone /rys. 2/.

Syntezy w warunkach wysokich ciśnień i temperatur ułatwiają otrzymywanie substancji o mniejszej objętości molowej, dzięki zwiększeniu koordynacji lub zajęciu przez atomy niekorzystnych energetycznie - w odniesieniu do fazy niskociśnieniowej - pozycji w sieci. W pierwszej kolejności należy zbadać związki pierwiastków z I okresu układu periodycznego. Badanie układu B-C-N miało między innymi to na względzie.

W zagadnieniach twardości nie jest wskazane ograniczać się do krystalochemicznego punktu widzenia, ale należy także rozważyć zagadnienie defektów sieci przestrzennej kryształu. Polikrystaliczna forma węgla występująca jako minerał Carbonado nie ustępuje diamentowi w twardości. Defekty kryształu nie muszą więc prowadzić do obniżenia jego twardości.



Rys. 2. Twardość w skali Wooddella w funkcji energii wiązania dla materiałów supertwardych [7]

2.4. Fazy krystaliczne typu $A^{III} B^V C^{IV}$

Badania w zakresie syntez wysokociśnieniowych należy rozpocząć od rozważań krystalograficznych. Krystalochemia jest bowiem głównym przewodnikiem w tych poszukiwaniach dzięki systematyce struktur, która jest przedmiotem zainteresowania tej dyscypliny wiedzy.

Rozważmy teraz stosunkowo słabo poznaną grupę faz krystalicznych typu $A^{III} B^V C^{IV}$. Rozpuszczalność pierwiastków IV grupy w związkach $A^{III} B^V$ jest niewielka [8], np. rozpuszczalność w fazie stałej Si, Ge, Sn w GaAs oraz Ge w InSb jest niższa niż 1%. Z tego powodu Goriunowa [9] wyraziła pogląd, że roztwory stałe typu podstawieniowego między związkami $A^{III} B^V$ i pierwiastkami IV grupy C^{IV} są niemożliwe do otrzymania w całym zakresie składów. Dla układu GaSb-Ge udało się jednak takie roztwory stałe otrzymać metodą krystalizacji z ekstremalnymi prędkościami /bardzo szybkie chłodzenie [10]/. Otrzymywane w ten sposób kryształy roztworów stałych są w stanie równowagi metastabilnej. Rozpuszczalność Ge w GaSb w fazie stałej nie przekracza 2% w stanie równowagi termodynamicznej.

Ponieważ wysokie ciśnienie ma wpływ na przesunięcia równowag chemicznych i występuje mieszalność $A^{III} B^V$, Si lub Ge w fazie ciekłej,

badania układów potrójnych można prowadzić w warunkach wysokich ciśnień w celu określenia występowania roztworów stałych i związków chemicznych.

Dla układu GaP-Si nie udało się pod normalnym ciśnieniem otrzymać roztworów stałych. Metoda syntezy wysokociśnieniowej jest dogodna szczególnie w przypadkach, gdy jeden ze składników jest lotny /w tym przypadku fosfor/. Stopienie pod ciśnieniem mieszaniny pozwala na otrzymanie jednorodnych mieszanin, które są poddawane krystalizacji. W ten sposób można badać wiele układów wieloskładnikowych, o których wiadomo, że mają ograniczoną rozpuszczalność w stanie stałym. Nie muszą to być tylko fazy z grupy $A^{III} B^V C^{IV}$ np. Ge-GaP, Si-GaAs, ale mogą być także inne fazy krystaliczne związków półprzewodnikowych. Trudno jest przewidzieć jakie związki chemiczne powstaną w tych układach lub jakie będą zakresy mieszalności roztworów stałych; można to jednak sprawdzić na drodze syntez wysokociśnieniowych. Układ potrójny B-N-C był przed przystąpieniem do badania białą kartą. W literaturze nie było żadnych danych na temat występowania w nim faz potrójnych. Otrzymanie tych faz było zadaniem dużo trudniejszym niż w przypadku innych potrójnych faz związków półprzewodnikowych, dlatego synteza i badanie struktury atomowej BN-C jest głównym przedmiotem tej pracy.

3. APARATURA DO WYTWARZANIA WYSOKICH CIŚNIEŃ

Aparatura wysokociśnieniowa pracująca przy ciśnieniach statycznych jest oparta na zasadzie przełożenia siły nacisku z dużej powierzchni na małą. Uzasaonione jest wyodrębnienie trzech grup aparatów. Przegląd tego zagadnienia przedstawia H.T. Hall [1].

3.1. Kowadła Bridgemana i ich modyfikacje

3.1.1. K o w a d ł a B r i d g e m a n a

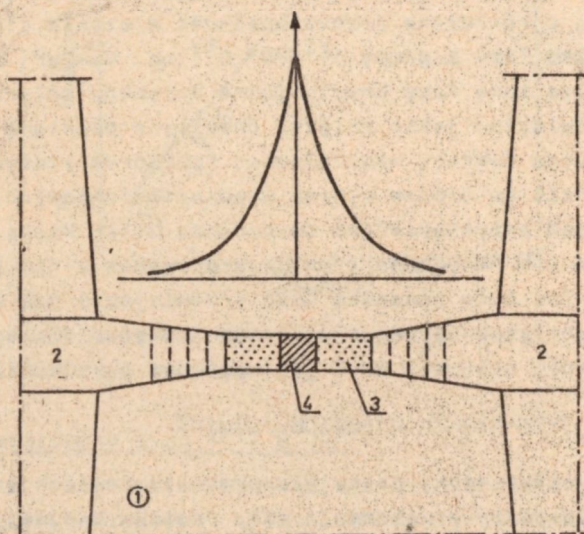
Kowadła Bridgemana używane w tej pracy były wykonane z węglików spiekanych WC/Co wzmocnionych pierścieniami stalowymi /rys. 8/.

Objętość próbki nie przekraczała 1 mm^3 .

Działanie kowadeł jest oparte na faksie, że materiał może być lokalnie poddany naciskowi poza granice wytrzymałości, podczas gdy dla całego elementu granica ta nie zostaje przekroczona. Siła działająca na płaską ściankę kowadła ulega rozmyciu na większy kołowy przekrój poza tę ściankę. Pomiędzy płaskimi ściankami znajduje się uszczelka. Rozkład ciśnienia we właściwej uszczelce zależy od jej właściwości mechanicznych i grubości. Najczęściej stosowanym materiałem na tę uszczelkę jest pirofilit. Jest to minerał, który jest złożony

z mikronowej wielkości ziaren $\text{Al}_2\text{H}_2/\text{SiO}_3/4$. Materiał ten przenosi quasihydrostatycznie ciśnienie powyżej 20 kbar. Analiza działania ściśliwej uszczelki jest przedstawiona w pracy [12]. Rozkład ciśnienia w uszczelce jest bardzo niejednorodny, dlatego jest konieczne kalibrowanie ciśnienia za pomocą charakterystycznych zmian oporności elektrycznej metali w funkcji ciśnienia.

W używanych kowadłach zastosowano dodatkową uszczelkę z preszpanu, która zapewnia podparcie przez jak gdyby ciąg koncentrycznych pierścieni o coraz niższym ciśnieniu. Jest to uwidocznione na rys. 3.



Rys. 3. Kowadła Bridgemana i rozkład ciśnienia w uszczelkach. Rysunek schematyczny. 1 - tłoki WC/Co, 2 - uszczelka z preszpanu, 3 - pirofilit, uszczelka właściwa, 4 - próbka

3.1.2. Kowadła miesięczkowe

P.W. Bridgeman powiększał objętość próbek przez wydrążanie półkul w czołach kowadeł. Bundy [13] i Hall [14] udoskonaliли ten typ kowadeł i osiągnęli ciśnienia do 35 kbar i temperatury do 2500°C .

W Zakładzie Technologii Półprzewodników Instytutu Fizyki PAN opracowano nową wersję tych kowadeł, które umożliwiła osiągnięcie ciśnień około 60 kbar. Kowadła te zastosowano do krystalizacji diamentów. W oparciu o tę konstrukcję w latach późniejszych uruchomiono produkcję diamentów syntetycznych /Niemyski, Majewski i Boguszewski/. Ten typ aparatury okazał się bardzo użyteczny ze względu na prostotę w pracach badawczych dotyczących syntez materiałów. Przystosowanie

aparatury do celów badawczych dokonane przez autora polegało na proporcjonalnym zmniejszaniu elementów kowadeł. Zmniejszone kowadła pozwalały na umieszczenie we wsadzie ciśnieniowym próbek o objętości 30 mm^3 oraz na osiągnięcie ciśnień do 90 kbar i temperatur do 3000°C . Wadą tych kowadeł jest trudność doprowadzenia termopary. Dokładny pomiar temperatury próbki nie jest możliwy. Temperaturę można oszacować jednak na podstawie punktów topienia metali, dla których jest znana zależność temperatury topnienia od ciśnienia. Dostępne dane dla Ni, Fe, Pt i Rh sięgają 60 kbar i nie są w pełni zgodne między sobą. Powyżej 2100°C brak jest danych. Próby doprowadzenia termopary nie dawały rezultatu, gdyż trudno było uniknąć przecięcia drutów na granicy grzejnik grafitowy - pirofilit lub zwarcia do grzejnika i kowadeł. W czasie ściskania wsadu następuje płynięcie materiału. Część materiału jest wypychana na zewnątrz przez wąską szparę między kowadłami, gdzie działają duże siły. Małe wymiary wsadu /średnica 12 mm/ uniemożliwiają odpowiednie ułożenie drutów termopary.

3.1.3. K o w a d ł a d i a m e n t o w e

Rolę tłoków odgrywają tu kryształy diamentów naturalnych stykające się płaszczyznami równoległymi do /001/ o powierzchni $0,5 \times 0,5 \text{ mm}$. Nacisk jest przykładany równoległe do kierunku [001]. Próbki są umieszczone w cieczy, która wypełnia kołowy otwór np. $100 \mu\text{m}$ w uszczelce ze stopu inconel /Cr - Ni/. Mieszanina metanol + etanol + $5\% \text{ H}_2\text{O}$ zapewnia warunki hydrostatyczne do 140 kbar! Zastosowanie diamentów na kowadła pozwala na dokładną kalibrację ciśnienia w sposób ciągły na podstawie przesunięcia spektralnego linii fluorescencyjnej Cr^{3+} w Al_2O_3 , wzbudzonej promieniowaniem z lasera. Zależność tego przesunięcia od ciśnienia jest liniowa.

Zakres pracy kowadeł w obszarze niehydrostatycznym sięga 500 kbar, a w przypadku, gdy jedno z kowadeł jest półkulę o promieniu krzywizny około $7 \mu\text{m}$ do 2 Mbar.

Idea kowadeł diamentowych powstała w National Bureau of Standards, Washington D. C., USA około roku 1960. Kowadła te osiągnęły obecnie wysoki poziom wyrafinowania technicznego. Dzięki zastosowaniu promieniowania synchrotronowego są możliwe rentgenowskie badania spektralne, a zastosowanie półprzewodnikowego detektora promieniowania ułatwia badania dyfrakcyjne. Wyrażane są także nadzieje, że będzie możliwe ogrzewanie próbek za pomocą promieniowania podczarwieni generowanego za pomocą lasera, które będzie absorbowane w próbce a znikomo w diamentach. Metoda kowadeł diamentowych jeszcze się w Polsce nie rozwinęła.

3.2. Aparat tłokowo-cylindryczny i jego modyfikacje

3.2.1. Aparat tłokowo-cylindryczny

Druga grupa aparatów wysokociśnieniowych, historycznie pierwsza, wywodzi się z aparatu tłokowo-cylindrycznego, w którym nacisk prasy hydraulicznej jest przenoszony na tłoki poruszające się w cylindrze. Cylinder i tłoki mogą być wykonane ze stali lub WC/Co /do 50 kbar/. Cylinder może być także wykonany ze spiekane go Al_2O_3 w celu izolacji termicznej. Używany w naszym laboratorium aparat tłokowo-cylindryczny ma cylinder ze stali, a tłoki z WC/Co. Przy zastosowaniu wsadu z dwustopniowym ściskaniem można osiągnąć ciśnienie do 20 kbar i temperaturę do 2000°C w objętości kilkunastu cm^3 izolowanej osłoną z pirofilitu.

W zakresie wyższych ciśnień znane są niżej podane modyfikacje tego aparatu.

3.2.2. Kowadła Drickamera

Tłoki mają kształt jak w kowadłach Bridgema na. Są podparte pirofilitem, którego wypływanie jest zatrzymane na ścianach cylindra. W aparacie tego typu osiąga się ciśnienie do 500 kbar.

3.2.3. Aparatura typu belt

Belt jest pomysłem Halla z roku 1952 polegającym na modyfikacji aparatu tłokowo-cylindrycznego przez zastosowanie stożkowych tłoków i stożkowo ukształtowanej komory /belt/ zamiast cylindra. Aparat tej konstrukcji pozwala na uzyskanie ciśnień 150 kbar i temperatur powyżej 2000°C. W belcie Hall otrzymał diamenty w 1954 r. Pierwsze polskie diamenty zostały uzyskane w 1964 r. przez Majewskiego i Niemyskiego w Instytucie Fizyki PAN właśnie w belcie. Elementy z WC/Co z przeznaczeniem do tego aparatu były spiekane na gorąco przez dra J. Majewskiego. Szczególnie część cylindryczna /belt/ była trudna do wykonania w warunkach laboratoryjnych. Uruchomienie produkcji na podstawie tej technologii wymagało znalezienia rozwiązania sprawy dostaw części z węglaków spiekanych. Sprawa nie znalazła rozwiązania i polskie diamenty poniosły klęskę. W tej sytuacji dr Majewski, rezygnując z beltu udoskonalił kowadła miseczkowe. W oparciu o nie uruchomiono produkcję diamentów w niewielkiej skali.

3.3. Aparaty wielotłokowe

Aparaty wielotłokowe eliminują potrzebę budowy osobnych komór wysokociśnieniowych, gdyż tłoki prasy hydraulicznej zamykają określoną objętość i generują w niej wysokie ciśnienie. Jest to rozszerzenie koncepcji kowadeł Bridgema /nacisk w jednym kierunku/ na 3 wymiary.

Pierwszą taką prasę zbudował T. Hall /1958/. Była to prasa tetraedryczna. Cztery tłoki z trójkątnymi ścianami były poruszane przez prasy hydrauliczne w kierunku centralnego punktu tak, że zamykały przestrzeń ścianami tetraedru. Później zbudowano prasy hydrauliczne o sześciu tłokach. Prasy te znalazły zastosowanie przemysłowe do produkcji diamentów i ich epieków. Prasa heksaedryczna, która ma wsad o kształcie sześcianu o boku 5 cm, pozwala na pomiary fizyczne w warunkach hydrostatycznych do około 60 kbar w objętościach około 5 cm³. W zastosowaniu do syntez prasy tego typu pozwalają na osiągnięcie ciśnień do 100 kbar i temperatur 3000°C.

W krańcowym przypadku mamy aparat zbudowany z segmentów kul, które pełnią rolę tłoków. Są one otoczone membraną, na którą jest podawany nacisk przenoszony do środka kuli, gdzie znajduje się wsad ciśnieniowy.

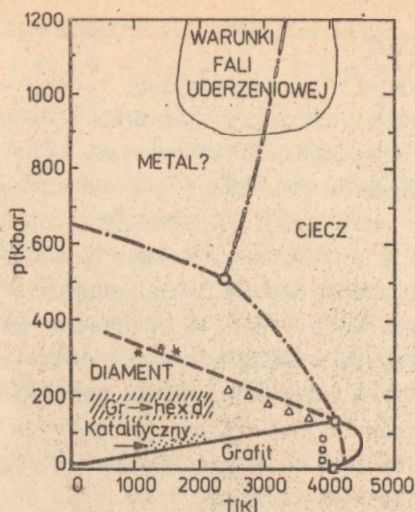
Aparatów wielotłokowych w Polsce nie posiadamy.

4. PROCES KRYSTALIZACJI I STRUKTURA DEFEKTYWNA DIAMENTÓW SYNTETYCZNYCH

4.1. Wykres fazowy węgla

Przedstawiony poniżej wykres fazowy węgla zamieszczony został w pracy [15]. Faza metaliczna węgla jest, jak dotychczas, fazą hipotetyczną. Przypuszczenie o jej istnieniu jest oparte na analogii do przejść półprzewodnik - metal dla Sn, Ge i Si /rys. 1/.

W obszarze stabilności termodynamicznej diamentu występuje obszar przemiany fazowej grafit → heksagonalny diament, odpowiednik strukturalny wurcytu. Trójkąty oznaczają warunki, w których Bundy osiągnęły bezpośrednią przemianę fazową grafit → diament, a kwadraty - diament → grafit. Obydwie te przemiany następowały szybko, w czasie mikrosekundy.



Rys. 4. Wykres fazowy węgla. Granica równowagi fazowej grafitu i diamentu ma przebieg liniowy od temperatury 500 K do punktu potrójnego 130 kbar, 4000 K. Obszar stabilności termodynamicznej grafitu jest jednocześnie obszarem metastabilności diamentu i odwrotnie. Linia przerywana ma związek z przemianą fazową grafitu do diamentu pod wpływem fali uderzeniowej /gwiazdki/. Przepuszcza się, że zachodzi tu pseudotopienie grafitu, ponieważ warunki /p, T/ tej przemiany leżą w pobliżu linii topienia metastabilnego grafitu.

4.2. Krystalizacja diamentów

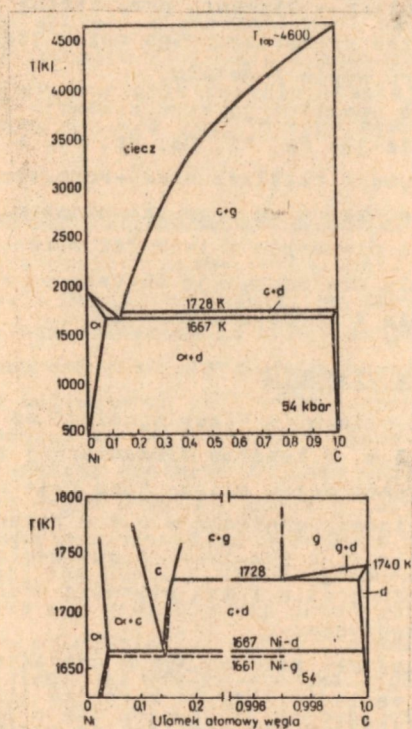
Opanowany technologicznie proces produkcji diamentów polega na krystalizacji z roztworów węgla w metalach grupy żelaza lub ich stopów. Warunki tego procesu są zaznaczone na wykresie kropkami. Zauważamy, że zachodzi on w dużo niższych temperaturach i ciśnieniach niż przemiana fazowa grafit → diament. Dlaczego tak się dzieje? Odpowiedź brzmi: jest to proces katalityczny. Tak się już utarło, że przymiotniki "syntetyczny" i "katalityczny" mają w odniesieniu do diamentów inne znaczenie, niż w chemii. "Syntetyczny" znaczy otrzymany w laboratorium, a "katalityczny" oznacza, że proces nie jest związany z szybkością reakcji, choć być może w pierwszym okresie badań przypuszczano, że metale odgrywają rolę katalizatorów przyspieszających proces krystalizacji. Ostatecznie określenie "katalityczny" nie uzyskało sprecyzowanego znaczenia. W odkryciu procesu krystalizacji diamentów pomógł przypadek. T. Hall w czasie prób - kiedy już dysponował beltem, a więc mógł osiągnąć ciśnienia powyżej 50 kbar - posłużył się obserwacją mineralogiczną, która mówiła, że w Brazylii diamentom naturalnym towarzyszy piryt FeS_2 . Synteza wysokociśnieniowa

mieszaniny grafitu i pirytu dała pierwsze diamenty. Dalsze próby pokazały, że siarka jest nieistotna i wystarczy stosować czyste żelazo. Tak więc jedyną naukową przesłanką w usiłowaniu otrzymania diamentów było stwierdzenie konieczności przeprowadzenia prób w warunkach wysokich ciśnień i temperatur.

Na wyjaśnienie mechanizmu krystalizacji trzeba było czekać dłuższy czas, aż zbadano układ fazowy węgiel-nikiel w wysokich ciśnieniach.

1.3. Układy równowagi węgiel - nikiel

Układ równowagi węgiel-nikiel opublikowany przez Stronga i Hannemana w 1967 [16] jest przykładem użyteczności wykresów fazowych $/p, T, x/$, gdzie x - skład. W naszym przypadku dopiero powyżej 52,5 kbar pojawia się na tym wykresie obszar współistnienia fazy ciekłej i diamentu. Temperaturowy zakres tego obszaru rośnie z ciśnieniem. Istnienie tego obszaru jest warunkiem koniecznym do rozpoczęcia procesu krystalizacji diamentu.



Rys. 5. Równowagowy wykres fazowy układu węgiel-nikiel przy 54 kbar. Dolny wykres jest powiększeniem części wykresu górnego.

4.4. Proces krystalizacji diamentu

Przedstawione wykresy fazowe posłużą teraz do opisu procesu krystalizacji diamentu. Niech wsad do komory ciśnieniowej składa się z krążków o kształcie walca z grafitu i niklu przylegających podstawami i niech ciśnienie wynosi 55-60 kbar. Jeżeli ogrzejemy wsad oporowo do stopienia niklu, grafit rozpuści się w niklu do osiągnięcia stanu nasycenia około 4% wagowych. Na wykresie fazowym jest zaznaczona różnica między punktem eutektycznym nikiel-grafit 1661 K i nikiel-diaament 1667 K. Tej różnicy 6 K odpowiada różnica składu, która wynosi 0,4% wagowego węgla. Wynika stąd, że gdy nikiel jest nasycony węglem względem grafitu, to jest on przesycony o 0,4% względem diamentu. Wtedy rozpoczyna się zarodkowanie i wzrost kryształów diamentu. Cienka warstwa metalu oddziela grafit od kryształów diamentu. Szybkość procesu zależy od różnicy energii Gibbsa między tymi formami węgla i powinna dążyć do zera w temperaturze równowagi 1728 K między obszarem ciecz + grafit i ciecz + diaament, przy której różnica rozpuszczalności wynosi zero. Z tak przedstawionego opisu widzimy, że diaament krystalizuje z roztworu węgla w metalu.

Do grupy metali, które umożliwiają krystalizację diaamentów należą metale VIII grupy takie jak Fe, Ni, Co, Pt, Pd, a także Mn i Cr oraz ich stopy; są one nazywane katalizatorami-rozpuszczalnikami. Znane są jednak metale, które są rozpuszczalnikami węgla np. Cu, ale nie udało się otrzymać diaamentów z tych roztworów. Powstaje więc pytanie: czy atomy metalu nie odgrywają określonej roli strukturalnej w procesie zarodkowania i wzrostu diaamentów?

4.5. Struktura atomowa diamentu

Kryształy diamentu należą do klasy symetrii $\bar{4}3m$. Grupa przestrzenna symetrii $O_h^7 = Fd\bar{3}m$. W komórce elementarnej znajduje się 8 atomów węgla. Ugrupowanie atomów można opisać jako dwie przenikające się podsieci regularne ściennie centrowane A i B rozsunięte wzdłuż głównej przekątnej o wektor $1/4 \ 1/4 \ 1/4$. Atomy węgla zajmują położenia o symetrii tetraedrycznej $\bar{4}3m$ i ich pierwsza sfera koordynacyjna ma konfigurację tetraedryczną.

Wyróżniamy dwa typy położenia atomów. Typ A charakteryzuje się tym, że jeden z najbliższych sąsiadów leży na kierunku $[111]$, natomiast w typie B - na kierunku $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Obie podsieci są względem siebie antysymetryczne. Wybór początku układu współrzędnych komórki elementarnej może być dokonany na dwa sposoby. Pierwszy ustala początek w środku atomu węgla. Wtedy współrzędne atomów są następujące: $000, \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0,$

$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$. Drugi wyróżnia centrum symetrii znajdujące się w połowie odległości między atomami węgla.

Sieć diamentu nie jest strukturą gęsto upakowaną; stopień wypełnienia przestrzeni kulami wynosi 34%. Cztery oktanty nie są zajęte przez tetraedry. Pomimo to przy stałej sieci $a = 3,567 \text{ \AA}$ i odległości międzyatomowej $1,54 \text{ \AA}$ diament ma najmniejszą objętość molową i ściśniętość ze wszystkich znanych materiałów. Objętość molowa wynosi $3,4 \text{ cm}^3$. Inną cechą charakterystyczną struktury diamentu są luki oktaedryczne. Współrzędne tych wolnych przestrzeni nie obsadzonych przez atomy są następujące:

$\frac{1}{2} 00, 0 \frac{1}{2} 0, 00 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$.

Gdy atomy węgla zastąpimy stykającymi się kulami, wówczas kule, które możemy wpisać w strukturę, a których środki mają współrzędne podane wyżej, będą miały promień $0,77 \text{ \AA}$. W ten sposób mamy oszacowaną przestrzeń, którą może zająć atom międzywęzłowy.

Można przypuścić, że atomami międzywęzłowymi są atomy niklu /promień atomowy $1,255 \text{ \AA}$ / lub kobaltu / $1,25 \text{ \AA}$ /. Z powodów geometrycznych powinny one powodować przesunięcie sześciu otaczających je atomów węgla. W ten sposób powstałby w sieci stan nieuporządkowania przesunięć atomów.

4.6. Refleksy zabronione dla struktury diamentu

Struktura diamentu posiada pewną osobliwość, która jest przedmiotem zainteresowania, a nawet fascynacji, od samych początków analizy strukturalnej. Jest nią występowanie w dyfrakcji rentgenowskiej refleksów np. 222 zabronionych przez grupę przestrzenną diamentu. Obecnie przyjmowane wyjaśnienia refleksów zabronionych obserwowanych dla kryształów diamentu, krzemu i germanu wiąże je z niesferycznym kształtem funkcji rozkładu gęstości ładunku względem węzłów sieci oraz z anharmonizmem drgań atomów w sieci przestrzennej kryształu. Oba te efekty stanowią przyczynki do dyfrakcji promieni rentgenowskich, w której ma miejsce oddziaływanie z chmurą elektronową. Pierwszy efekt wynika z nakrywania się przeciwnie skierowanych hybrydów $2s - 2p$ atomów w położeniach A i B, i prowadzi do zagęszczenia ładunku w połowie odległości między atomami węgla do wartości $0,6$ elektronu \AA^{-3} . Drugi efekt wykryto za pomocą dyfrakcji neutronów /oddziaływanie z jądrami atomów/ dla monokryształów krzemu.

Przedstawimy teraz opis tych efektów dyfrakcyjnych wg formalizmu Dawsona [17]. Punktem wyjścia jest tutaj teoremat o autokorelacji, będący podstawą kinematycznej teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich

i neutronów. Twierdzenie to mówi, że jeżeli $\varrho/\bar{r}/$ przedstawia funkcję gęstości elektronowej w kryształach i $F/\bar{s}/$ przedstawia transformację Fouriera tej funkcji /czynnik strukturalny/, to funkcja autokorelacji $Q/\bar{u}/ = \int \varrho/\bar{r}/\varrho/\bar{r}/ + \bar{u}/dV$ ma transformację Fouriera $\mathcal{J}/\bar{s}/ = |F/\bar{s}/|^2$. Dawson skorzystał ze znanej możliwości przedstawienia dowolnej funkcji w postaci sumy części parzystej i nieparzystej. Funkcję gęstości elektronowej w przypadku nieruchomych atomów opisujemy wzorem:

$$\varrho_j^0/\bar{r}/ = \varrho_{c,j}^0/\bar{r}/ + \varrho_{a,j}^0/\bar{r}/$$

a funkcję gęstości rozkładu prawdopodobieństwa przesunięć atomów z położeń równowagi /efekt drgań cieplnych/ następująco:

$$t_j/\bar{r}/ = t_{c,j}/\bar{r}/ + t_{a,j}/\bar{r}/$$

Obie te funkcje odnosimy do atomu j .

Funkcja gęstości elektronowej realnego kryształu będzie splotem powyższych funkcji. Transformaty Fouriera tych funkcji zapisujemy w postaci funkcji zespolonych

$$f_j/\bar{s}/ = f_{c,j}/\bar{s}/ + i f_{a,j}/\bar{s}/$$

oraz

$$T_j/\bar{s}/ = T_{c,j}/\bar{s}/ + i T_{a,j}/\bar{s}/$$

gdzie: \bar{s} - wektor dyfrakcji.

Czynnik strukturalny ma ogólną postać

$$F/\bar{s}/ = \sum_j f_j/\bar{s}/ T_j/\bar{s}/ \exp/2\pi i \bar{s} \cdot \bar{r}_j/$$

gdzie: sumowanie przebiega po atomach komórki elementarnej.

W przypadku wyboru układu współrzędnych w centrum symetrii $F/\bar{s}/$ można zapisać w prostszej postaci, gdyż część urojona amplitudy zniknie:

$$F/\bar{s}/ = \sum_j \left[\left\{ f_{c,j}/\bar{s}/ T_{c,j}/\bar{s}/ - f_{a,j}/\bar{s}/ T_{a,j}/\bar{s}/ \right\} \cos 2\pi \bar{s} \cdot \bar{r}_j + \right. \\ \left. - \left\{ f_{c,j}/\bar{s}/ T_{a,j}/\bar{s}/ + f_{a,j}/\bar{s}/ T_{c,j}/\bar{s}/ \right\} \sin 2\pi \bar{s} \cdot \bar{r}_j \right]$$

Ażeby uwidocznic wpływ anharmonizmu drgań atomów rozpatrzmy przypadek dyfrakcji neutronów, wtedy atomowy czynnik rozpraszania jest stały w przestrzeni dyfrakcyjnej $f_j/\bar{s}/ = b$.

Czynniki strukturalne dla struktury typu diamentu można pogrupować następująco:

$F_{hkl} = 8b T_c$	dla $h + k + l = 4n$	220, 400
$F_{hkl} = 18b T_a$	dla $h + k + l = 4n + 2$	zabronione
		200, 222, 420
		600
$F_{hkl} = 4\sqrt{2}b / T_c - i T_a$	dla $h + k + l = 4n + 1$	311
$F_{hkl} = 4\sqrt{2}b / T_c + i T_a$	dla $h + k + l = 4n - 1$	111, 331

Gdy przybliżenie harmoniczne jest utrzymane, to $T_a = 0$.

Pomiary natężenia refleksu 222 krzemu w funkcji temperatury w przypadku dyfrakcji neutronów wykazały bardzo wyraźny wzrost natężenia tego refleksu ze wzrostem temperatury [18].

Dla diamentu refleks 222 zachowuje się prawdopodobnie analogicznie jak w przypadku krzemu; nie znamy jednak udziału obu przyczynków do jego natężenia. Możemy przypuszczać, że przyczynek anharmonizmu jest mały w temperaturze pokojowej.

Atom węgla ma w tetraedrycznym otoczeniu sąsiadów w kierunkach równoważnych do [111] i lukę w kierunkach przeciwnych [111]. Ta konfiguracja przestrzenna ma wpływ na oscylacje cieplne atomu, który przebywając skomplikowaną trajektorię wokół położenia równowagi, być może znajduje się dłużej w obszarach bliżej luk, niż w obszarach bliższych sąsiedniemu atomowi.

4.7. Refleks 222

Refleksy zabronione 222 oraz 200, 600 były przedmiotem osobnych badań przeprowadzonych przez autora przy użyciu różnych metod dyfrakcyjnych.

Refleks 222 był rejestrowany za pomocą metody Weissenberga. Badania miały charakter porównawczy. Wykonano zdjęcia metodami obracanego kryształu i Weissenberga dla kilku kryształów diamentu otrzymanych z roztworu węgla w kobaltcie, z roztworu niklu i kryształu diamentu naturalnego.

Pierwszą obserwacją z badań dyfrakcyjnych kryształów diamentów syntetycznych jest identyczność stałej sieci w porównaniu z diamentami naturalnymi w granicach błędu pomiaru $3,567 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Dotychczas nie ma doniesień o znalezieniu dla diamentów syntetycznych wartości różnej od podanej.

Drugą obserwacją jest kilkakrotne zmniejszenie natężeń refleksów Bragga w porównaniu z diamentem naturalnym. Obserwowano refleksy 111, 220, 311, 400 i 331 dla promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Kryształ diamentu naturalnego miał strukturę zdefektowaną i dlatego możemy uważać, że

natężenie odbić Bragga podlegające kinematycznej teorii dyfrakcji.

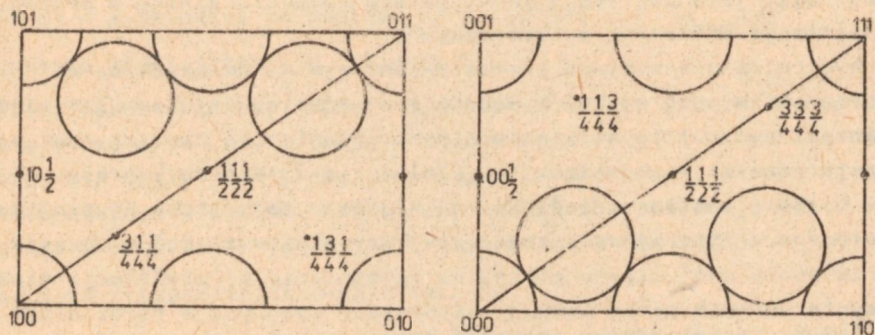
W przypadku dokładniej zbadanym osłabienie natężenia refleksów diamentów syntetycznych przy rejestracji ich na zdjęciach Weissenberga było pięciokrotne. Refleksy obserwowane na dużych kątach nie wykazywały poszerzenia. Obrazowi dyfrakcyjnemu tego typu przypisuje się tzw. niedoskonałości pierwszego rodzaju. Wprowadzają one zaburzenia periodyczności sieci-przestrzennej kryształu, polegające na statystycznym wysunięciu atomów z węzłów sieci. Statystyka rozkładu wektorów określających te wysunięcia jest jednak szczególna, gdyż w funkcji autokorelacji $Q/\bar{u} = \int \rho/\bar{r}/\rho/\bar{r} + \bar{u}/dV$, gdzie \bar{r} jest wektorem określającym wysunięcie atomu, szerokość kolejnych maksimów jest jednakowa. W obrazie dyfrakcyjnym ta cecha znajduje odbicie w nie poszerzanych refleksach Bragga.

Trzecia obserwacja mówi, że wszystkie badane kryształy zawierały inkluzje metastabilnego węgla, niklu lub kobaltu /rys. 6/. Określenie dokładnej zawartości metalu w pojedynczym kryształku diamentu jest bardzo trudne z tego powodu, że liczba i wielkość inkluzji Co_xC lub Ni_xC jest zmienna. Nie dysponujemy metodą analityczną, która pozwoliłaby określić podział zawartości metalu postaci inkluzji i rozproszonej w sieci kryształu diamentu. Dla kryształu mającego najmniejszą liczbę inkluzji Co_xC , jakościowa analiza rentgenowska fluorescencyjna także potwierdziła obecność kobaltu.

Na podstawie wstępnych obserwacji dyfrakcyjnych wybrano następującą drogę do przeprowadzenia porównania natężeń refleksów 222 w diamentach syntetycznych i naturalnych. Kryształy diamentu były zorientowane w kierunku $[110]$, równoległe do osi obrotu. Wykonano zdjęcie Weissenberga warstwicy zerowej. Liczba oscylacji była tak dobrana, aby natężenia refleksów Bragga dla obu kryształów diamentu były zbliżone do siebie. Stosowano promieniowanie Cu z lampy mikroogniskowej. Porównania natężenia refleksu 222 można dokonać w stosunku do refleksu 400 /występuje tylko składowa centrosymetryczna $T_c/$ i $311/T_c - 1 T_a/$. Dla diamentu naturalnego natężenia refleksów 222 $K\alpha$, 400 $K\beta$ i 311 $K\beta$ są zbliżone, a dla diamentów syntetycznych 222 - wyraźnie słabsze /rys. 7 - 9/. Zmniejszenie natężenia tego refleksu może być wyjaśnione przez przyjęcie hipotezy statystycznego obsadzania oktaedrycznych luk sieciowych przez atomy metalu-rozpuszczalnika. Na podstawie analiz chemicznych można przyjąć, że zawartość metalu w kryształach diamentu jest około 1% wagowego.

Próba wyjaśnienia względnego zmniejszania się natężenia refleksu 222 jest przyjęcie hipotezy, że atomy metalu-rozpuszczalnika obsadzają statystycznie luki oktaedryczne.

Hipoteza konkurencyjna przyjmująca, że atomy metalu podstawiają atomy węgla prowadzi do efektu przeciwnego, a więc do braku zmiany natężenia 222 w przypadku obsadzenia przez atomy metalu statystycznie obu podsieci diamentu lub wzrostu natężenia w przypadku preferencji jednej z podsieci /typ sieci ZnS/.



Rys. 10. Przekroje komórki elementarnej diamentu płaszczyznami $\{110\}$ i $\{\bar{1}10\}$. Kropkami oznaczono położenie luk (oktaedrycznych).

Położenie atomu międzywęzłowego jest przedstawione na rys. 10 pokazującym przekrój komórki elementarnej wzdłuż płaszczyzn $\{110\}$ i $\{\bar{1}10\}$. Sugerowane położenie atomu metalu powoduje bardziej centrosymetryczny rozkład ładunku w stosunku do jądra /z powodu przesunięcia ładunku w obszar wiązania węgiel-metal/. Anharmonizm w interpretacji krystalograficznej wyraża się poprzez funkcję T_a ; jej przyczynsk ulegnie zmniejszeniu z powodu zapełnienia luki.

W świetle przedstawionych danych nie jest możliwe ilościowe opisanie zmniejszenia natężenia refleksu 222 w kryształach diamentu syntetycznego.

Dokładny pomiar natężenia refleksu 222 byłby uzasadniony w przypadku dysponowania kryształem diamentu syntetycznego bez inkluzji węgla metalu-rozpuszczalnika i znajomości zawartości metalu. Takim kryształem autor nie dysponował.

4.8. Defektowa struktura diamentów syntetycznych a mechanizm ich krystalizacji

4.8.1. W s t ę p

Wybór przedstawionych powyżej danych na temat wykresów fazowych i struktury diamentu był przygotowaniem do próby wyjaśnienia szczególnej roli, jaką odgrywają atomy metalu rozpuszczalnika w procesie krystalizacji diamentów syntetycznych.

W tym rozdziale zostaną przedstawione wyniki dalszych badań rentgenowskich autora, które wskazują na różnice strukturalne między diamentami syntetycznymi i naturalnymi. Różnice te zostaną powiązane z hipotetycznymi mechanizmami krystalizacji diamentów syntetycznych.

Na wstępie zostaną przedstawione hipotezy mechanizmu krystalizacji dyskutowane w literaturze przedmiotu. Czytelnikowi, który chciałby wyrobić sobie swój własny pogląd na zagadnienie krystalizacji diamentów syntetycznych można wskazać literaturę cytowaną w rozdziałach 15 i 16 książki "The Properties of Diamond" ed. J.E. Field, Academic Press, 1979 [19]. Natomiast autor chciałby przedstawić zagadnienie krystalizacji diamentów następująco.

W bezpośredniej przemianie fazowej grafit → diament jest wymagane bardzo wysokie ciśnienie około 13 GPa i temperatura ok. 3000°C. W warunkach niższego ciśnienia i temperatury, ale w obszarze termodynamicznej stabilności diamentu, przemiana ta nie zachodzi ze względu na istnienie bariery kinetycznej.

Obie postacie krystalograficzne węgla - grafit i diament - charakteryzują się wysokimi wartościami energii wiązania. Oznacza to, że atomy w sieci przestrzennej tych kryształów są bardzo silnie ze sobą związane. Sytuacja ta jest zgodna z faktami wysokiej temperatury topnienia grafitu i trwałości diamentu w warunkach wysokiej próżni i wysokich temperatur, a więc w obszarze stabilności termodynamicznej grafitu. Przemiana diament → grafit wymaga bardzo wysokiej energii aktywacji /górną jej kres może sięgać 175 kcal/mol/. Wartość energii parowania grafitu jest także tego rzędu. Można się domyślać, że odwrotna przemiana grafit → diament wymagać będzie stanu pośredniego, w którym atomy są uwolnione oraz warunków wysokich ciśnień i temperatur. Bariere tę, czyli osiągnięcie stanu pośredniego, można pokonać przez rozpuszczenie grafitu, gdyż w ten sposób obniżamy próg energetyczny przekształcenia grafitu w diament. Wprowadzając rozpuszczalnik zrywamy wiązania w sieci grafitu. Proces krystalizacji diamentu zachodzi na granicy fazy stałej i ciekłej. Kryształy powstającego diamentu są otoczone warstwą cieczy. Wynika to z różnicy rozpuszczalności grafitu i diamentu w rozpuszczalniku-metalu.

Temperaturowe ograniczenie na wykresie /p. T/ zakresu procesu od strony temperatur niskich wynika z położenia linii eutektycznej.

Jaka jest rola metalu-rozpuszczalnika? Czy działa on tylko jako rozpuszczalnik, czy odgrywa także dodatkową rolę niezbędną dla przebiegu procesu?

Linie podziału między różnymi hipotezami wysuniętymi dotychczas przebiega w zależności od poglądu na tę sprawę.

a. Hipoteza krystalizacji z roztworu

Grafit rozpuszcza się w postaci atomowej osiągając stan nasycenia. Kryształy diamentu krystalizują z tego roztworu, gdyż w tych warunkach roztwór węgla jest przesycony względem diamentu i diament jest termodynamicznie stabilny. Atomy rozpuszczalnika zachowują się obojętnie w procesie krystalizacji nie biorąc w nim udziału.

b. Hipoteza rozpuszczalnika-katalizatora

To podejście dodaje do powyższej hipotezy wymaganie, aby metal-rozpuszczalnik miał pewne dodatkowe własności. Dwie wersje tej dodatkowej własności powodującej, że krystalizacja może przebiegać się następująco:

- rozpuszczone atomy węgla są dodatkowo nieładowane,
- rozpuszczony węgiel tworzy z metalami przejściowe związki, które rozkładając się tworzą diament; tymi związkami mogą być np. węgliki.

c. Hipoteza katalizatora

Hipoteza ta koncentruje się na postaci w jakiej węgiel jest transportowany od grafitu do rosnącego kryształu diamentu. Według tego podejścia atomy metalu-katalizatora dyfundują między warstwy grafitu i tworzą luźno związany związek interkalacyjny. W związku tym atomy metalu dokonują przegrupowania atomów węgla w warstwach w kierunku ugrupowania właściwego diamentowi. Mikrokryształy tego związku przenikają do roztworu i migrują do powierzchni rosnącego diamentu niosąc materiał przygotowany krystalograficznie do krystalizacji diamentu.

Jak przeciwstawne mogą być opinie na temat krystalizacji diamentów zilustrują dwa cytaty.

K. Nassau i J. Nassau w najnowszym artykule przeglądowym [20] tak przedstawiają sytuację w omawianej kwestii: "W swoim czasie myślano, że metale takie jak Ni działają jak katalizator, lecz teraz jest prawie pewne, że działają wyłącznie jak rozpuszczalniki".

/Podkreślenia A.B./

Opinia Halla [11] jest następująca: "Wydaje się, że metal przejściowy działa jako rozpuszczalnik i jako katalizator. Jako rozpuszczalnik

rozbija on sieć grafitu uwalniając atomy węgla w celu przygotowania do ewentualnego przegrupowania ich w sieć diamentu. Nie wydaje się to jednak wystarczające, ponieważ okazało się niemożliwe - jak dotychczas - otrzymanie diamentów z pewnych związków nieorganicznych i pewnych metali, w których węgiel ulega rozpuszczeniu. Jest prawdopodobne, że metale są skuteczne jako katalizatory, ponieważ atomy metalu tworzą luźno związany kompleks węgiel-metal, w którym elektrony węgla są przygotowane do utworzenia wiązania tetraedrycznego".

Na zakończenie można zaznaczyć, że istotne przeciwstawienie stanowi hipotezy a i b oraz a i c. Natomiast różnice między hipotezami b i c należy wiązać z warunkami ciśnienia i temperatury. Hipoteza b odnosi się do warunków ciśnienia /60 kbar/ i temperatury /1600°C/ stosowanych przy produkcji proszku diamentowego, a hipoteza c ma raczej zastosowanie w przypadku dużo wyższych ciśnień, w których można uzyskać epitakcyjny wzrost diamentu na kryształach grafitu, w których warstwy są w wysokim stopniu uporządkowane.

4.8.2. S f o r m u ł o w a n i e z a g a d n i e n i a

Cechą wspólną przedstawionych powyżej hipotez jest skupienie uwagi na pośredniczeniu fazy ciekłej w transporcie atomów węgla od grafitu do rosnącego kryształu diamentu. Różnice między hipotezami wynikają z poglądu w jakich ugrupowaniach lub w jakim stanie atomy węgla są transportowane. Hipotezy te nie precyzują mechanizmu zarodkowania i wzrostu kryształu. Nie zajmują także stanowiska na temat, co zachodzi w przypadku, gdy źródłem węgla są kryształy diamentu, które ulegają rozpuszczeniu w metalu /jak ma to miejsce w procesie krystalizacji na zarodku z diamentu/. Celem tak prowadzonego procesu - w wyjątkowo stabilnych warunkach ciśnienia i temperatury - jest otrzymanie dużych /do 6 mm/ kryształów diamentu. Dotychczasowe badania kinetyki procesu i określenie parametrów termodynamicznych z nim związanych nie pozwoliło na dokonanie wyboru między hipotezami. W sytuacji, gdy jest wiele prac mających charakter cząstkowych przyczynków mniej lub bardziej spekulatywnych, brakuje syntetycznego podejścia do procesu krystalizacji diamentów syntetycznych.

W tej sytuacji spójrzmy na sprawę z krystalograficznego punktu widzenia. Punktem wyjścia niech będzie kryształ diamentu syntetycznego z zawartą w nim historią wzrostu i jego realną strukturą. Ten sposób podejścia odsunie na bok rozważania, w jakiej postaci węgiel znajduje się w roztworze co trudno sprawdzić doświadczalnie *in situ*. Pozwoli natomiast skoncentrować uwagę na zagadnieniu wzrostu. Ponieważ kwestia, czy atomy metalu-rozpuszczalnika biorą udział

w procesie krystalizacji, nie została dotychczas roztrzygnięta, sformułujemy zagadnienie następująco.

Czy atomy metalu pośredniczą w zarodkowaniu i wzroście kryształu i na czym to pośredniczenie polega? Oczywiście pośredniczenie to ma być czymś więcej, niż rozpuszczanie lub dezintegracja sieci grafitu. Wiadomo, że utworzenie sieci diamentu wymaga pokonania wysokiej bariery energetycznej. Przyjmijmy dodatkową hipotezę, że atomy pewnych metali mogą ułatwić pokonanie tej bariery aktywnie uczestnicząc w procesie budowania sieci kryształu. To aktywne uczestnictwo wyrażałoby się w tworzeniu wiązań węgiel-metal. Postępując zgodnie z podejściem krystalograficznym będziemy badali strukturę defektową diamentów, aby potwierdzić lub zaprzeczyć występowanie wbudowanych w sieć przestrzenną atomów metalu. Jeżeli stwierdzimy ich obecność, to będziemy starali się określić zależności krystalograficzne zainicjalizowane w kryształach diamentu.

4.8.3. W y d z i e l e n i a m e t a s t a b i l n y c h w ę g l i k ó w

Przedmiotem badań autora były kryształy diamentów syntetycznych wykryształizowane z kobaltu, otrzymane w Centrum Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Elektronicznych, oraz kryształy wykryształizowane z niklu, otrzymane przez zespół pod kierownictwem T. Niemyskiego, który działał w Instytucie Fizyki PAN.

Uwaga autora była skupiona na dwóch przejawach defektowej struktury diamentów syntetycznych: wydzieleniach metastabilnego węgla metalu rozpuszczalnika oraz na występowaniu refleksów zabronionych przez grupę przestrzenną diamentu. Jednocześnie z badaniami kryształów diamentów syntetycznych prowadzono badania porównawcze kryształów diamentów naturalnych.

W tym podrozdziale są przedstawione wyniki badań wydzieleni. Badania te przeprowadzono następującymi metodami:

- rentgenowskiej mikroskopii cieniowej /absorpcyjnej/: zdjęcia przedstawione na rys. 1.2 wykonano przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha$ z filtrem Ni w celu zwiększenia kontrastu między wydzieleniem CoC_x a diamentem; krawędź absorpcji Co wynosi $1,608 \text{ \AA}$, a $\text{CuK}\alpha$ ma długość fali $1,54 \text{ \AA}$.
- mikroskopii skaningowej w obrazach elektronów wtórnych,
- dyfrakcji rentgenowskiej, metoda obracanego kryształu i Weissenberga.
- transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

W badanych kryształach diamentów naturalnych nie ujawniono wydzielen, natomiast w kryształach diamentów syntetycznych wydzielenia sę łatwe do obserwacji i występowały one w każdym badanym kryształe. Wydzielenia te zidentyfikowano jako metastabilne węgliki kobaltu /w przypadku diamentów wykrystalizowanych z kobaltu/ i niklu /w przypadku diamentów wykrystalizowanych z niklu/. Co i Ni nie tworzą trwałych węglików. Z tego powodu na wykresie fazowym Ni-C jest przedstawiona tylko eutektyka /rys. 5/. Z szerokich badań diamentów naturalnych wiadomo, że zawierają one wydzielenia rozmaitych minerałów, natomiast nigdy nie zawierają wydzielen metalicznych.

Wielkość wydzielen w kryształach diamentów syntetycznych krystalizowanych z kobaltu była zawarte w bardzo szerokim zakresie: od dziesiętnych mm do 100 Å. Większość wydzielen miała wymiary od kilku do 100 mikronów. Orientacja krystalograficzna tych wydzielen względem sieci diamentu była bądź dowolna i miało to na ogół miejsce w przypadku wydzielen większych /nazwiemy je okluzjami/, bądź zbliżona do orientacji matrycy, co na ogół miało miejsce w przypadku wydzielen mniejszych od 10 μm /które nazwiemy inkluzjami/. Na rys. 9 sę widoczne oba typy wydzielen.

Struktura atomowa wydzielen została określona na podstawie dyfrakcji promieni rentgenowskich. Jest to defektowa struktura typu NaCl; odpowiada ona formule CoC_x , $x < 1$. Możemy ją opisać następująco: atomy Co obsadzają pozycje atomów Na, a atomy C obsadzają statystycznie podsięć atomów Cl. Parametr x został określony na podstawie porównania stosunków natężeń obserwowanych dla refleksów 111 i 200 do natężeń obliczonych. Zmiany obsadzeń przez atomy węgla podsięci Cl, wyrażone za pomocą współczynnika x , powodują zmiany wartości amplitud strukturalnych. Przy porównaniu natężeń refleksów pochodzących od pojedynczych wydzielen wystarczy uwzględnić czynnik polaryzacyjno-geometryczny. Stosunek natężeń $\frac{I_{200}}{I_{111}}$ obliczony dla różnych x przedstawia się następująco: 1,25 dla $x = 1$, 0,95 dla $x = 0,5$, 0,82 dla $x = 0,25$ i 0,72 dla $x = 0$, czyli dla kobaltu. Obserwowane natężenia refleksów 111 i 200 sę równe, tak więc ich stosunek jest równy jedności. Ta sytuacja odpowiada parametrowi bliskiemu 0,5 i oznacza, że w przybliżeniu tylko połowa pozycji sieciowych podsięci węgla jest obsadzona przez atomy węgla. Wniosek ten jest przybliżeniem związanym z dokładnością wizualnej oceny zaczerwień refleksów na filmie, które w tym konkretnym przypadku można oconić na $\pm 10\%$.

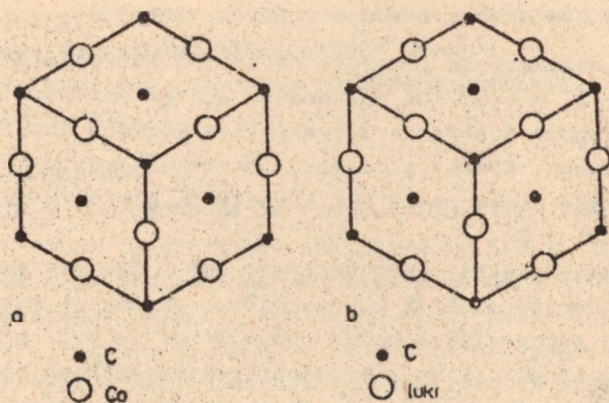
Drugą przyczyną niedokładności tego oszacowania jest osłabienie linii dyfrakcyjnych w funkcji kąta θ , związane z efektem nieuporządkowania przesunięć statycznych atomów z węzłów sieci przestrzennej. Badania przeprowadzone przez Lonsdale dla NiC_x dały wartość $x = \frac{1}{7}$ [21].

Stałe sieci faz węgla kobaltu są zawarte w przedziale określonym przez wartości skrajne tj. od stałej identycznej ze stałą diamentu $3,567 \text{ \AA}$ dla inkluzji o orientacji zgodnej z matrycą do $3,61 \text{ \AA}$ dla okluzji. Wartości tych nie można bezpośrednio porównać z kobaitem, gdyż ma on strukturę heksagonalną do temperatury 490°C , a powyżej strukturę regularną ściennie centrowaną o stałej sieci $a = 3,554 \text{ \AA}$. Zmiany stałych sieci CoC_x są związane prawdopodobnie ze zmianami x . Stała sieci NiC_x jest także bliska stałej sieci diamentu i wynosi $3,539 \text{ \AA}$ /stała sieci Ni wynosi $3,524 \text{ \AA}$ /.

Wydzielenia CoC_x i NiC_x mają następujące podobieństwa z macierzystym kryształem diamentu:

- sieci przestrzenne porównywanych faz są pochodnymi sieci regularnej ściennie centrowanej; różnica między nimi polega na tym, że dla diamentu podsieci są rozsunięte o wektor $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$, a dla CoC_x o wektor $[\frac{1}{2}, 0, 0]$,
- wartości stałych sieci CoC_x , NiC_x i diamentu są bardzo zbliżone do siebie,
- niektóre wydzielenia mają orientację krystalograficzną zgodną z siecią diamentu.

Podobieństwo między tymi strukturami jest przedetawione na rys. 11.



Rys. 11. Porównanie struktury typu NaCl, w której krystalizuje CoC_x /a/ i struktury typu diamentu /b/. Kółkami są zaznaczone luki^x oktaedryczne.

W ten sposób doszliśmy do wniosku, że diament syntetyczny jest materiałem dwufazowym. Sieć przestrzenna monokryształu diamentu jest zaburzona wydzieleniami metastabilnych węglików. Pomiedzy tymi fazami istnieje w wysokich temperaturach stan równowagi ruchomej, gdyż zaobserwowano ruch wydzieleni do powierzchni kryształów w czasie wygrzewania w warunkach wysokich ciśnień [22].

W przypadku zgodnej orientacji matrycy i wydzielenia istnieje ścisłe powiązanie położeń atomów. W obszarze wydzielenia atomy węgla zajmują położenia w lukach oktaedrycznych sieci regularnej ściennie centrowanej kobaltu lub niklu. Promień kuli wpisanej w lukę oktaedryczną wynosi $0,51 \text{ \AA}$, podczas gdy promień tetraedryczny węgla wynosi $0,77 \text{ \AA}$. Ta sytuacja geometryczna powoduje deformację sieci przestrzennej CoC_x . Znajduje to odzwierciedlenie w obrazie dyfrakcyjnym tej fazy. Następuje osłabienie natężeń linii dyfrakcyjnych w funkcji kąta Θ tak duże, że w pewnych przypadkach są obserwowane tylko linie 111 i 200.

Zastanówmy się teraz, czy w matrycy mogą występować atomy metalu. Diament jest luźno upakowaną strukturą i względy geometryczne nie przeszkadzają temu. Komórke elementarną diamentu można uzupełnić dodatkowymi 8 kulami o promieniu $0,77 \text{ \AA}$. Gdyby zaburzenie tego rodzaju miało mieć miejsce, powinno ono ujawnić się w dyfrakcji rentgenowskiej. Pierwszym spodziewanym efektem jest pojawienie się refleksów, które są zabronione przez grupę przestrzenną diamentu.

4.6.4. R e f l e k s y z a b r o n i o n e

Refleksi 222, należący do podgrupy refleksów zabronionych $h + k + l = 4n + 2$, n - liczba całkowita, został omówiony wcześniej. Refleksi ten występuje w obrazie dyfrakcyjnym każdego kryształu diamentu naturalnego, krzemu i germanu. Natomiast refleksy 200 i 600 nie były dotychczas obserwowane dla kryształów diamentu naturalnego, jak również dla Si i Ge.

Sprawdźmy doświadczalnie, czy refleksy 200 i 600 występują w dyfrakcji promieni rentgenowskich w kryształach diamentów syntetycznych. Stosowano metodę topografii Schulza. Doświadczenia były przeprowadzone w następujący sposób. Wiązka promieni rentgenowskich pochodziła z lampy mikroogniskowej z anodą miedzianą. Promieniowanie było wzbudzone przy napięciu 16 kV, aby wyeliminować harmoniczną λ linii $\text{CuK}\alpha$. Harmoniczna ta powodowałaby powstanie refleksu 400, który nałożyłby się na interesujący nas refleks 200. Rozbieżna wiązka promieni przechodziła przez nieruchomy kryształ diamentu syntetycznego zorientowany osią [110] prostopadle do promienia padającego.

Obraz dyfrakcyjny był rejestrowany na płycie z emuleją jądrową /Ilford L4/ w czasie 70 godzin, przy prądzie anodowym 0,2 mA. Fotografie zarejestrowanych refleksów 200 od kryształów z dużą i małą liczbą wydzielen CoC_x są przedstawione na rys. 12. Na topografiach tych widać wyraźnie zmiany natężenia wiązek dyfrakcyjnych w obrębie refleksu.

Badania porównawcze przeprowadzono na kryształach diamentu naturalnego zorientowanego w sposób opisany powyżej. Przy ekspozycji trwającej 720 godzin napięciu 13 kV i prądzie 0,12 mA refleksu 200 w tym przypadku nie zarejestrowano.

Wybór orientacji kryształu w kierunku $[110]$, równoległe do osi obrotu, jest uzasadniony brakiem odbić wielokrotnych dla refleksów 200 i 222. Odbicia wielokrotne miałyby w tym przypadku miejsce, gdyby poza węzłami 000 i 200 /lub 222/ na sferze Ewolda znajdował się jednocześnie jeszcze jeden /lub więcej/ węzeł hkl. Ben Post [23] wykonał dokładne pomiary tego efektu dla refleksów 200 i 222. Wskazują one, że między innymi orientacja $[110]$ zapewnia wykluczenie efektu odbić wielokrotnych, co zostało potwierdzone w badaniach autora dla przypadku kryształu nieruchomego.

Wyższy rząd refleksu 200, refleks 600 był badany za pomocą promieniowania $\text{MoK}\alpha$ z konwencjonalnej lampy rentgenowskiej. Napięcie wzbudzające 32 kV eliminowało harmoniczną $\frac{\lambda}{2}$. Dodatkowo stosowano przed filmem filtr Zr, w celu odfiltrowania tylko promieniowania $\text{MoK}\alpha$. Otrzymano fotografię refleksu zabronionego 600 przy ekspozycji 15 godzin i przy prądzie 20 mA. Kształt i wielkość tego refleksu jest zbliżony do sąsiednich refleksów Lauego.

Rozważmy teraz dwie hipotezy robocze wyjaśniające pochodzenie refleksów 200 i 600.

a. Hipoteza pierwsza

Refleksy 200 i 600 pochodzą od submikroskopowych wydzielen CoC_x , które są idealnie /z rozrzutem mniejszym od kilku minut łukowych/ zorientowane względem płaszczyzn sieciowych diamentu. Topografie Schulza kryształów diamentu syntetycznego w refleksie 200 wykazały niejednorodny rozkład zaczernień. Zdarzało się jednak, że w pewnych przypadkach występowały w obrazie topograficznym pojedyncze inkluzje CoC_x o wielkości kilku mikronów lub większe. Oznacza to, że ich orientacja jest prawie identyczna z matrycą. Natężenie plamek pochodzących od tych inkluzji było większe od natężenia pozostałego pola, a brzoги plamek były ostre. W ten sposób doszliśmy do wniosku, że mamy do czynienia z odróżnialnymi na fotografiach wydzieleniami.

Rozważmy teraz inkluzje submikroskopowe, czyli mniejsze niż $1 \mu\text{m}$. Nie będą one rozróżnialne na fotografiach. Posłużmy się teraz obrazami mikroskopii cieniowej /absorpcyjnej/ rejestrowanymi za pomocą rozbieżnej wiązki pochodzącej od quasipunktowego źródła. Obrazy te są projekcją wszystkich znajdujących się w kryształach wydzielań /rys. 12/. Jeżeli porównamy topografie 200 kryształów diamentu syntetycznego z małą i dużą liczbą wydzielań, to stwierdzimy, że obie posiadają nierównomierny rozkład zaczerwień na całym polu odpowiadającym kryształowi. Gdyby obserwowane zaczerwienia miały być związane z inkluzjami, to powinna zachodzić odpowiedniość między obrazami mikroskopii cieniowej i topografiami Schulza. Takiej odpowiedniości nie zaobserwowano i fakt ten jest podstawą do wyciągnięcia wniosku, że obserwowany efekt nie jest związany z inkluzjami i hipotezę pierwszą możemy odrzucić.

Gdyby występowały inkluzje o wymiarach mniejszych niż 1000 \AA , powinno pojawić się poszerzenie obserwowanego refleksu 200, będące efektem wpływu rozmiaru obiektu na obraz dyfrakcyjny. Efektu tego nie obserwowano. W celu wykrycia wydzielań mniejszych niż $1 \mu\text{m}$ przeprowadzono także obserwacje z pomocą mikroskopów elektronowych: skaningowego /SEM/ i transmisyjnego /TEM/. Wyniki tych badań nie pozwoliły jednak na podtrzymanie hipotezy pierwszej.

b. Hipoteza druga

Atomy metalu są rozproszone w sieci przestrzennej jako atomy podstawieniowe lub jako atomy międzywęzłowe w lukach oktaedrycznych.

Na wstępie zrobimy założenie odnośnie ułamka atomowego metalu w postaci rozproszonych sieci. Analizy chemiczne pokazują, że zawartość metalu w diamentach jest na poziomie kilku procent /1 - 5% wagowych/. Przyjmijmy, że atomy rozproszone stanowią około 0,5% wagowego, co w przypadku kobaltu odpowiada 0,1% atomowego, czyli jeden atom kobaltu przypadałby średnio na 125 komórek elementarnych. Średnie odległość między atomami kobaltu wynosiłaby w tej sytuacji 11 \AA .

Jak już wyjaśniono wcześniej autor nie posiadał kryształu bez wydzielań, a także nie miał możliwości dokonania analizy ilościowej pojedynczych kryształków o wymiarach liniowych $0,3-0,4 \text{ mm}$. Z tych powodów nie można w tej pracy dowieść tezy o atomach metalu w sieci diamentu na podstawie analizy chemicznej. Poparcie dla tej hipotezy wynika z obserwacji refleksów zabronionych.

Przypadek atomów podstawieniowych

Jeżeli atom węgla zostałby zastąpiony przez atom kobaltu i wszystkie atomy kobaltu zajmowałyby pozycje w jednej podsiłci regularnej ściennie centrowanej wtedy czynnik strukturalny

$$\langle F_{200} \rangle \sim /f_C = x f_{Co}'$$

gdzie: x - ułamek atomowy kobaltu w przeliczeniu na jedną komórkę elementarną diamentu.

W tej sytuacji refleks 200 byłby widoczny. Jednak nie ma powodów, aby wystąpiła taka preferencja obsadzeń i atomy kobaltu powinny z jednakowym prawdopodobieństwem obsadzać obie podsiłci struktury diamentu. Wtedy

$$\langle F_{200} \rangle \sim \langle f_A \rangle - \langle f_B \rangle \approx 0$$

gdzie: f_A i f_B - uśrednione po całej sieci kryształu czynniki atomowe dla podsiłci A i B.

W ten sposób przypadek atomów podstawieniowych możemy pominąć.

Przypadek atomów międzywęzłowych w lukach oktaedrycznych

Formalnie możemy ten przypadek przedstawić jako przenikające się struktury diamentu i NaCl. Wtedy

$$\langle F_{200} \rangle \sim x f_{Co}$$

gdzie: x - ułamek atomowy kobaltu uśredniony po całej sieci kryształu w przeliczeniu na jedną komórkę elementarną, a możliwe położenia atomów kobaltu mają współrzędne: $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$ i $\frac{111}{222}$.

Jeżeli przyjmiemy, że $x = 0,008$ /co odpowiada zawartości kobaltu na poziomie 0,1% atomowego/, to wtedy obliczony stosunek natężeń refleksów 111 do 200 wynosi 94. Stosunek natężeń refleksu 220 do 200 jest także bliski tej wartości. W doświadczeniach dyfrakcyjnych starano się uzyskać jednakowy stopień zaszeregowania refleksów rejestrowanych na filmach i ze stosunku czasów naświetlania oszacować interesujący stosunek natężeń. Wyniki były zbliżone do wartości 100. Tak więc założony rząd wielkości zawartości kobaltu jest właściwy.

Powyższy dowód ma nas przekonać, że w sieci diamentu syntetycznego znajdują się atomy metalu w położeniach międzywęzłowych. Uważamy, że to szczególne położenie atomów metalu jest wskazówką, że atomy metalu mają wpływ na zarodkowanie i wzrost kryształów diamentu syntetycznego.

4.8.5. Związek atomów metalu - rozpuszczalnika z mechanizmem krystalizacji diamentów syntetycznych

A priori można wysunąć dwie hipotezy odnośnie związku atomów metalu-rozpuszczalnika z procesem krystalizacji diamentów syntetycznych.

Hipoteza 1. W warunkach zarodkowania i wzrostu kryształów określonych przez wartości ciśnienia i temperatury mamy do czynienia z jednorodnym rozkładem atomów metalu w sieci diamentu, a po zakończeniu procesu wzrostu spowodowanego obniżeniem p i T układ ten staje się niestabilny, co prowadzi do powstania wydzieleni.

Hipoteza 2. Następuje jednoczesny wzrost wydzieleni fazy węglika metalu i wzrost macierzystego kryształu diamentu z atomami międzywęzłowymi.

Roztrzygnięcie między tymi hipotezami jest zadaniem bardzo trudnym. Obserwacje wzrostu kryształu *in situ* w warunkach wysokich ciśnień nie są możliwe. Pewnej pomocy w tej kwestii można się spodziewać z wyników badań strukturalnych dużych kryształów diamentu otrzymanych na zarodkach z diamentu w warunkach bliskich linii równowagi grafit-diaament. Niestety badanie tego rodzaju nie zostały opublikowane.

W tym rozdziale są przedstawione różne obserwacje wskazujące na związek dodatkowej roli atomów metalu z krystalizacją diamentów syntetycznych.

Na wstępie obserwacja krystalograficzna. Wysłunięcie hipotezy atomów międzywęzłowych miało miejsce we wcześniejszych badaniach rentgenowych autora związanych z kryształami βSiC /struktura sfalerytu/ otrzymanymi przez J. Świdzkiego [24]. Kryształy te były otrzymane w procesie trawienia termicznego kryształów αSiC /polityp 6H/ na podłożach Ta, TaC i Ti w zakresie temperatur 2350-2600°C. Powstawanie politypu βSiC w tym zakresie temperatur było w sprzeczności z poprzednimi badaniami ustalającymi, że temperatura 2200°C jest górną granicę trwałości fazy βSiC . Badania rentgenowskie wyjaśniły, co jest przyczyną przesunięcia granicy stabilności fazy βSiC . Okazało się, że atomy Ta zajmują położenia międzywęzłowe w lukach oktaedrycznych struktury sfalerytu, tworząc roztwory stałe typu międzywęzłowego $\beta\text{SiC} - \text{TaC}$. W podobny sposób zostały otrzymane roztwory $\beta\text{SiC} - \text{TiC}$. TaC i TiC mają strukturę typu NaCl. W ten sposób utworzone struktury roztworów stałych stanowią przenikające się sieci przestrzenne typu sfalerytu i NaCl.

Badania rentgenowskie β SiC - TaC były łatwiejsze w porównaniu z badaniami diamentów syntetycznych z następujących powodów: atom Ta ma większy czynnik atomowego rozpraszania niż Co, różnica stałych sieci β SiC i TaC wynosi 0,1 Å oraz natężenia refleksów podgrupy $h + k + l = 2n / n$ - parzyste/ struktury β SiC, zmieniają się wyraźnie z podstawieniem Ta.

Opisaliśmy powyżej przypadek, w którym atomy metalu mają wpływ na proces krystalizacji przez przesunięcie granicy stabilności termodynamicznej fazy β SiC, która ma ugrupowanie atomów typu diamentu.

Wspomniano poprzednio w rozdziałach 4.4 i 4.8.1, że istnieją rozpuszczalniki grafitu, z których nie można wykrystalizować diamentów np. Cu, Sb, Pb i inne. Przytoczymy teraz obserwacje Stronga [25] dotyczące zastosowania stopów Cu-Ni jako rozpuszczalników grafitu. Przypadek ten uwidacznia zmniejszenie katalitycznego działania niklu związane ze zmniejszeniem zawartości niklu w stopie Cu-Ni. Użycie stopu $\text{Cu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}$ pozwala na otrzymanie kryształów diamentu w warunkach zbliżonych do tych, które są stosowane przy czystym niklu. Stop $\text{Cu}_{0,95}\text{Ni}_{0,01}$ nie pozwala na uzyskanie diamentów przy ciśnieniu 55 kbar i czasie trwania procesu 3 minuty. Jednak przy ciśnieniu 90 kbar można jeszcze otrzymać z tego stopu diamenty, natomiast z czystej miedzi nie udało się otrzymać diamentów przy tym ciśnieniu. Opisany eksperyment uwidacznia, jak niewielka koncentracja Ni /1% at./ w stopie Cu-Ni powoduje inicjację procesu krystalizacji diamentów. Z tego powodu możemy powiedzieć, że nikiel odgrywa aktywną rolę w procesie krystalizacji, a miedź bierną, pomimo że jest rozpuszczalnikiem grafitu.

Zastanówmy się teraz, co może być przyczyną, że atomy niklu, kobaltu i żelaza odgrywają aktywną rolę w procesie krystalizacji diamentów, podczas gdy miedź zachowuje się odmiennie. Zwróćmy uwagę na strukturę elektronową wymienionych metali. Pasma walencyjne miedzi ma strukturę złożoną. W pobliżu poziomu Fermiego dominują elektrony 4p; maksimum funkcji gęstości stanów elektronów 3d jest odsunięte od poziomu Fermiego o 2,7 eV. Szczegółowo zagadnienie to jest omówione w pracy [26]. Pasma walencyjne niklu różni się tym od pasma walencyjnego miedzi, że występuje tu duża gęstość stanów elektronów 3d przy poziomie Fermiego. Różnica w strukturze elektronowej jest istotna i być może jest przyczyną tworzenia wiązań C-Ni i odmiennej sytuacji dla C-Cu. I rzeczywiście węgliki miedzi nie są znane, natomiast węgliki niklu istnieją. Odgrywa tutaj rolę oddziaływanie elektronów 2p węgla z elektronami 3d niklu. Wiązania 2p-3d powodują powstawanie bardzo trwałych węglików /np. TiC/, które mają

na ogół większą energię wiązania, niż odpowiednio metale.

Zagadnienie aktywnej roli pewnych atomów w procesie krystalizacji nie jest ograniczone do diamentów syntetycznych. W mniejszym stopniu jest zbadana funkcja katalizatorów diamentopodobnego związku azotku boru, tak w warunkach krystalizacji pod wysokim ciśnieniem, jak i w warunkach niższych ciśnieniu niż normalne. Ten ostatni przypadek jest przedmiotem zainteresowania Bettelle Columbus Laboratories, Ohio, USA. Azotek boru o strukturze sfalerytu został tam otrzymany w procesie odparowania stopów boru w atmosferze amoniaku. Można przypuszczać, że proces ten jest możliwy dzięki udziałowi pewnych atomów w procesie krystalizacji [27].

Reasumując przedstawione badania własne i obserwacje zaczerpnięte z literatury stwierdzamy, że proces krystalizacji diamentów z roztworów węgla w metalach nie jest typowym procesem krystalizacji z roztworu. Istotnym czynnikiem w krystalizacji diamentu jest pośredniczenie atomów metalu rozpuszczalnika w procesie budowy sieci przestrzennej kryształu przez tworzenie wydzieleni metastabilnego węgla i przez lokowanie się atomów metalu w lukach oktaedrycznych sieci diamentu. Aktywna rola atomów metalu przejawia się podwójnie. W postaci rozproszony metal tworzy rozcieńczony roztwór o stężeniu mniejszym niż 0,1% atomowego atomów metalu w lukach oktaedrycznych sieci przestrzennej diamentu. W postaci skupionej występuje jako wydzielenia metastabilnego węgla metalu o defektowej strukturze typu NaCl wykazującego podobieństwo strukturalne z siecią przestrzenną diamentu.

Nie wszystkie rozpuszczalniki węgla pozwalają na krystalizację z nich diamentu, a więc tylko wybrane atomy mogą spełniać aktywną rolę w krystalizacji.

5. PROCES KRYSZTAŁIZACJI REGULARNEGO AZOTKU BORU

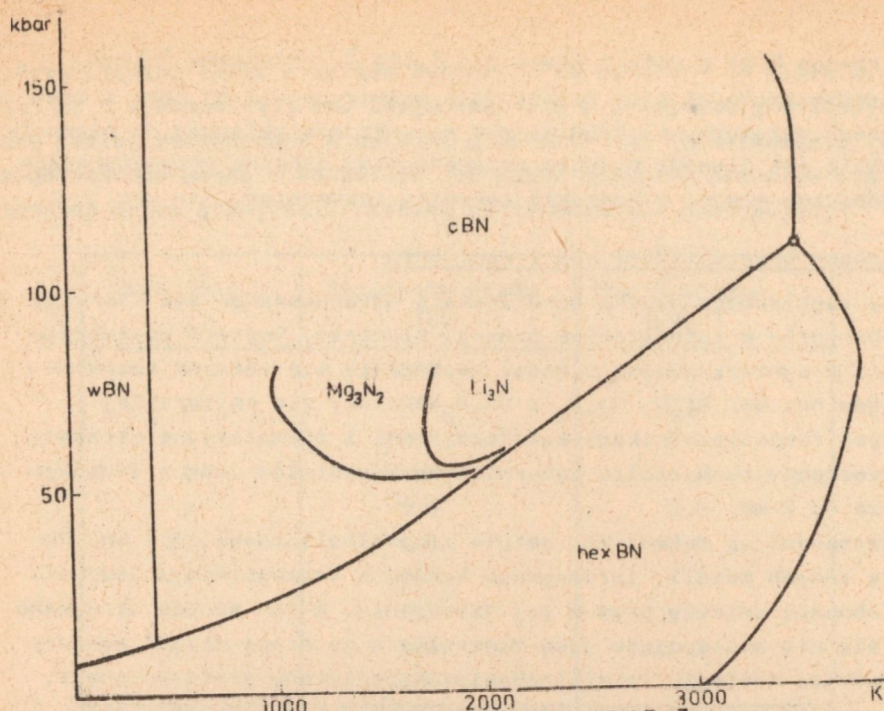
5.1. Wykres fazowy BN

Wykres fazowy azotku boru wykazuje podobieństwo do wykresu fazowego węgla /rys. 13/.

Znane są trzy odmiany alotropowe azotku boru:

1. Heksagonalny /hex BN/ azotek boru ma strukturę warstwową podobną do grafitu. Grupa przestrzenna $P6_3/mmc$, stała sieci $a = 2,502 \text{ \AA}$
 $c = 6,661 \text{ \AA}$.

Istotną różnicą tej struktury w stosunku do grafitu jest wzajemne ułożenie warstw. Rzut prostopadły na płaszczyznę /0001/ prowadzi do nakrywania się wszystkich atomów w ten sposób, że atom boru ma jako najbliższych sąsiadów atomy azotu z sąsiednich warstw i odwrotnie. Ta różnica strukturalna jest prawdopodobnie jedną z przyczyn



Rys. 13. Wykres fazowy azotku boru [28]

łatwiejszego przejścia /60 kbar/ do odmiany wurcytowej, niż ma to miejsce w przypadku przejścia grafit → heksagonalny diament, która wymaga ciśnień powyżej 120 kbar. Opisany typ struktury ma jedynie wymieniony azotek boru. Jedną z ciekawych właściwości tego odpornego na czynniki chemiczne wysokotemperaturowego materiału jest współczynnik rozszerzalności cieplnej, który w kierunku krystalograficznym [100] ma w zakresie temperatur 20 - 600°C nachylenie ujemne i dopiero po przejściu przez minimum w 600°C rośnie.

2. Azotek boru o strukturze wurcytu wBN ma tetraedryczne ugrupowania atomów. Grupa przestrzenna $P6_3mc$, stałe sieci $a = 2,556 \text{ \AA}$, $c = 4,175 \text{ \AA}$. Ta postać BN jest otrzymywana na drodze przemiany fazowej w temperaturach od pokojowej do kilkuset °C przy zastosowaniu ciśnień statycznych powyżej 60 kbar lub dynamicznych. Spieki z wBN są używane jako wkładki do noży tokarskich do obróbki skrawaniem stali hartowanej, ponieważ mają następujące właściwości: dużą odporność na utlenianie do 1800°C, niską reaktywność w kontakcie z żelazem i powolną kinetykę przemiany do hex BN.

3. Azotek boru o strukturze sfalerytu cBN ma także tetraedryczne ugrupowanie atomów, charakterystyczne dla związków $\Lambda^{VII}B^V$, grupę

przeźrzenna F 43 m, stałą sieci $a = 3,615 \text{ \AA}$. Przemiana fazowa hex BN \rightarrow cBN zachodzi przy ciśnieniach większych niż 95 kbar i temperaturach wyższych niż 2000 K. cBN ma twardość zbliżoną do diamentu i podobnie jak diament wysokie przewodnictwo cieplne przewyższające przewodnictwo miedzi w szerokim zakresie temperatur.

5.2. Proces krystalizacji cBN z roztworów

Synteza regularnego azotku boru została opracowana po raz pierwszy przez Wentorfa w laboratorium General Electric. Wentorf poszukując analogii z syntezą diamentu badał zachowanie się różnych rozpuszczalników hex BN. Li_3N , Mg_3N_2 i Ca_3N_2 okazały się najbardziej wydajnymi rozpuszczalnikami-katalizatorami i pozwoliły na otrzymanie przezroczystych, żółto zabarwionych kryształów cBN o liniowym wymiarze do 2 mm.

Katalizatorami są także: Mg, metale ziem alkalicznych, Sb, Sn, Pb i wiele innych metali, intensywnie badanych szczególnie w Japonii, która obecnie dzierży prym w tej dziedzinie. W ten sposób otrzymano kryształy nie występujące jako minerały, a na drogę do ich syntezy naprowadziła analogia krystalochemiczna przemiany grafit \rightarrow diament.

O procesie krystalizacji cBN wiemy mniej, niż o krystalizacji diamentów syntetycznych. Z dostępnych danych możemy wyciągnąć następujące wnioski:

1. Proces krystalizacji polega na rozpuszczeniu hexBN w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie krystalizacji z roztworu w warunkach termodynamicznej stabilności cBN. Tylko część obszaru stabilności cBN może być wykorzystana do realizacji tych procesów. Poza granicą tych obszarów, w części niskotemperaturowej powstaje hex BN. Obszary te dla Li_3N i Mg_3N_2 są zaznaczone na wykresie fazowym /rys. 13/.
2. Rozpuszczalniki-katalizatory skuteczne dla cBN są nieskuteczne dla diamentów i odwrotnie.
3. Defekty struktury cBN nie były badane; nie ma danych o wydzieleniach.

5.3. Proces krystalizacji bez udziału fazy ciekłej [3]

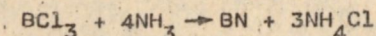
Proces krystalizacji cBN o zupełnie innym mechanizmie został zauważony w czasie próby otrzymania roztworów stałych hex BN-waIN.

5.3.1. Opis syntezy ciśnieniowej

Heksagonalny azotek boru został otrzymany w następujący sposób. Reakcja w fazie ciekłej pomiędzy BCl_3 i NH_3 prowadziła do tworzenia

związków pośrednich $\text{BN}_{3-x}\text{H}_{6-3x}$, $0 < x \leq 2$, zawierających grupy NH_2 i NH . Rozkład termiczny tak otrzymanego materiału był przeprowadzany w atmosferze mieszaniny azotu i wodoru w temperaturze 1100°C i prowadził do otrzymania czystego heksagonalnego azotku boru.

Sumarycznie można te reakcje zapisać:



Analiza spektralna tego materiału była następująca:

Fe - $10^{-2}\%$, Si - $5 \cdot 10^{-3}\%$, Mg - $10^{-3}\%$, Al - $10^{-3}\%$, Cu - $10^{-4}\%$,
Ca - $10^{-2}\%$.

Azotek glinu miał czystość 99,99%.

Syntezę wysokociśnieniową przeprowadzono w kowadłach z półkulistymi zagłębieniami /kowadła miseczkowe/. Tłoki kowadeł były wykonane z węglików spiekanych WC/Co symbol G10. Kalibracja ciśnienia w obszarze próbki była przeprowadzona w temperaturze pokojowej na podstawie zmian oporności elektrycznej bizmutu: $B_{\text{I,II}}$ - 25,5 kbar i $B_{\text{III-V}}$ - 77 kbar. Rozrzut wartości nacisku prasy przy obserwacji przemiany $B_{\text{III-V}}$ wynosił około 6%. Poprawka temperaturowa skalowania jest nieznaną. Temperatura była oszacowaną na podstawie punktu topnienia Ni pod ciśnieniem 50 kbar. Wynosi ona około 1600°C . Przedmiotem badań były trzy rodzaje próbek.

a. Ślepa próba

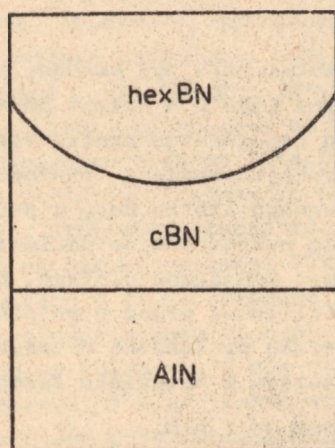
Wzrost z heksagonalnego azotku boru był poddany prasowaniu przy ciśnieniu 60 kbar i temperaturze 1600°C w czasie 15 min., aby wykluczyć zachodzenie przemiany do regularnego azotku boru bez udziału azotku glinu. Na podstawie dyfrakcji promieni rentgenowskich nie stwierdzono pojawienia się regularnego azotku boru w próbce. W tym konkretnym przypadku można metodą tą wykryć cBN na poziomie 0,1% wagowego. Przeprowadzenie próby jest konieczne dlatego, że występuje migracja materiału z osłony pirofilitowej przez grzejnik grafitowy do obszaru próbki. W ten sposób zostało wykluczone działanie aktywizujące proces krystalizacji, pochodzące z materiału osłony.

b. Mieszaniny proszków hex BN i AlN

Mieszaniny proszków były przygotowywane w różnych stosunkach molowych AlN/BN: 0,05, 0,1, 0,25 i 0,50. Warunki prasowania jak w punkcie a. Otrzymano mieszaninę cBN i AlN. W niektórych procesach pozostały małe ilości hex BN.

c. Oddzielne wypraski z hex BN i AlN

Próbki przygotowane z oddzielnych wyprasek hex BN i AlN w kształcie wałców przylegających podstawami są najodpowiedniejsze do obserwacji przebiegu procesu. Powyżej 1600°C zachodzi wyraźna migracja AlN do obszaru próbki hex BN. Migracja ta była obserwowana na przekrojach poprzecznych za pomocą mikroskopy elektronowej. Przedmiotem pomiaru była linia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego $\text{AlK}\alpha$ wzbudzona wiązką elektronową. Migracja AlN ma zasadnicze znaczenie dla rozpoczęcia procesu krystalizacji cBN. Front krystalizacji cBN przesuwa się od granicy wyprasek AlN/BN tak, jak to pokazano na rys. 14. Kształt powierzchni frontu krystalizacji zależy od pola temperaturowego w próbce. Jeżeli czas procesu jest wystarczająco długi /np. 10 min./ i temperatura przekracza 1600°C , cała objętość próbki jest przekształcona w cBN i może być mechanicznie oddzielona od AlN.



Rys. 14. Front krystalizacji cBN

Przedstawimy teraz przykład syntezy. Próbka AlN + BN miała wymiary \varnothing 3,5 mm i wysokość 5,5 mm. Znajdowała się w grzejniku grafitowym, który został umieszczony w osłonie z pirofilitu. Po ściśnięciu tak przygotowanego wsadu w kowadłach /60 kbar/ włączono przepływ prądu zmiennego przez grzejnik. Przebieg ogrzewania był następujący:

Czas [min.]	Natężenie prądu [A]	Moc mierzona [kW]
0	200	0,1
2	240	0,2
4	280	0,3
6	320	0,4
8	360	0,6
10	420	0,9
11	450	1,0
12	520	1,2
15	540	1,3
17	540	1,3

5.3.2. Opis otrzymanego materiału

cBN otrzymany według sposobu opisanego w punkcie c. jest materiałem polkryształicznym o ziarnach, których wymiar liniowy wynosi 1-10 μm . Niektóre kryształy mają wyraźny pokrój oktaedryczny. Kryształy są bezbarwne. Dyfrakcja rentgenowska pokazuje tylko jedną fazę krystaliczną - azotek boru o strukturze sfalerytu. Stała sieci wynosi $3,615 \pm 0,001 \text{ \AA}$ i jest identyczna z wartościami otrzymanymi dla kryształów uzyskanych innymi metodami. Odczytane linie dyfrakcyjne ze zdjęcia są następujące:

hkl	d_{hkl} [Å]	a [Å]
111	2,072	3,589
200	1,805	3,610
220	1,277	3,612
311	1,661	3,619
400	0,9027	3,6108
331	0,8295	3,6157

Obserwacje morfologiczne przeprowadzone na skaningowym mikroskopie elektronowym - SEM /rys. 15/ oraz na transmisyjnym mikroskopie elektronowym metodą replik ekstrakcyjnych nie wskazują na występowanie

obecnej fazy na powierzchni krystalitów. Są widoczne natomiast puste przestrzenie między krystalitami.

5.3.3. P r o c e s k r y s t a l i z a c j i cBN

Proces krystalizacji cBN w obecności AlN zachodzi przy ciśnieniach wyższych niż 50-54 kbar. Ta dolna granica została określona z błędem wynikającym z warunków kalibrowania ciśnienia. Większość procesów prowadzono w temperaturach wyższych niż 1600°C. W tych warunkach ciśnienia i temperatury znajdujemy się w obszarze termodynamicznej stabilności cBN. Jest to zarazem obszar stosowania rozpuszczalników-katalizatorów /rys. 13/.

W przypadku procesu opisanego jako ślepa próba /próbka a/ zachodzi rekrytalizacja hex BN. Jest to proces prasowania na gorąco. Rekrytalizacja prowadzi do wzrostu wielkości krystalitów, co było obserwowane w dyfrakcji promieni rentgenowskich. Rozrost krystalitów zachodzi prawdopodobnie przez dyfuzję powierzchniową.

Rozważmy teraz procesy zachodzące w próbkach b i c. Mamy tutaj powierzchnię styku hex BN/AlN. W procesie rekrytalizacji hex BN następuje zarodkowanie fazy cBN; czynnikiem aktywizującym ten proces jest obecność AlN. W ten sposób tworzy się przy granicy z AlN front krystalizacji cBN. Front ten przesuwa się w głąb próbki hex BN, dopóki nie przejdzie przez całą próbkę. Możemy przyjąć, że krystalizacja przebiega za pośrednictwem dyfuzji powierzchniowej.

Zaobserwowany proces zachodzi bez udziału fazy ciekłej. W warunkach /p, T/ procesu nie zachodzi topienie BN; wynika to z wykresu fazowego BN /rys. 13/. Wykres fazowy AlN nie jest znany. Slack i McNelly [30] podają, że AlN topi się w 2800°C przy ciśnieniu 0,1 kbar. W czasie obserwacji morfologicznych zwracano uwagę na fakty, które mogłyby świadczyć o pojawieniu się fazy ciekłej podczas procesu krystalizacji. Ani obserwacja na SEM, ani na TEM nie dały podstaw do potwierdzenia tego przypuszczenia. Nie zaobserwowano także fazy amorficznej między ziarnami.

Gdy temperatura, w której przebiega proces przekracza 2000°C, obok cBN pojawia się faza potrójna $B_xAl_yN_z$, x, y, z - nieznane. Jest to pierwsza obserwacja występowania fazy krystalicznej w układzie potrójnym B-Al-N. Można tak dobrać warunki procesu, że faza $B_xAl_yN_z$ będzie jedyną fazą i obejmie całą objętość próbki BN. Skład chemiczny i struktura krystalograficzna tej fazy nie zostały jeszcze określone.

Pozostaje do wyjaśnienia rola atomów glinu w procesie krystalizacji cBN. Nie możemy tutaj zastosować, jak czyniliśmy to w przypadku

diamentu, badań grupy refleksów $h + k + l = 2n$, / n nieparzyste/, gdyż nie są to refleksy zabronione dla struktury sfalerytu. Fakt tworzenia fazy potrójnej wskazuje na aktywną rolę atomów glinu w procesie zarodkowania fazy cBN. Nie mamy jednak w obecnym stadium badań sprecyzowanych krystalograficznie położań, w których umiejscawiają się w sieci atomy glinu i nie wiemy, jaka jest zależność struktur cBN i $B_xAl_yN_z$.

6. ROZTWORY STAŁE W UKŁADZIE POTRÓJNYM B-N-C

Fazy krystaliczne typu $A^{III}B^V C^{IV}$ są bardzo słabo zbadane /jak to przedstawiono w rozdziale 2.4./. O układzie potrójnym trzech następujących po sobie pierwiastków bor-węgiel-azot nie było w literaturze żadnych danych. Wygrzewanie mieszaniny grafitu i hex BN w temperaturze wyższej niż $2000^{\circ}C$ i ciśnieniu 30 kbar nie prowadzi do powstania faz potrójnych. Skuteczną jest natomiast metoda osadzania z fazy gazowej /CVD/ zastosowana przez autorów publikacji [4].

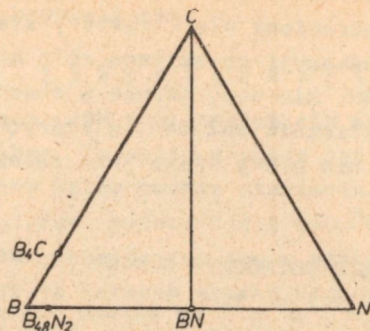
6.1. Roztwory stałe grafitopodobne

Mieszaninę gazów BCl_3 , CCl_4 , N_2 i H_2 o wybranych stosunkach molowych podlegała reakcji na powierzchni pręta grafitowego ogrzewanego do temperatury $1900^{\circ}C$. Była to temperatura optymalna; poniżej tej temperatury powstawał B_4C , a powyżej uzyskany osad był zanieczyszczony krzemem pochodzącym z rury kwarcowej, w osłonie której przeprowadzono proces. Warunki procesu były ustalone doświadczalnie na podstawie rentgenowskich analiz dyfrakcyjnych osadów.

6.1.1. Chemiczna charakterystyka otrzymanych osadów

Skład chemiczny otrzymanych faz wyraża się wzorem $(BN)_x C_{1-x}$, $0 < x < 1$ [ściślej $(BN)_x / C_{1-x}$], czyli odpowiada składom leżącym na dwusiecznej kąta trójkąta wykresu układu trójskładnikowego /rys. 16/. W próbach krystalizacji faz, dla których założony skład odpowiadał punktom leżącym poza dwusieczną, uzyskany osad odbiegał składem od tego założenia, a odpowiadał składom leżącym na dwusiecznej.

Wnioski te zostały wyprowadzone na podstawie połączenia wyników rentgenowskich badań dyfrakcyjnych, mokrej analizy chemicznej i analizy za pomocą mikros sondy elektronowej. Wyniki analizy chemicznej były ilościowe, a za pomocą mikros sondy jakościowe. Analiza ilościowa lekkich pierwiastków stanowi trudny problem szczególnie wtedy, gdy naważki przeznaczone do analizy mają masę 0,02 g /jak ma to miejsce w naszym przypadku/.

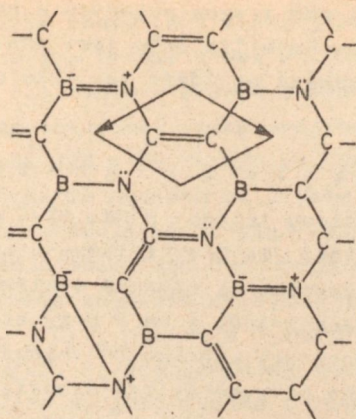


Rys. 16. Układ potrójny B-N-C

Zanieczyszczenie osadów było na poziomie 0,001% wagowego. Zanieczyszczeniami były pierwiastki: Si, Mg, Fe i Ca. Ciężar właściwy otrzymanych osadów określony został metodą flotacji i wynosił $2,26 \pm 0,02 \text{ gcm}^{-3}$. Wartość ta jest bliska ciężarom właściwym grafitu /2,26/ i hex BN /2,27/, otrzymanym na podstawie objętości komórki elementarnej z pomiarów rentgenowskich. Fazy $\text{BN}/_x\text{C}_2/_{1-x}$ są stabilne do temperatury 2200°C przy wygrzewaniu w argonie. Powyżej tej temperatury następuje rozkład do B_4C i grafitu.

6.1.2. S t r u k t u r a k r y s t a l o g r a f i c z n a hex/ $\text{BN}/_x\text{C}_2/_{1-x}$

Struktura atomowa hex $\text{BN}/_x\text{C}_2/_{1-x}$ ma ścisły związek ze strukturą atomową grafitu i hex BN. Wszystkie te struktury charakteryzuje podobny typ nieuporządkowania płaszczyznowego. W przypadku pełnego nieuporządkowania płaszczyznowego występują tylko linie $hk0$ i $00l$. Gdy następuje uporządkowanie warstw, pojawiają się linie hkl , których natężenie wzrasta proporcjonalnie do stopnia uporządkowania warstw. Najpierw omówmy strukturę pojedynczej warstwy. Została ona określona na podstawie natężeń i odległości międzypłaszczyznowych linii $hk0$: 100, 110, 200 i 210. Atomy B, C, N są rozmieszczone w węzłach $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ i $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ sieci heksagonalnej. Komórka elementarna jest zaznaczona na rys. 17. Dyfrakcja promieni rentgenowskich nie daje podstaw do rozstrzygnięcia między modelem statystycznego rozkładu atomów B, C i N w węzłach sieci, a modelem bliskiego uporządkowania pokazanym na rys. 17, w którym para atomów B-N zastępuje parę atomów C-C. Dzieje się tak dlatego, że w tym konkretnym przypadku $\frac{1}{2} f_B + f_N \approx f_C$.



Rys. 17. Struktura warstwy hex BN-C

z odchyleniem mniejszym niż 1%. f to czynnik rozpraszania atomowego.

Stała sieci $A / \text{BN}^x \text{C}_{1-x}$ zmienia się w zakresie od $2,336 \text{ \AA}$ dla $x = 0$ /grafit/ do $2,504 \text{ \AA}$ dla $x = 1$ /BN/, a więc zmiana wynosi 1,6%. Przyjęto jako założenie, że zmiana stałej sieci ze składem jest liniowa czyli, że jest spełnione prawo Vegarda. To założenie było podstawą do określania składu chemicznego hex BN-C z pomiaru stałej sieci A , dla około 30 próbek z różnych procesów osadzania z fazy gazowej.

Rozważymy teraz przestrzenne ułożenie warstw. Nie jest ono w pełni uporządkowane. Charakteryzuje je tzw. nieuporządkowanie płaszczyznowe. Warstwy są w przybliżeniu równo oddalone i równoległe, lecz są dowolnie przesunięte względem siebie. Średnia odległość międzywarstwowa wynosi $3,38 \text{ \AA}$. Niektóre próbki wykazywały wyraźne uporządkowanie warstw. Na podstawie porównania natężeń linii dyfrakcyjnych 101, 102, 103, 104, 112 i 114, pochodzących od hex BN-C, z odpowiednimi liniami grafitu i hex BN stwierdzono, że sekwencja ułożenia warstw jest analogiczna jak w graficie. Romboedryczna sekwencja warstw ABC ABC nie była obserwowana.

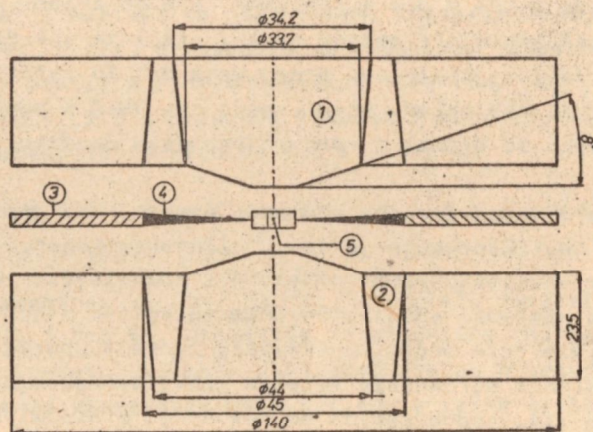
6.2. Roztwory stałe diamentopodobne

Kryształy roztworów stałych diamentopodobnych zostały otrzymane za pośrednictwem bezpośredniej przemiany fazowej kryształów roztworów stałych grafitopodobnych w warunkach wysokich ciśnień i temperatur [5]. Tylko ta droga okazała się skuteczną w otrzymaniu wysokociśnieniowej fazy potrójnej. Metody stosowane w syntezach wysokociśnieniowych diamentu i cBN nie doprowadziły do otrzymania faz potrójnych BN-C. Jest to zrozumiałe w świetle wiedzy o mechanizmach krystalizacji

diamentów syntetycznych i cBN przedstawionych w rozdziałach 4 i 5. Działanie rozpuszczalników-katalizatorów jest inne dla węgla i inne dla BN. Nie można tych działań pogodzić tak, aby otrzymać fazę cBN-C.

6.2.1. Doświadczenia z przemianą fazową

Przeprowadzenie przemiany fazowej w hex BN-C wymagało wytworzenia ciśnienia około 140 kbar /14 GPa/ i temperatury około 3000°C. Tak wysokie ciśnienia statyczne są obecnie możliwe do wytworzenia tylko w małych objętościach /rzędu 1 mm³/ przy zastosowaniu kowadeł Bridgemana. Inne typy aparatury wysokociśnieniowej /opisanej w rozdziale 3/ nie pozwalają na otrzymanie tak wysokich ciśnień. Schematyczny rysunek stosowanych w tej pracy kowadeł jest przedstawiony na rys. 18. Istotnym elementem w pracy tych kowadeł jest zastosowanie uszczelki z preszpanu, która zapobiega wypływowi pirofilitu.



Rys. 18. Kowadła Bridgemana. 1 - tłoki WC/Co, 2 - pierścień stalowy, 3 - przekładka izolacyjna z preszpanu, 4 - uszczelka z preszpanu, 5 - próbka. Wymiary w mm.

Próbka z hex BN-C była umieszczona bezpośrednio w otworze o średnicy 1,5 mm w krążku z pirofilitu. Krążek ten znajdował się między tłokami z węglików spiekanych WC/Co, które przenosiły nacisk prasy na

próbki i były jednocześnie kontaktami elektrycznymi.

Stwierdzono, że przemiana fazowa w hex BN-C zachodzi przy nacisku prasy, który odpowiada ciśnieniu w próbce około 140 kbar. Skalowanie ciśnienia w temperaturze pokojowej przeprowadzono na podstawie zmian oporności elektrycznej Bi /25 i 78 kbar/, Sn /94 kbar/ i Pb /130 lub 138 kbar/. Po przyłożeniu nacisku na próbkę ogrzewano ją oporowo, przepuszczając prąd bezpośrednio przez nią. Oporność właściwa hex BN-C umożliwia zastosowanie tego wygodnego w naszym przypadku sposobu ogrzewania w pewnym zakresie składów. Oporność właściwa dla próbek o składzie $/\text{BN}/_{0,6} \text{C}_{0,4}$ wynosiła $0,146 \Omega \text{cm}$, a dla próbki $/\text{BN}/_{0,26} \text{C}_{0,74}$ - $0,067 \Omega \text{cm}$. Ograniczenia są następujące. Dla składów bliskich BN oporność właściwa jest wysoka i jest możliwe tylko ogrzewanie pośrednie. Natomiast dla składów bliskich grafitowi jest możliwe tylko ogrzewanie przez wyładowanie ładunku zgromadzonego w kondensatorze. Oszacowanie temperatury wsadu BN-C wykonano umieszczając w wewnętrznej i zewnętrznej jego części małe próbki metali Cu, Ni, Mo i W. Przepuszczając przez próbkę prąd odpowiadający przemianie fazowej, obserwowano, czy zachodzi topienie umieszczonych próbek metali. Na tej podstawie stwierdzono, że temperatura w środku próbki wynosiła 3300°C , a przy brzegu próbki będącym w kontakcie z kowadłem 1000°C . Oszacowanie temperatury próbki w środku wsadu jest związane z zaobserwowaniem topienia się próbki W. Z powodu nieznanego zależności temperatury topnienia W od ciśnienia, nie jest możliwe dokładniejsze określenie tej temperatury. Proces przemiany przeprowadzano zwiększając skokowo prąd przepływający bezpośrednio przez próbkę do chwili, w której nastąpił jego spadek. Był to początek przemiany fazowej. A oto skrócony przebieg ogrzewania:

Czas [min.]	Natężenie prądu [A]	Moc [W]
0,5	90	150
1,0	110	200
1,5	120	250
2,0	80	150
3,0	30	150

Przedmiotem doświadczeń były próbki o składach $/\text{BN}/_{0,60} \text{C}_{0,40}$, $/\text{BN}/_{0,26} \text{C}_{0,74}$ i $/\text{BN}/_{0,15} \text{C}_{0,85}$. W 12 doświadczeniach otrzymano diamentopodobną fazę cBN-C.

6.2.2. O p i s o t r z y m a n e g o m a t e r i a ł u .

Obserwacje morfologiczne hex BN-C i materiału po przemianie fazowej wskazują na ich warstwową mikrostrukturę /rys. 19/. Ta cecha materiału ułatwiła obserwacje za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego /TEM/, gdyż przygotowanie preparatów nie wymagało stosowania trawienia chemicznego lub jonowego. W obserwacjach TEM zauważono dwa rodzaje obrazów: z wyraźnie zaznaczonymi krystalitami oraz bez mikrostruktury krystalicznej. Znajduje to potwierdzenie w elektronowych obrazach dyfrakcyjnych /rys. 20/. Można przypuszczać, że materiał z mikrostrukturą szklopodobną był w stanie stopionym, a następnie zestalił się. Jest to możliwe, gdyż w momencie przemiany fazowej gwałtowna zmiana oporności może doprowadzić lokalnie do wzrostu temperatury i w konsekwencji do stopienia materiału w pewnych obszarach.

Oszacujmy temperaturę związaną z punktem potrójnym dla $\text{BN}/_{0,26}\text{C}_{0,74}$. Współrzędne punktu potrójnego na wykresie fazowym dla węgla wynoszą 125 kbar, 4100 K /rys. 4/ i dla BN 110 kbar, 3500 K /rys. 13/. Zakładając, że dla BN-C punkt potrójny zmienia się liniowo, to dla składu $x = 0,26$ temperatura z nim związana będzie wynosić około 3900 K. Jest możliwe, aby ta temperatura była lokalnie osiągnięta, gdyż obserwowano topienie się próbki wolframu / $t. \text{top.} \sim 3650 \text{ K}$ /. Temperatura topnienia metali na ogół rośnie ze wzrostem ciśnienia, ale dla W zależność ta nie jest dotychczas określona.

Otrzymany materiał ma twardość zbliżoną do twardości diamentu; zarysowuje powierzchnię /111/ naturalnego kryształu diamentu. Rentgenowskie obrazy dyfrakcyjne otrzymane dla próbek po przemianie fazowej wykazują obecność dwóch faz krystalicznych. Głównym składnikiem jest faza diamentopodobna cBN-C, która powstała na drodze bezpośredniej przemiany fazowej, oraz kilku procentowa pozostałość fazy grafitopodobnej hex BN-C. Próbka o określonym składzie x hex $\text{BN}_x/\text{C}_{2/1-x}$ zachowuje ten skład przy przejściu przez przemianę fazową do $\text{c}/\text{BN}_x/\text{C}_{2/1-x}$, przy założeniu spełnienia przez obie fazy prawa Vegarda. Stała sieci cBN-C zmienia się w zakresie od $3,5670 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ dla diamentu do $3,615 \pm 0,001$ dla cBN.

6.2.3. S t r u k t u r a a t o m o w a cBN-C

Linie dyfrakcyjne cBN-C zawierają oprócz linii charakterystycznych dla struktury diamentu refleksy 200 i 420. Refleksy te należą do podgrupy $h + k + l = 2n$ /gdzie n jest liczbą nieparzystą/, która pojawia się przy przejściu od struktury diamentu do struktury

sfalerytu. Innych linii dyfrakcyjnych, które mogłyby być związane z dalekim uporządkowaniem nie znaleziono. W tej sytuacji należy określić położenie atomów B, C i N w węzłach sieci diamentu.

A priori możemy podać 4 modele struktury atomowej:

1. Statystyczny rozkład B, C i N atomów w węzłach sieci diamentu oznacza, że atomy B i N mogą występować zamiennie w obu podsieciach regularnych ściennie centrowanych /fcc/. Gdy przyjmujemy założenie, że formuła opisująca skład ma postać $\text{BN}_x\text{C}_{2-1-x}$, $0 < x < 1$, to amplituda strukturalna dla podgrupy refleksów $h + k + l = 2n / n - \text{nieparzyste} /$ wyraża się przez $F_{/hkl/} = 4 / \langle f_A \rangle - \langle f_B \rangle /$, gdzie $\langle f_A \rangle$ i $\langle f_B \rangle$ są uśrednionymi czynnikami atomowymi rozpraszania dla podsieci A i B.

Biorąc pod uwagę statystyczny rozkład atomów w obu podsieciach oraz fakt, że $\frac{1}{2} / f_B + f_N \approx f_C$ otrzymujemy $F_{/hkl/} \approx 0$

2. Atomy węgla obsadzają tylko jedną podsić fcc, czyli podstawienie atomów ma miejsce w drugiej sferze koordynacyjnej.

W tym przypadku $F_{/hkl/} \approx 0$, gdyż $\frac{1}{2} / f_B + f_N \approx 0$.

3. Częściowe uporządkowanie bliskiego zasięgu oznacza, że atomy boru i azotu preferują przy obsadzaniu jedną z podsieci.

Wtedy

$$F_{/hkl/} = 4 \alpha / \langle f_A \rangle - \langle f_B \rangle / , \quad 0 < \alpha < x$$

gdzie:

α - parametr uporządkowania

4. Pełne uporządkowanie bliskiego zasięgu ma miejsce wtedy, gdy atomy boru obsadzają wyłącznie jedną z podsieci, a atomy azotu drugą; atomy węgla występują w obu podsieciach.

Taki rozkład atomów B, N i C w sieci diamentu oznacza, że występuje zastępowanie par atomów C-C przez B-N w pierwszej sferze koordynacyjnej. W tym przypadku $\alpha = x$ i $F_{/hkl/} = 4x / f_N - f_B /$.

O wyborze między tymi czterema modelami decyduje pomiar natężeń

linii dyfrakcyjnych podgrupy $h + k + l = 2n / n - \text{nieparzyste} /$.

Ponieważ refleksy 200 i 420 zostały zarejestrowane modele 1 i 2 mogą być odrzucone. Wybór między modelem 3 i 4 wymaga znajomości natężeń

z dużą dokładnością. Natężenie linii 200 i 420 jest bardzo słabe z powodu małej różnicy czynników rozpraszania B i N we wzorze na

amplitudę strukturalną. Porównajmy natężenie linii 111 i 200. Obliczony stosunek natężeń linii 111 do 200 wynosi $\frac{16,5}{x^2}$, gdzie: x - skład.

F_{111} nie zależy od x . Dla $x = 0,26$ stosunek ten wynosi około 180

i obrazuje jak słaba jest linia 200, która jest najmocniejszą w podgrupie. Z powodu małej dokładności pomiaru natężenia linii na filmie

trudno jest wyciągnąć ostateczny wniosek; można dać jednak pierwszeństwo modelowi 4, gdyż para atomów B-N stanowi jednostkę strukturalną z powodu przesunięcia elektronów 2p azotu do boru, które to przesunięcie polaryzuje wiązania.

6.2.4. P r z e m i a n a f a z o w a

Bezpośrednia przemiana fazowa hex BN-C do cBN-C, podobnie jak przemiany grafit→diament i hex BN→cBN, jest przemianą rekonstrukcyjną, która powoduje przegrupowanie atomów i zmianę wiązań chemicznych.

Przemiana fazowa była obserwowana jako nagły spadek natężenia prądu, który płynął przez próbkę. Przegrupowanie atomów odbywa się w sposób uporządkowany tak, że płaszczyzna /0001/ hex BN-C pozostaje równoległa do /111/ w cBN-C. Wniosek ten opiera się na obserwacjach na skaningowym mikroskopie elektronowym i dyfrakcji promieni rentgenowskich. Warstwowa mikrostruktura występująca w hex BN-C zostaje zachowana po przemianie fazowej /rys. 19 i 20/. Uprzywilejowane ułożenie płytkowych krystalitów znajduje potwierdzenie także w dyfrakcji rentgenowskiej. Stacjonarne zdjęcia rentgenowskie określają krystalograficznie uprzywilejowane ułożenie krystalitów: równoległe do /0001/ w przypadku hex BN-C i do /111/ w przypadku cBN-C.

7. ROZTWORY STAŁE GaP-Si

Powróćmy do zagadnienia uporządkowania atomów B, N i C w sieci typu diamentu, przedstawionego jako model 4 w rozdziale 6.2.3. Chcemy znaleźć potwierdzenie dla tego modelu na innym przykładzie. Słabym punktem w naszych poprzednich rozważaniach było przyjęcie założenia, że składy opisujące roztwór stały $\text{BN}_x\text{C}_{2/1-x}$ odpowiadają punktom na dwusiecznej wykresu składów dla układu trójskładnikowego /rys. 16/. Nie mamy na to bezpośredniego dowodu takiego, jaki mogłaby przedstawić ilościowa analiza chemiczna. Trudności tej można uniknąć w przypadku roztworów stałych $\text{GaP}_x\text{Si}_{2/1-x}$, które zostały zsyntezowane z GaP i Si w warunkach wysokich ciśnień zapewniających stałość składu podczas syntezy. W tym przypadku jesteśmy przekonani, że składy odpowiadają punktom na dwusiecznej. Zalety tego układu z rentgenowskiego punktu widzenia są następujące. Natężenia linii dyfrakcyjnych należących do podgrupy $h + k + l = 2n$, / n - nieparzyste/ są wyraźnie mocniejsze, niż w przypadku cBN-C, z tego powodu, że w wyrażeniu $F_{/hkl/} = 4x/f_{\text{Ga}} - f_{\text{P}}$ różnica $f_{\text{Ga}} - f_{\text{P}}$ ma większą wartość niż $f_{\text{N}} - f_{\text{B}}$. Po drugie, mała różnica względna stałych sieci GaP i Si /0,37%/ pozwala przypuszczać, że sieć przestrzenna tych faz

będzie w stosunkowo niewielkim stopniu zaburzona przez nie uporządkowanie przesunięć atomów z węzłów sieci.

Opierając się na powyższych przesłankach wykonano syntezy wysoko-ciśnieniowe dla składów $x = 0,4, 0,5$ i $0,6$. Wybór składów ze środkowego zakresu miał na celu uzyskanie maksymalnych efektów dyfrakcyjnych. Syntezy te autor przeprowadził w sposób następujący. Mieszaninę proszków o składzie molowym x umieszczono w grzejniku grafitowym w osłonie z pirofilitu i poddano ciśnieniu około 30 kbar. Włączano ogrzewanie i podnoszono stopniowo moc do momentu gwałtownego wzrostu natężenia prądu oznaczającego stopienie mieszaniny. Przewodnictwo ma wtedy charakter jonowy. Wyłączano ogrzewanie i po ochłodzeniu wsadu zmniejszano ciśnienie. Tak przeprowadzone syntezy pozwoliły na otrzymanie kryształów roztworów stałych $/\text{GaP}/_x/\text{Si}_{2/1-x}$ w postaci polikrystalicznej. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna wykazała, że otrzymane materiały przedstawiają się jako jedna faza krystaliczna o strukturze sfalerytu. Badania za pomocą mikrosondy elektronowej wykazały jednorodny rozkład pierwiastków Ga, P i Si. Wyniki pomiarów stałych sieci wykonanych techniką fotograficzną w komorze o średnicy 114 mm /promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ są następujące:

$/\text{GaP}/_x/\text{Si}_{1-x}$ x	a [Å]		
	zmierzone	dane literaturowe	obliczone z prawa Vegarda
0,0	5,4300 $\pm 0,0005$	5,4305	-
0,4	5,4400 $\pm 0,0010$	-	5,4385
0,5	5,4420 $\pm 0,0010$	-	5,4405
0,6	5,4430 $\pm 0,0010$	-	5,4425
1,0	5,4510 $\pm 0,0005$	5,4506	-

Zarejestrowano następujące linie dyfrakcyjne należące do podgrupy $h + k + l = 2n$, /n - nieparzyste/: 200, 222, 420, 600, 622. Wykonano pomiary porównawcze natężeń linii 111 i 200 w celu sprawdzenia modelu bliskiego uporządkowania atomów sieci przestrzennej $/\text{GaP}/_x/\text{Si}_{2/1-x}$. Pomiary wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim. Są one zwykle obciążone dość dużym błędem /np. do 10%/. Poniżej przedstawiono wyniki pomiaru stosunku natężeń linii dyfrakcyjnych 111 i 200. W takim przypadku do stosunku natężenia linii dyfrakcyjnych 111 i 200 wchodzi tylko: $|F_{hkl}|^2$, czynnik krotności płaszczyzn sieciowych i skomasowane czynniki - polaryzacyjny, Lorentza i geometryczny.

$\text{GaP}_x/\text{Si}_2/_{1-x}$	$\frac{I_{200} \cdot 100}{I_{111}}$	
	obliczone wg modelu 4	zmierzone
x		
0,4	4,67	5,00
0,5	6,48	6,76
0,6	8,21	8,94
1,0	14,48	13,65

Dane przedstawione w powyższych tabelach są zgodne z modelem zastępowania par atomów Ga-P i Si-Si w sieci uśrednionej roztworu stałego o strukturze typu sfalerytu dla zakresu składów 0,4 + 0,6.

Powstawanie faz krystalicznych $\text{GaP}_x/\text{Si}_2/_{1-x}$ możemy wyjaśnić następująco. W fazie ciekłej GaP i Si mieszają się całkowicie. Przy ochłodzeniu następuje krystalizacja, ale ciśnienie jest czynnikiem zapobiegającym rozdzieleniu się faz; w ten sposób otrzymujemy metastabilny roztwór stały. Krystalizacja pod normalnym ciśnieniem prowadzi do rozdzielenia się faz GaP i Si.

Jakie znaczenie może mieć otrzymanie faz $\text{GaP}_x/\text{Si}_2/_{1-x}$? W zagadnieniach dyfrakcyjnych wniosek nasuwa się bezpośrednio. Nieuporządkowanie zastępień atomów w sieci przestrzennej kryształów roztworów stałych jest przyczyną powstawania rozpraszania ciągłego w przestrzeni sieci odwrotnej. Rozpraszanie to jest czasami nazywane monotonicznym rozpraszaniem Lauego. Wzór na natężenie tego rozpraszania nie został dotychczas wiarygodnie sprawdzony. Przyczyną tego stanu jest brak odpowiednich kryształów, które spełniają warunki dyfrakcyjne dla promieni rentgenowskich, zapewniające uzyskanie dostatecznie dokładnych pomiarów; wyniki pomiarów muszą być wyrażone w jednostkach absolutnych rozpraszania.

Poprzednie pomiary autora dla $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ wykazały, że poziom rozpraszania Lauego leży poniżej przewidzianego teoretycznie [1].

Kryształy $\text{GaP}_x/\text{Si}_2/_{1-x}$ są lepszym obiektem dla pomiarów rentgenowskich niż $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ z powodu mniejszego współczynnika absorpcji; dzięki temu natężenie mierzonego tła jest w pierwszym przypadku wyższe.

8. PERSPEKTYWY BADAWCZE SYNTEZ W WARUNKACH WYSOKICH CIŚNIEŃ I TEMPERATUR

W zakończeniu pracy zastanówmy się nad niektórymi możliwościami, oferowanymi przez syntezy wysokociśnieniowe. Z doświadczenia autora, jakkolwiek jest ono ograniczone do związków boru i nadprzewodników typu A15, wynika, że możemy otrzymać tą drogą jeszcze wiele nieznanych związków chemicznych i faz krystalicznych. Na poparcie tego stwierdzenia można wymienić podtlenek boru B_2O otrzymany po raz pierwszy w dwu postaciach, wysoko- i niskociśnieniowej. Ze związków $A^{III}B^V$ można wymienić BSb; nie ma on jednak struktury sfalerytu ani wurcytu. Bardzo ciekawą dziedziną badań są fazy międzywęzłowe /interstitial compounds/; przedmiotem badań są tutaj fazy krystaliczne La_xB_6 , $x < 1$, bogate w bor. Struktura elektronowa faz międzywęzłowych nie jest do chwili obecnej zrozumiała i między innymi z tego powodu zagadnienie to ma szerokie perspektywy.

8.1. Metastabilny BN

Występowanie faz krystalicznych w obszarach wykresów fazowych, w których są one niestabilne termodynamicznie np. diamentu w warunkach normalnych a grafitu w warunkach stabilności diamentu, nasuwa przypuszczenia o możliwości otrzymywania faz metastabilnych.

Do metod, które umożliwiają zrealizowanie tego zadania możemy zaliczyć:

- metody otrzymywania cienkich warstw /np. odparowanie, rozpylanie katodowe, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, implantacja jonów/,
- ochładzanie cieczy z ekstremalnymi szybkościami,
- osadzanie na elektrodach w procesie elektrolizy.

Duży wysiłek badawczy na świecie jest skoncentrowany na otrzymaniu w warunkach metastabilnych diamentu i cBN. Jest to powszechnie akceptowany cel badań uzasadniony spodziewanymi zastosowaniami praktycznymi. Zastanówmy się, czy syntezy wysokociśnieniowe nie mogłyby sterować kierunkami poszukiwań związanymi z krystalizacją w warunkach metastabilnych? Jeżeli potrafimy w warunkach wysokich ciśnień otrzymać określone fazy krystaliczne, to możemy przypuszczać, że uda się je otrzymać w warunkach metastabilnych.

Pokażemy na przykładzie BN, że nie jest to trywialne postawienie zagadnienia. Autor przeprowadził wstępne badania otrzymywania warstw BN metodą rozpylania katodowego /rf sputtering/. Katodą był krążek z prasowanego na gorąco hex BN, a anodą, na której następowało osadzanie warstwy była płytka Si. Jako atmosferę stosowano Ar , $N_2 + H_2$. Najistotniejszym parametrem tego procesu okazało się ciśnienie gazu,

w którym powstaje plazma. W zależności od rodzaju gazu i ciśnienia przy powierzchni podłoża powstaje określony potencjał elektryczny. Od wartości tego potencjału zależy, czy otrzymamy formę stabilną czy metastabilną. I tak, gdy ciśnienie wynosiło 40 mTr potencjał był około 0 V, natomiast gdy ciśnienie 2 mTr potencjał wynosił - 60 V. Struktura atomowa otrzymanych warstw jest amorficzna, tak więc dyfrakcja nie dostarcza bezpośrednich informacji. Natomiast twardość warstw w podanych warunkach jest diametralnie różna. Warstwy otrzymane przy ciśnieniu 2 mTr są bardzo twarde, twardsze niż podłoże krzemowe. Można postawić hipotezę, że warstwy miękkie mają ugrupowanie atomów odpowiadające hex BN, a warstwy twarde cBN. Wyrzewanie wysokociśnieniowe pozwoliło na wzrost krystalitów w warstwach miękkich tak, że dyfrakcja rentgenowska wykazała hex BN. Natomiast w przypadku warstw twardych wyrzewanie dało w efekcie stabilną formę hex BN. Tak więc w zależności od warunków osadzania otrzymujemy formę metastabilną, bądź stabilną termodynamicznie.

Traktując teraz zagadnienie ogólnie, możemy stwierdzić, że jeżeli znamy fazy wysokociśnieniowe, to można się spodziewać uzyskania ich w warunkach metastabilnych, gdy zakres zmian parametrów procesu jest dostatecznie szeroki. W ten sposób fazy krystaliczne otrzymane w warunkach wysokich ciśnień określają cel poszukiwań tych faz innymi technikami.

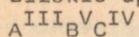
W poprzednich rozdziałach opisano fazy cBN-C i $B_xAl_yN_z$; istnieją więc podstawy, aby starać się otrzymać je w warunkach metastabilnych metodą rozpylania katodowego podobnie jak BN.

9. WYNIKI BADAŃ

a. Fazy krystaliczne $A^{III}B^VC^{IV}$.

Autor tej pracy otrzymał po raz pierwszy fazy krystaliczne roztworów stałych z grupy $A^{III}B^VC^{IV}$: $/BN/x/C_2/_{1-x}$, $0 < x < 1$, w postaci heksagonalnej i regularnej oraz $/GaP/x/Si_2/_{1-x}$. Charakterystykę krystalochemiczną tych faz podano na podstawie dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej, analizy chemicznej i analizy mikrosondą elektronową. Heksagonalny BN-C otrzymano metodą osadzania z fazy gazowej, a regularny BN-C w drodze wysokociśnieniowej przemiany fazowej. GaP-Si otrzymano za pomocą syntezy wysokociśnieniowej mieszaniny GaP i Si. Wymienione materiały otrzymano w postaci polikrystalicznej.

b. Bliskie uporządkowanie atomów w kryształach roztworów stałych



Występuje zastępowanie par atomów np. B-N przez C-C w pierwszej sferze koordynacyjnej. Taka konfiguracja atomów ma miejsce w trzech zbadanych fazach krystalicznych. Argumenty, które można przedstawić na dowód tej tezy zyskują na mocy, gdy zapoznamy się po kolei z następującymi przypadkami.

1°. W sieci przestrzennej heksagonalnego BN-C postulowane jest zastępowanie par atomów B-N przez C-C w warstwach. Analiza natężeń linii dyfrakcyjnych $hk0$ nie pozwala na stwierdzenia bliskiego uporządkowania ze względu na zależność między czynnikami rozpraszania atomowego $\frac{1}{2} / f_B + f_N \approx f_C$ z odchyleniem mniejszym niż 1%. W takiej sytuacji rozróżnienie między statystycznym rozkładem atomów a zastępowaniem par atomów jest niemożliwe. Można jednak znaleźć analogię w związkach heteroaromatycznych, w których występuje zastępowanie par atomów C-C przez B-N.

2°. W sieci przestrzennej regularnego BN-C atomy boru obsadzają wyłącznie jedną podsieć regularną ściennie centrowaną, podczas gdy atomy azotu drugą; atomy węgla występują w obu podsieciach. Dowód na występowanie tego ugrupowania atomów wynika z analizy podgrupy refleksów $h + k + l = 2n / n - \text{nieparzyste} / [5]$.

3°. Przypadek roztworów stałych $/GaP_x/Si_{2/1-x}$ dostarcza najsilniejszego dowodu na zastępowanie par atomów Ga-P przez Si-Si z następujących powodów. Sposób syntezy faz $/GaP_x/Si_{2/1-x}$ daje gwarancję, że otrzymane fazy mają skład chemiczny odpowiadający punktom na dwusiecznej układu trójskładnikowego. Różnica czynników rozpraszania atomowego Ga i P powoduje, że natężenia refleksów podgrupy $h + k + l = 2n / n - \text{nieparzyste}$ są wyraźnie większe niż w przypadku cBN-C. Z tego powodu pomiary natężeń linii dyfrakcyjnych są podstawą do przyjęcia modelu struktury, w której występuje zastępowanie par atomów.

c. Przemiana fazowa w BN-C.

Przemiana fazowa w warstwowej strukturze heksagonalnej BN-C jest przemianą rekonstrukcyjną, która prowadzi do ugrupowania tetraedrycznego atomów. Przemiana ta zachodzi przy ciśnieniu 140 kbar i temperaturze 3300 K. Towarzyszy jej 60% wzrost ciężaru właściwego. Płaszczyzny sieciowe $/0001/$ formy heksagonalnej zachowują po przemianie równoległość do płaszczyzn $/111/$ formy regularnej. Przemianie fazowej towarzyszy gwałtowny wzrost oporności elektrycznej. Forma regularna wykazuje twardość zbliżoną do diamentu.

d. Mechanizm krystalizacji diamentów syntetycznych.

Próby zastosowania metody krystalizacji diamentów syntetycznych i regularnego azotku boru nie doprowadziły do otrzymania kryształów roztworów stałych BN-C. W tych warunkach otrzymano diamenty lub regularny BN, w zależności od użytych rozpuszczalników-katalizatorów. Wynika stąd, że metale lub związki będące rozpuszczalnikami-katalizatorami w procesach krystalizacji odgrywają szczególną rolę w tych procesach. Informacje zawarte w literaturze przedmiotu nie precyzują działania rozpuszczalników grafitu w procesie krystalizacji diamentu stwierdzają tylko, że istnieją pewne metale /np. Cu/, które rozpuszczają grafit, ale z tych roztworów nie można wykrystalizować diamentów.

W tej sytuacji autor przeanalizował zagadnienie ze strukturalnego punktu widzenia. Podejście to polegało na zbadaniu struktury defektowej diamentów syntetycznych w porównaniu z diamentami naturalnymi. Rentgenowski obraz dyfrakcyjny kryształu diamentu syntetycznego wyraźnie różni się od obrazów dyfrakcyjnych diamentu naturalnego. W wyniku badań rentgenowskich ustalono, że atomy metalu występują w dwóch postaciach: jako wydzielenia metastabilnego węgla kobaltu lub niklu oraz jako atomy międzywęzłowe w lukach oktaedrycznych [2].

Następny krok w rozumowaniu łączy zaobserwowane fakty z procesem krystalizacji. Proces krystalizacji diamentów z roztworów węgla w pewnych metalach zachodzi w określonych na wykresach fazowych warunkach. Na przykład dla niklu ciśnienie musi być wyższe niż 52,5 kbar, a temperatura wyższa niż 1667 K. Warunki te są znacznie łagodniejsze od warunków przemiany fazowej grafit → diament /120 kbar 3300 K/. Tak więc ten proces krystalizacji jest korzystniejszy energetycznie jako sposób otrzymywania diamentów. Warunkiem koniecznym rozpoczęcia krystalizacji diamentów jest osiągnięcie warunków /p, T/, które odpowiadają pojawieniu się obszaru współistnienia fazy ciekłej i diamentu na wykresie fazowym /rys. 5/. Nie jest to jednak warunek dostateczny, gdyż z roztworu węgla w miedzi nie można uzyskać w tych warunkach diamentów. Określenie warunku dostatecznego jest tezą tej pracy, która brzmi: "Atomy metalu umożliwiają proces zarodkowania diamentu uczestnicząc w budowie sieci krystalicznej przez zajmowanie położeń w lukach oktaedrycznych i przez tworzenie węglików. Grupa metali, które wywierają takie działanie jest w chwili obecnej dokładnie określona i zawiera Co, Ni, Fe, Mn, inne metale oraz ich stopy.

Przedstawiony przypadek nie jest odosobniony. Autor pracy stwierdził powstanie roztworów stałych typu międzywęzłowego dla struktur typu

ZnS i NaCl. Miało to miejsce w procesie rekrytalizacji α -SiC na podłożach Ta lub Ti w warunkach trawienia chemicznego. W wyniku procesu powstały kryształy β -SiC których strukturę można opisać jako, przenikające się struktury β -SiC /typ ZnS/ i TaC lub TiC /typ NaCl/. W takiej strukturze atomy Ta lub Ti zajmują położenia w lukach oktaedrycznych struktury sfalerytu. Ten fakt ma wpływ na przesunięcie zakresu stabilności fazy β -SiC w stronę wyższych temperatur.

3. Krystalizacja azotku boru o strukturze sfalerytu

Opracowano nową metodę krystalizacji azotku boru o strukturze sfalerytu. Proces polega na rekrytalizacji heksagonalnego azotku boru pod ciśnieniem wyższym niż 50 kbar i w temperaturach wyższych niż 1600°C. Czynnikiem aktywizującym zarodkowanie fazy regularnej jest azotek glinu. W temperaturach wyższych niż 2000°C powstaje nieznaną fazę potrójną B-Al-N, której struktura krystalograficzna nie została jeszcze określona.

10. WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

Z przedstawionej pracy można wyprowadzić następujące wnioski:

1. Wnioski o charakterze poznawczym:

- jest możliwe otrzymanie faz krystalicznych $A^{III}B^VC^{IV}$, jak wykazano to na przykładzie faz BN-C i GaP-Si,
- występuje zastępowanie par atomów $A^{III} - B^V$ przez $C^{IV} - C^{IV}$ w tych fazach,
- stwierdzono występowanie przemiany wysokociężeniowej w BN-C,
- zaobserwowano obecność atomów międzywęzłowych w lukach oktaedrycznych struktury diamentu.

2. Wnioski o charakterze praktycznym:

- opracowano metodę otrzymywania azotku boru o strukturze sfalerytu, w której proces krystalizacji przebiega bez udziału fazy ciekłej,
- jest możliwe zastosowanie heksagonalnego BN-C jako rezystora i materiału grzejnego.

3. Wskazówki do dalszych badań:

- możliwości metody syntez nowych faz krystalicznych w warunkach wysokich ciśnień i temperatur nie są wyczerpane i można się spodziewać, że dalsze badania pozwolą na otrzymanie wielu nowych materiałów z grup nadprzewodników, materiałów supertwardych, piezoelektryków, półprzewodników i innych.

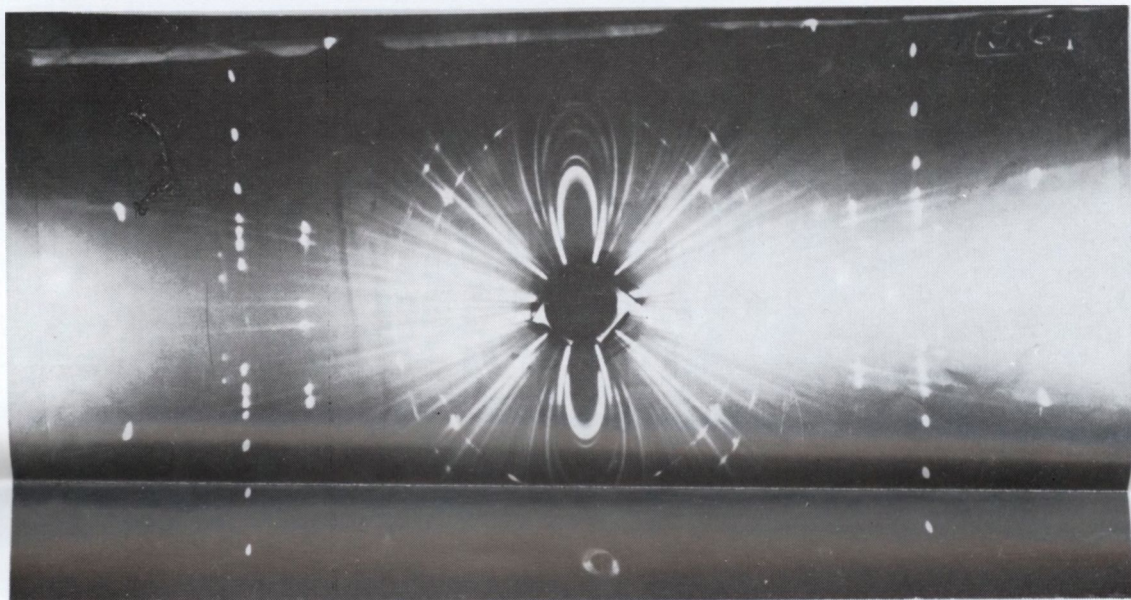
LITERATURA

1. Badzian A. R.: Dyfrakcja promieni X w półprzewodnikowych kryształach roztworów stałych, Prace ITE, Nr 37, 1969
2. Badzian A., Kłokocki A.: Journal of Crystal Growth 52, 1981, 843
3. Badzian A., Kieniewicz-Badzian T.: High Pressure Science and Technology, ed. Vodar B. and Marteau Ph., Pergamon Press 1980, vol. 2, 1067
4. Badzian A., Niemyski T., Appenheimer S., Olkuśnik E.: Proceedings of the Third International Conference on CVD ed. Glaski F. A., Salt Lake City, Utah, 1972, 747
5. Badzian A.: Mat. Res. Bull., vol. 16, 1981, 1385
6. Klement W., Jayaraman A. R.: Progress in Solid State Chemistry, 1967, vol. 3
7. Plendl J. N., Gielisse P. J.: Phys. Rev., 125, 1962, 828
8. Willardson R. K., Goering H. L.: Compound Semiconductors, vol I Preparation of III - V Compounds Reinhold Publishing Corporation, Champaign Hall Ltd. London, 1962
9. Goriunowa: Słożnyje szmazopodobnyje pouprwodniki, Sowietskoje Radio, Moskwa, 1968, 206
10. Duwez P., Willens R. H., Klement W.: J. Appl. Phys., 31, 1960, 1500
11. Hall H. T.: Progress in Inorganic Chemistry, ed. Cotton F. A., Willey J. and Sons, New York, 1967, vol. 7
12. Wakatsuki M., Ichinose K., Aoki T.: Japanese Journal of Applied Physics, 11, 1972, 578
13. Bundy F. D.: U.S. Pat. 2, 941, 243, June 21, 1960
14. Hall H. T.: U.S. Pat. 2, 941, 242, June 21, 1960
15. Bundy F. D., Strong H. M., Wentorf R. H.: Chemistry and Physics of Carbon ed. Walker Ph. L. and Thrower P. A., Marcel Deker, New York, 1973, vol. 10, 250
16. Strong H. M., Hanneman R. E.: J. Chem. Phys., 46, 1967, 3668
17. Dawson B.: Acta Cryst., A25, 1969, 12
18. Keating D., Nunes A., Batterman B. W., Hastings J.: Phys. Rev., B4, 1971, 2472
19. Field J. E. /ed/: The Properties of Diamond, Academic Press, 1979
20. Nassau K., Nassau J.: J. Crystal Growth, 46, 1979, 157
21. Berman R.: Physical Properties of Diamond, Clarendon Press, Oxford, 1965
22. Viszniewski et al.: Sinteticzeskije Almazы, Naukowa Dumka, Kijev, 1974
23. Post B.: Acta Cryst., A32, 1976, 292
24. Swiderski J.: J. Crystal Growth, 16, 1972, 1
25. Strong H. M.: J. Chem. Phys., 39, 1963, 2057
26. Badzian A., Kłokocki A.: Phys. Stat. Sol /b/, 96, 1979, 529
27. Beale H. E.: Industrial Research Development, June 1979, 143
28. DeVries R. C.: General Electronic Report No 72CRD178, June 1972
29. Wentorf J. R.: J. Chem. Phys., 26, 1957, 956
30. Slack G. A., McNelly F. N.: J. Crystal Growth, 34, 1976, 263
31. Lin - gun Lin: High. Temperature - High Pressure, vol. 13. 1981, 387

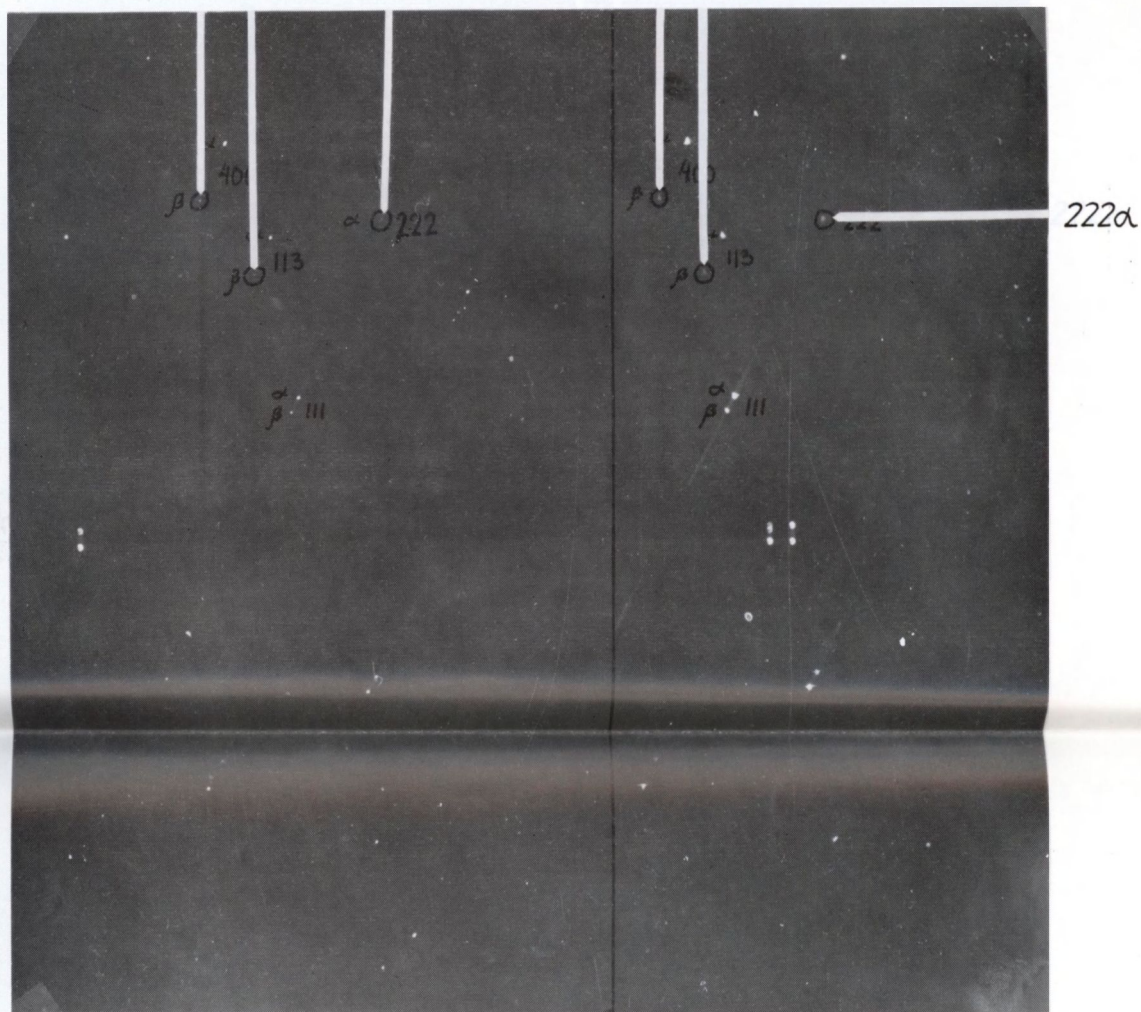
SPIS TREŚCI

1. Cel pracy	4
2. Wprowadzenie do zagadnień syntez wysokociśnieniowych	5
3. Aparatura do wytwarzania wysokich ciśnień	11
4. Proces krystalizacji i struktura defektowa diamentów syntetycznych	15
5. Proces krystalizacji regularnego azotku boru	36
6. Roztwory stałe w układzie potrójnym B-N-C	43
7. Roztwory stałe GaP-Si	50
8. Perspektywy badawcze syntez w warunkach wysokich ciśnień i temperatur	53
9. Wyniki badań	54
10. Wnioski z przeprowadzonych badań	57

Wema - Warszawa 1984 - 9/84/K



Rys. 6. Zdjęcia obracanego kryształu diamentu krystalizowanego z kobaltu. Promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, 40 kV/20 mA. Folia Ni umieszczona była bezpośrednio przed filmem.

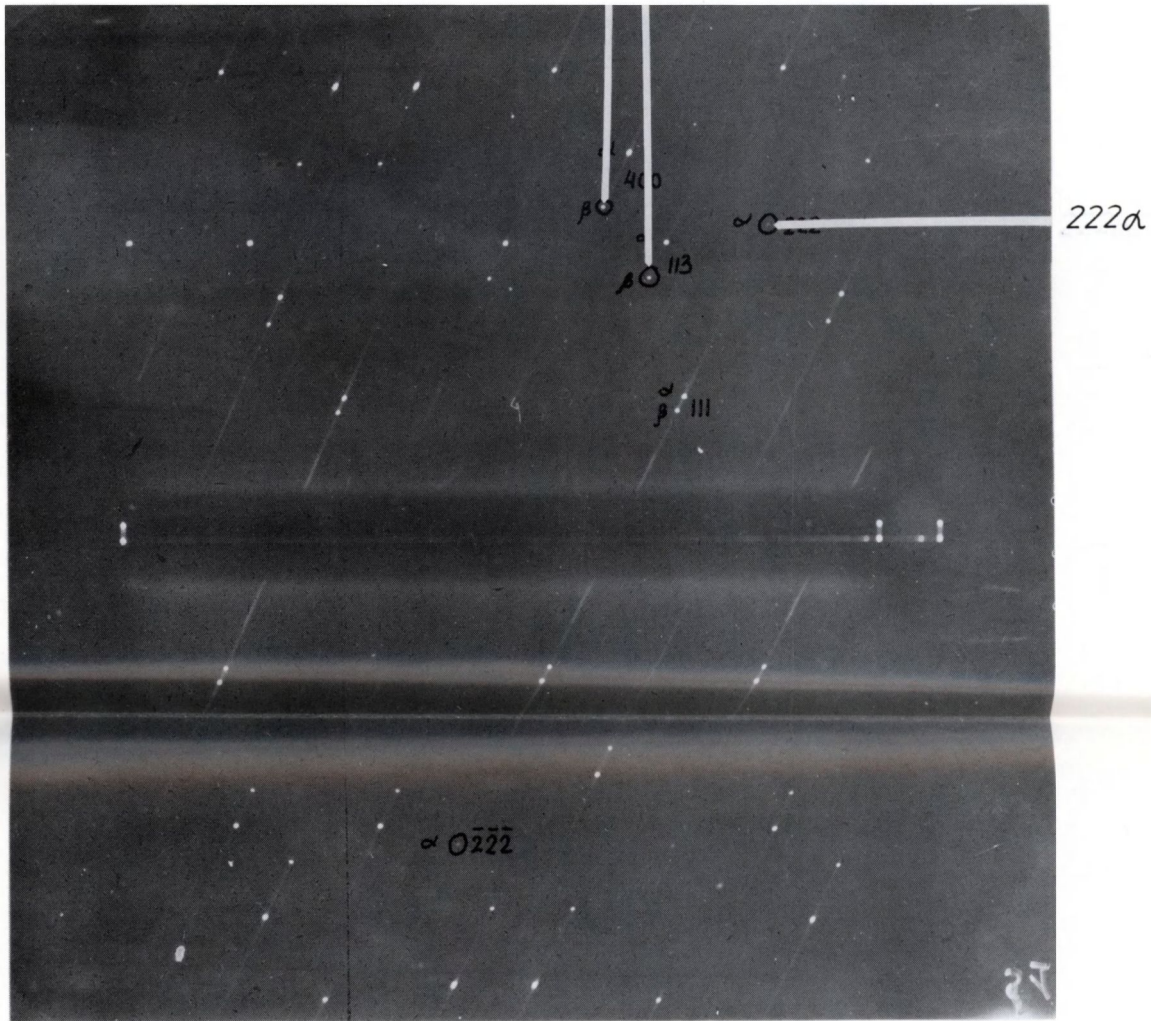
400β 113β 222α 400β 113β 

diament syntetyczny

naturalny

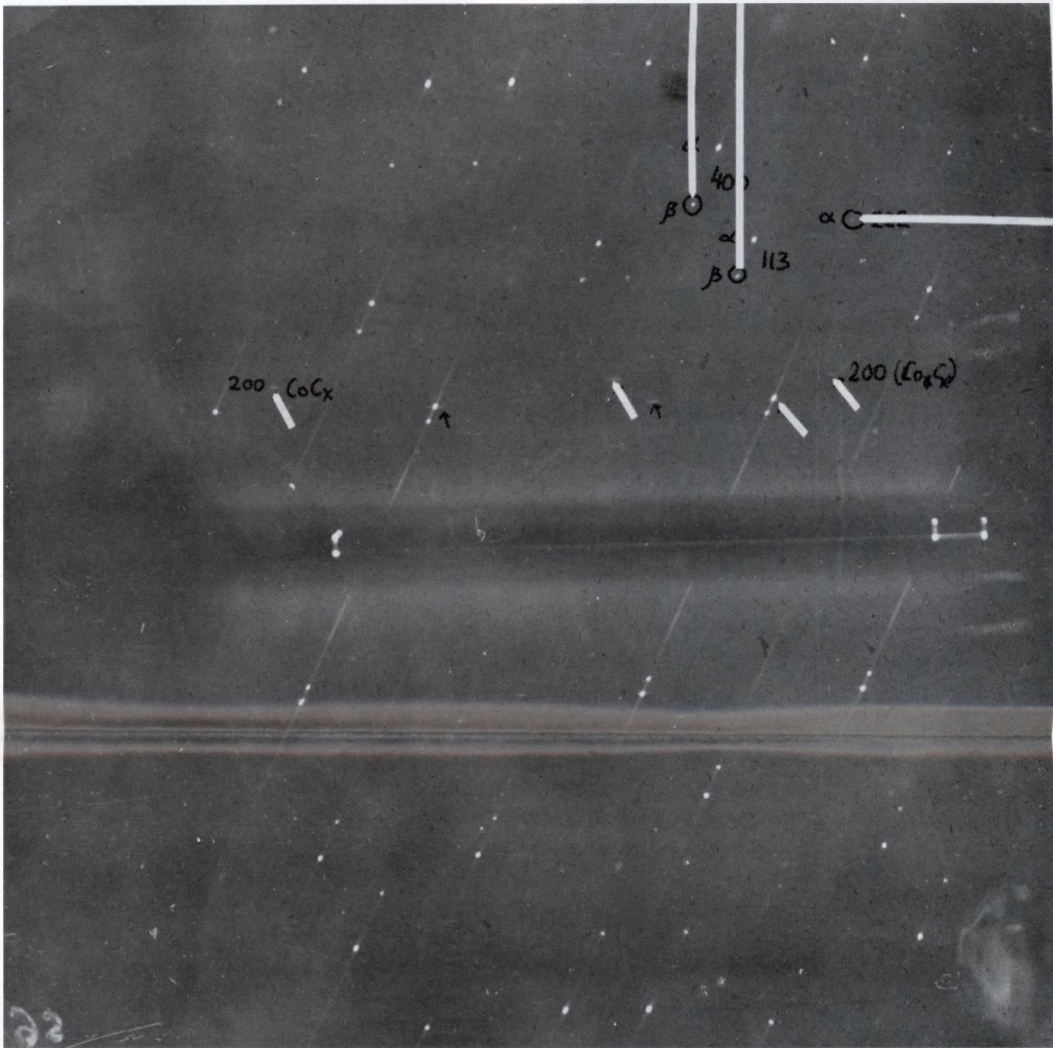
Rys. 7. Zdjęcie Weissenberga kryształu diamentu syntetycznego krystalizowanego z katalizatorem niklowym i diamentu naturalnego wykonane na jednym filmie. Promieniowanie Cu niefiltrowane z lampy mikroogniskowej 32 kV/0,24 mA. Zdjęcie przedstawia warstwice zerową przy oscylacjach wokół osi $[110]$. Porównanie refleksów $222 K\alpha$, $400 K\beta$ i $113 K\beta$ wskazuje, że refleks 222 od diamentu syntetycznego jest słabszy niż od diamentu naturalnego.

400 β 113 β



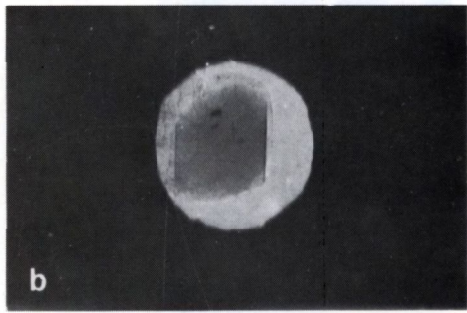
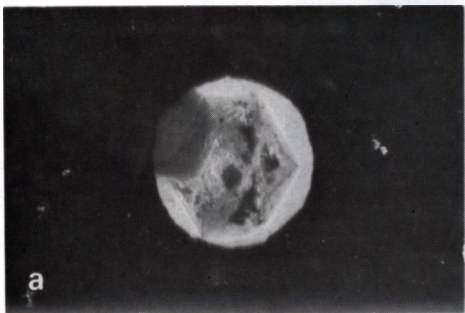
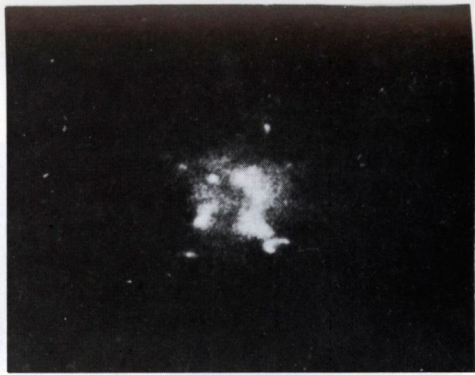
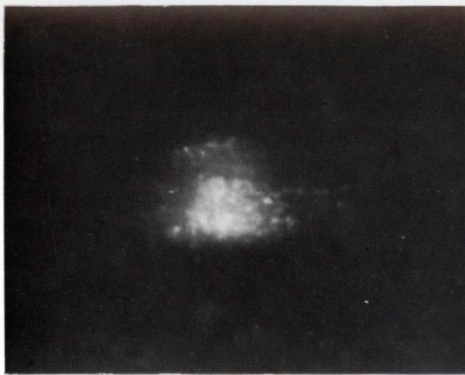
Rys. 8. Zdjęcia Weissenberga kryształu diamentu syntetycznego kry-
stalizowanego z katalizatorem kobaltowym. Warunki zdjęcia
analogiczne do opisanych dla rys. 7.

400 β 113 β



222 α

Rys. 9. Zdjęcie Weissenberga kryształu diamentu syntetycznego krystalizowanego z katalizatorem kobaltowym. Warunki zdjęcia analogiczne do opisanych dla rys. 7. Widoczne refleksy od metastabilnego węgla kobaltu strzałki.



Rys. 12. Topografia kryształu diamentu syntetycznego w refleksie 200 otrzymana metodą Schulza oraz odpowiadająca mu topografia kryształu otrzymana za pomocą rentgenowskiej mikroskopii cieniowej. a) - kryształ z dużą liczbą wydzieliń CoC_x . Topografia wykonana przy 16 kV, 200 mA i czasie 70 godzin; b) - kryształ z małą liczbą wydzieliń CoC_x . Topografia wykonana przy 13 kV, 120 mA i czasie 50 godzin.^x

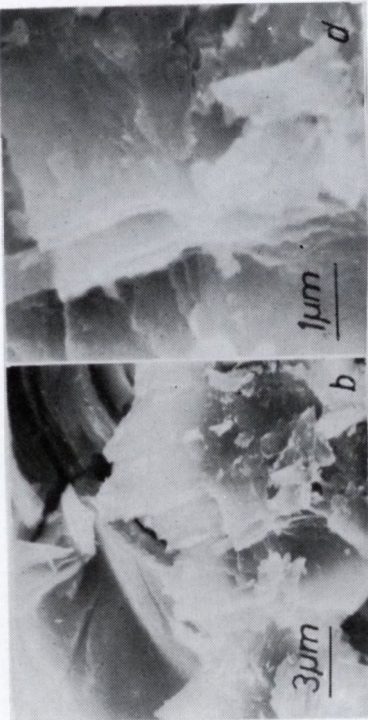
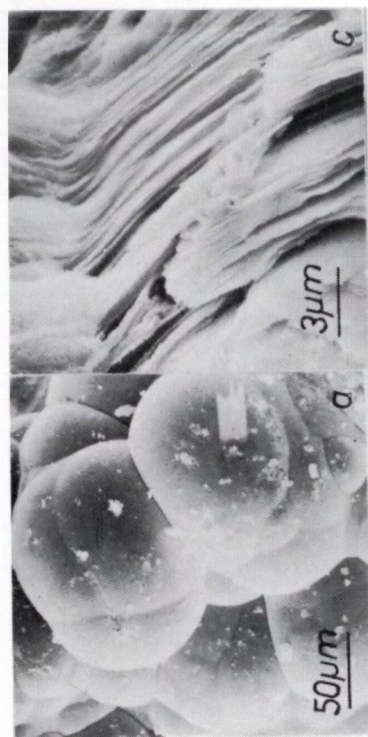


5μm

2μm

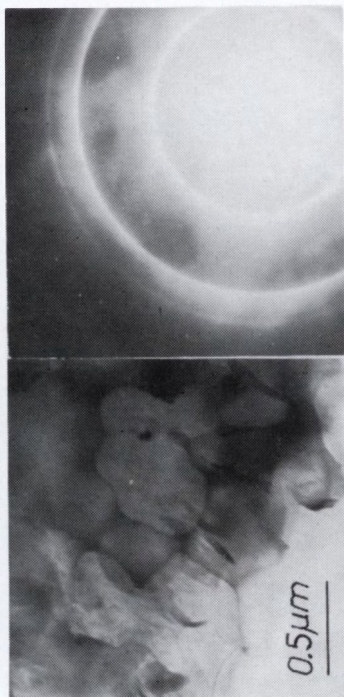
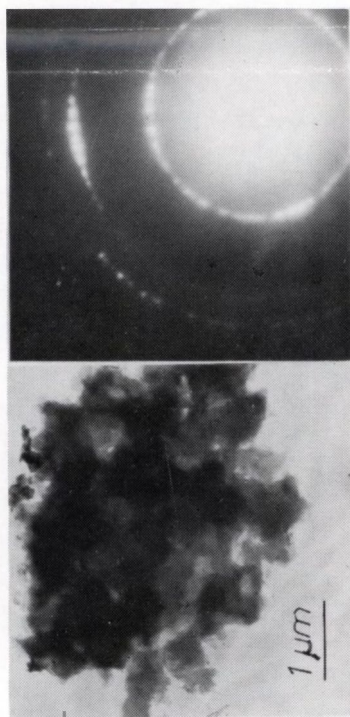
2μm

Rys. 15. Kryształy cBN na powierzchni przełomu. Obrazy otrzymane za pomocą elektronów wtórnych w skaningowym mikroskopie elektronowym. <http://rcin.org.pl>



Rys. 19. BN-C przed i po przemianie fazowej a, c-hex BN, b, d-cBN. Obrazy elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy.

<http://rcin.org.pl>



Rys. 20. Obrazy cBN-C uzyskane na mikroskopie elektronowym transmisyjnym i odpowiadające im obrazy dyfrakcyjne.

