

## O defektach sieci przestrzennej kryształów badanych metodami rentgenowskimi

### 1. KINEMATYCZNA TEORIA DYFRAKCJI

Badania rentgenowskie defektów sieci przestrzennej kryształów opierają się na dwóch różnych w sformułowaniu fizycznym teoriach dyfrakcji. Teorii kinematycznej, będącej uproszczonym podejściem, która pomija oddziaływanie wiązek ugiętych i teorii dynamicznej, która jest bardziej wyrafinowanym ujęciem dyfrakcji. Teoria kinematyczna odniosła wielkie sukcesy w analizie strukturalnej kryształów i w badaniach defektów o dużym stopniu zagęszczenia. Natomiast teoria dynamiczna z pełnym powodzeniem znalazła zastosowanie w opisie defektów w kryształach prawie doskonałych. Zakres tego artykułu ogranicza się tylko do zastosowań teorii kinematycznej.

Podstawą tej teorii jest założenie, że dyfrakcję promieni rentgenowskich w kryształach, fazach nieuporządkowanych, a także w cieczech i gazach można opisać za pomocą teorematu o autokorelacji z teorii transformacji Fouriera [1], który w przypadku tego zagadnienia można przedstawić następująco:

Jeżeli funkcja gęstości elektronowej w kryształach  $\rho(\vec{r})$  posiada transformatę Fouriera zwaną amplitudą strukturalną

$$F(\vec{s}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}) dV_r$$

to funkcja autokorelacji

$$Q(\vec{r}) = \int \rho^*(\vec{y}) \rho(\vec{r} + \vec{y}) dV_y$$

posiada transformatę Fouriera  $|F(\vec{s})|^2$

gdzie:  $\vec{r}$  - wektor w przestrzeni realnej,

$\vec{s}$  - wektor w przestrzeni odwrotnej,

$\vec{y}$  - położenie punktu związanego z całkowaniem w przestrzeni realnej.



$F(\vec{s})$  - dla kryształu idealnie periodycznego ma postać

$$F_{hkl} = \sum_i f_i(\vec{s}) \exp\{-2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)\}$$

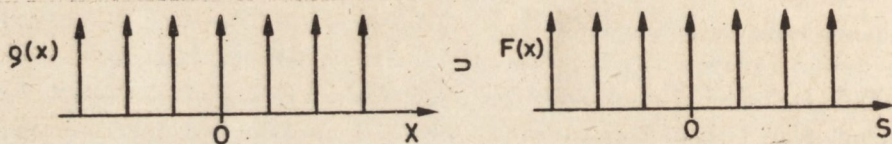
gdzie sumowanie przebiega w odniesieniu do atomów w komórce elementarnej zajmujących położenia  $x, y, z$ .

Experymentalna funkcja intensywności opisująca rozkład natężeń w przeszerzeni sieci odwrotnej  $I(\vec{s})$  jest proporcjonalna do  $|F(\vec{s})|^2$

$$I(s) = a |F(s)|^2$$

gdzie  $a$  jest złożoną funkcją uwzględniającą wiele czynników istotnych w procesie dyfrakcji.

Jeżeli atomy przedstawimy jako punktowe centra rozpraszające rozłożone w idealnie periodycznej sieci to obraz dyfrakcyjny zgodnie z transformacją Fouriera ma charakter przedstawiony na rys. 1.



Rys. 1. Sieć jednowymiarowa z punktowymi centrami rozpraszającymi i jej obraz dyfrakcyjny

W ten sposób jest przedstawione powiązanie między rozkładem atomów w przestrzeni realnej a rozkładem natężeń promieniowania rozproszonego w przestrzeni sieci odwrotnej.

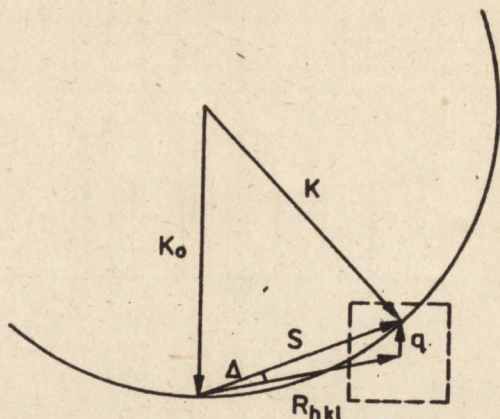
Jako przykład zastosowania teorii kinematycznej rozpatrzmy w skrócie zagadnienie sinusoidalnego zaburzenia sieci spowodowanego przejściem podłużnej fali akustycznej, która przesuwa atomy z położenia równowagowych. Zagadnienie to jest związane z drganiami cieplnymi atomów w kryształach. W przypadku jednowymiarowym zagadnienie to zostało dokładnie opracowane przez Kellera [2].

Posłużymy się tutaj teorematem o podobieństwie, który mówi, że jeżeli funkcja  $f(x)$  ma transformację Fouriera  $F(u)$ , to funkcja  $f(x) \cos \omega x$  ma transformację  $\frac{1}{2}F(u - \frac{\omega}{2\pi}) + \frac{1}{2}F(u + \frac{\omega}{2\pi})$ . Efektem sinusoidalnej modulacji funkcji gęstości elektronowej w przypadku trójwymiarowym jest pojawienie się refleksów satelitów związanych z pikami Bragga. Ich położenie w przestrzeni odwrotnej jest związane z kierunkami i długościami wektorów falowych. Zbiór satelitów odpowiadających falam akustycznym wynikającym z teorii sieciowej Bornavon Kármána tworzy tzw. sieć Gibbsa w przestrzeni fazowej. Ten zbiór odnosi się do pierwszej strefy Brillouina (rys. 2).

Warunek dyfrakcji dla kształtu odchylonego od położenia Bragga jest spełniony przez wszystkie  $\vec{q}$ , które z węzła sieci odwrotnej dosięgają powierzchni sfery Ewalda.



Rys. 2. Konstrukcja Ewalda przedstawiająca warunek dyfrakcji dla fali sprężystej o wektorze falowym  $q \cdot K_0$ , wektor fali padającej,  $K$  wektor fali ugiętej,  $S$  wektor w przestrzeni odwrotnej,  $R_{hkl}$  wektor sieci odwrotnej,  $\Delta$  - kąt, o który kryształ jest odchylony od położenia Bragga



## 2. ROZPRASZANIE DYFUZYJNE

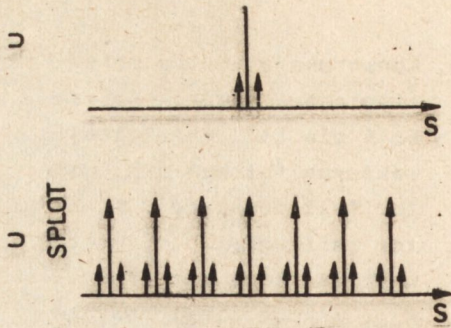
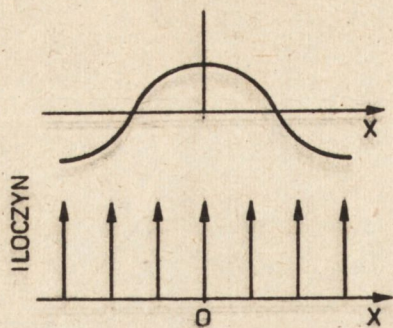
Kryształ o doskonale periodycznym rozkładzie atomów w sieci przestrzennej powinien rozpraszać w ten sposób, aby promieniowanie ugięte było skupione tylko w węzłach sieci odwrotnej, czyli w tzw. pikach Bragga (rys. 1). Jednak zdjęcia rentgenowskie najdoskonalszych kryształów jakie udało się uzyskać w laboratorium, czyli kryształów krzemu, wykazują łatwo zauważalne rozpraszanie poza pikami Bragga, natomiast jednorodność wiązek spełniających warunek Bragga jest wysoka i nie obserwuje się kontrastów na topografiach rentgenowskich. To rozpraszanie poza węzłami sieci odwrotnej jest nazywane rozpraszaniem dyfuzyjnym i jest związane z zaburzeniami periodyczności rozkładu atomów. W kryształach krzemu zaburzenia te są stosunkowo małe w porównaniu z innymi kryształami. Występują jednak określone przyczyny, z powodu których nie możemy otrzymać kryształów o jeszcze niższym poziomie defektów.

Tak więc realny kryształ w oddziaływaniu z promieniowaniem rentgenowskim wykazuje zaburzenia obrazu dyfrakcyjnego przez pojawienie się tła i zmianę natężeń pików Bragga. Poziom tła i osłabienie pików są wielkościami komplementarnymi i są związane zasadą zachowania intensywności (teoremat Parsevala).

Przyczyną tego stanu rzeczy w rzeczywistym kryształcie jest to, że mamy do czynienia z drganiami cieplnymi atomów i z defektami statycznymi sieci przestrzennej. Efekt drgań cieplnych jest przedstawiony schematycznie na rys. 2, natomiast atom międzywęzłowy jest przykładem defektu statycznego (rys. 4).

Jeżeli jako uproszczenie opisać atom międzywęzłowy za pomocą funkcji delta Diraca, która ma jako transformatę Fouriera funkcję stałą, to w obrazie dyfrakcyjnym pojawi się tło. W rzeczywistości, w przypadku trójwymiarowym, tło to podlega modulacjom, z których można obliczyć szczególne położenie atomu międzywęzłowego w komórce elementarnej.





Rys. 3. Efekt dyfrakcyjny sinusoidalnego zaburzenia sieci



Rys. 4. Atom międzywęzłowy powoduje pojawienie się  $\lambda$  i zmienione wysokości pików

Na tej drodze dyfuzyjne rozpraszanie promieni rentgenowskich jest jedną z metod badania defektów sieci przestrzennej kryształów, tak statycznych, jak i dynamicznych. Niestety nie jest to metoda bezpośrednia, jak wynika to z teorematu o autokorelacji, gdyż znaki i fazy amplitud w wyrażeniu  $|F(s)|^2$  są zgubione. Badanie polega najczęściej na obraniu modelu  $Q(\vec{r})$ , obliczeniu  $|F(s)|^2$  i porównaniu ze zmierzoną funkcją intensywności. Nie mamy jednak pewności, że otrzymaliśmy rozwiązanie jednoznaczne.

Rozpraszanie dyfuzyjne jest efektem słabym. Jest to dużą przeszkodą w badaniach doświadczalnych, gdyż wymaga stosowania silnych źródeł promieniowania monochromatycznego.

### 3. EFEKTY DYFRAKCYJNE DRGAŃ CIEPLNYCH ATOMÓW

Kryształy, które zawierają niewiele defektów statycznych łatwiej poddają się badaniu efektów drgań cieplnych atomów zaburzających periodyczność sieci. Drgania te powodują osłabienie pików Bragga, które na ogół nie jest zgodne z wykładniczą funkcją Debye'a - Wallera, ciągłe  $\lambda$ , o którym decydują fonony optyczne oraz rozpraszanie w pobliżu pików Bragga, za które są odpowiedzialne oddziaływania dalekozasięgowe, w tym przypadku fonony akustyczne.



Badania eksperymentalne tego ostatniego rodzaju rozpraszania dla kryształów  $KCl$ ,  $V_3Si$ ,  $Si$  i  $Ge$  pokazały istnienie określonych warunków geometrycznych w przestrzeni sieci odwrotnej, które to rozpraszanie spełnia [3]. Możemy powiedzieć, że występują tu określone reguły wyboru, które w przeciwstawieniu do warunku przedstawionego na rys. 3 zawężają bardzo zbiór dozwolonych  $\vec{q}$ . Ogólna reguła wymaga, aby wektor falowy wiązki padającej, wektor wiązki ugiętej dla kryształu odchylonego od położenia Bragga, wektor sieci odwrotnej  $\vec{R}_{hkl}$  oraz wektor falowy fali akustycznej były współpłaszczyznowe. Dwie inne reguły określają szczególne położenie refleksów termicznych względem refleksu Bragga dla kątów ugięcia mniejszych lub większych od  $45^\circ$  [3]. Refleksy termiczne mają mały zakres kątowy, co nie wynika z warunków określonych na rys. 3.

Takie zachowanie się rozpraszania cieplnego nie wynika z teorii kinematycznej. Teoria dynamiczna także nie przewiduje efektów tego rodzaju.

Przeprowadzone eksperymenty skłaniają do wniosku, że nie mamy adekwatnego opisu drgań cieplnych atomów w kryształach. Gdy wnikiemy w to, w jaki sposób drgania cieplne atomów są włączone do teorii dyfrakcji, stanie się jasne, że obie teorie będące jedynie uproszczonym opisem zjawisk dyfrakcji nie są w stanie wyjaśnić opisanych powyżej obserwacji. Teoria kinematyczna wprowadza drgania cieplne jako dodatkowy efekt, traktując go jako dyfrakcję na modulacjach gęstości elektronowej, który jest dodawany do efektów dyfrakcyjnych na nieruchomych atomach. Ujęcie to pomija fakt, że w akcie rozpraszania nastąpiło przekazanie energii foton-fonon, a więc miało tu miejsce rozpraszanie niesprężyste. Przesunięcie Dopplera w tym przypadku wykryto za pomocą spektroskopii Mössbauera [4]. Włączenie rozpraszania niesprężystego do opisu dyfrakcji pozwoli zapewne na lepszy opis oddziaływania foton-fonon w kryształach. Taki opis wymagałby zastosowania elektrodynamiki kwantowej. Niestety teoria kwantowa dyfrakcji biorąca te zjawiska pod uwagę nie została dotychczas sformułowana.

Obserwację, że położenia refleksów związane z rozpraszaniem termicznym podlegają określonym regułom geometrycznym i to, że refleksy termiczne są na ogół ostre należy traktować jako ułatwienie w oddzieleniu w obrazie dyfrakcyjnym efektów defektów statycznych od dynamicznych.

Można wyciągnąć jeszcze jeden wniosek związany z termicznym rozpraszaniem dyfuzyjnym. Sukcesy krystalografii rentgenowskiej skłaniały niektórych krystalografów do formułowania scholastycznych uogólnień, jak to, że sama analiza fourierowska, bez dodatkowych teorii fizycznych, wystarcza do pełnego sformułowania teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich przez różne stany materii. Taki pogląd przedstawili Hosemann i Bagchi [5]. Okazuje się jednak, że analiza fourierowska modulacji funkcji gęstości elektronowej nie jest w stanie wyjaśnić pochodzenia osobliwości rozpraszania dyfuzyjnego. Aby opisać to zjawisko należy odstąpić od przedstawionego powyżej postulatu i starać się podać jego opis zgodny z fizyką procesu.



#### 4. OPIS DEFECTÓW STATYCZNYCH

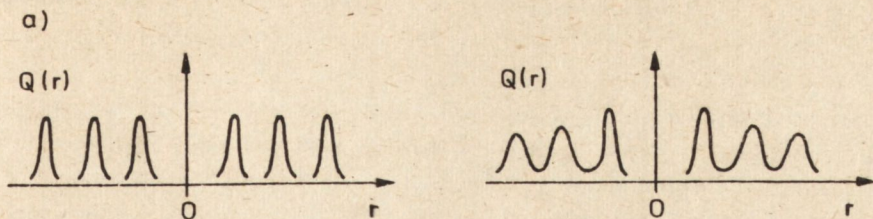
W praktyce teoria kinematyczna w jej obecnym sformułowaniu wydaje się wystarczająca do badania defektów statycznych. Ścisłe podporządkowanie się jej wymaganiom stawia i tak duże wymagania przy przeprowadzaniu eksperymentów. Pierwszy warunek to zebranie informacji z jak największej objętości przestrzeni sieci odwrotnej. Drugim warunkiem jest wyrażenie zmierzanej funkcji intensywności w jednostkach absolutnych rozpraszania. Pomiary funkcji intensywności poza pikami Bragga powinny obejmować szczegółowy przebieg tej funkcji w otoczeniu pików centralnego (tzw. rozpraszanie pod małymi kątami), w otoczeniu węzłów sieci odwrotnej oraz w przestrzeniach między węzłami. Postulat ten jest trudny w praktyce do spełnienia i dlatego jest rzadko realizowany.

Obok tradycyjnego podziału defektów, który dzieli je na punktowe, liniowe, płaszczyznowe i objętościowe, możemy potraktować jako nadrzędny defekt wysunięcia atomów z położeń równowagi w idealnie periodycznej sieci. Rozkład wysunięć atomów będzie opisany przez funkcję autokorelacji, która przez transformację Fouriera jest związana z rozkładem intensywności rozproszonych promieni rentgenowskich. Uśrednienie rozkładu wysunięć atomów będzie odnosić się do objętości kryształu objętego wiązką promieniowania, gdyż w procesie dyfrakcji mamy do czynienia z całkowaniem przyczynków od poszczególnych centrów rozpraszających. Funkcja rozkładu będzie na ogół anizotropowa w przestrzeni. Wynika to z oddziaływań dalekozasięgowych i w konsekwencji prowadzi do zmian potencjałów atomowych. O tych zaburzonych potencjałach niewiele obecnie wiemy.

Mówiąc o wysunięciach atomów z węzłów sieci należy pamiętać, że położenie równowagowe nie musi pokrywać się z położeniem średnim, będącym wynikiem złożenia drgań cieplnych atomów. Asferyczny rozkład chmury elektronowej wokół jądra jest powodowany przez anharmonizm drgań cieplnych atomów, a z drugiej strony jest wynikiem wiązań chemicznych. W przypadku kryształów o strukturze diamentu, w których wiązania mają charakter walen-cyjny, asferyczny rozkład funkcji gęstości elektronowej jest złożeniem obu przyczynków i znajduje odbicie w dyfrakcji rentgenowskiej przez pojawienie się refleksów zabronionych.

Z dyfrakcyjnego punktu widzenia rozróżniamy dwa rodzaje zaburzeń będących konsekwencją oddziaływań w kryształach. Pierwszy rodzaj zaburzeń (niedoskonałości) ma zachowane dalekie uporządkowanie w przeciwieństwie do drugiego rodzaju, w którym występuje tylko bliskie uporządkowanie. To rozróżnianie wyraża się w przebiegu funkcji autokorelacji, które jest przedstawione na rys. 5.





Rys. 5. Funkcja autokorelacji  
dla przypadku zaburzeń  
I a i II b

Podstawą do wprowadzenia tego rozróżnienia są obserwowane w obrazach dyfrakcyjnych różnych kryształów także ich cechy, jak szerokość pików Bragga i osłabienie natężeń pików Bragga w funkcji kąta ugięcia.

Wysunięcia atomów z węzłów sieci są powodowane przez drgania cieplne i różnego rodzaju defekty statyczne, jak defekty punktowe, dyslokacje, błędy ułożenia i inne błędy wzrostu, a także w przypadku kryształów roztworów stałych przez podstawienie atomów w węzłach i międzywęzłach. Roztwory stałe są przedmiotem dalszych rozważań.

## 5. ROZTWORY STAŁE PODSTAWIENIOWE

Gdy atomy różnych rozmiarów obsadzają symetrycznie równoważne węzły sieci przestrzennej kryształu w sposób statystyczny, lokowanie się atomów wokół węzłów sieci średniej może zachodzić na wiele sposobów. Rozpatrzmy krańcowe przypadki: atomy zachowują się jak twarde kule i zajmują położenia poza węzłami sieci średniej (rozkład atomów będzie charakteryzował się dwoma maksimumami), i drugi - atomy ulegają deformacji i zajmują położenia dokładnie w węzłach sieci średniej (rozkład z jednym maksimumem). Różne zachowanie atomów w konkretnych przypadkach ma związek z odstępstwami od prawa Vegarda, czyli od liniowej zależności stałej sieci od składu. Dalszą konsekwencją zmian strukturalnych są zmiany struktury energetycznej kryształów roztworów stałych (stopów) ze składem. Te zmiany są w szczególności badane w przypadkach metali i związków półprzewodnikowych. Analiza fourierowska obrazu dyfrakcyjnego jest głównym źródłem informacji o położeniach atomów, a także o ich rozkładzie wokół węzłów sieci.

### 5.1. Roztwory stałe A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

Rozpatrzmy przykład kryształów pseudobinarych roztworów stałych  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ , dla których jest spełnione prawo Vegarda.

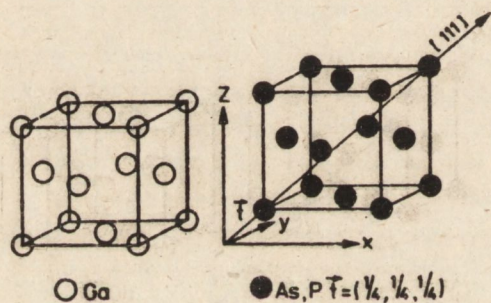
Kryształy te mają strukturę typu sfalerytu. Izomorficzne zastąpienia P i As mają miejsce w jednej podsieci regularnej, ściennie centrowanej.



Druga podsieć jest obsadzona przez atomy galu. Różnica promieni atomowych P i As wynosi 4% i wyraża się w odległości międzyatomowej Ga-P i Ga-As wartością  $0,09 \text{ \AA}$ .

Z przeprowadzonej analizy fourierowskiej - szerokości pików (refleksów) Bragga, osłabienia natężenia pików w funkcji kąta ugięcia i zależności kątowej rozpraszania monotonicznego (rozpraszanie Lauego) wyrażonego w jednostkach absolutnych - wynika, że atomy P i As obsadzają węzły sieci średniej z rozrzutem mniejszym od  $0,002 \text{ \AA}$  [6]. Tak więc w przypadku  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  atomy P i As ulegają deformacji. Sytuacja ta odpowiada kryształowi wirtualnemu, w którym odległości międzyatomowe są liniową kombinacją odległości międzyatomowych w pierwotnych składnikach, czyli w GaAs i GaP. Podobnie konstruuje się funkcje falowe elektronów walencyjnych i potencjały atomowe.

Powyższy rezultat odnosi się do kryształów, których krystalizacja z roztworu przebiegała z małą prędkością wzrostu. Kryształy krystalizowane z większą prędkością wzrostu wykazywały zaburzenia II rodzaju i miało miejsce pojawienie się gradientu stałej sieci w kierunku [111]. Wygrzewanie kryształów w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  w czasie 100 godzin prowadziło do zniknięcia tych efektów i powrotu do formy równowagowej [7].



Rys. 6. Podsieci regularne ściennie centrowane obsadzone przez atomy galu i statystycznie przez atomy As i P

### 5.2. Fazy krystaliczne $A^{\text{III}}B^{\text{V}}C^{\text{IV}}$

Pozostańmy przy strukturze sfalerytu (rys. 6) i rozpatrzmy fazy krystaliczne złożone z 3 pierwiastków 3, 4 i 5 grupy układu periodycznego. Przedmiotem badań były dwa układy pierwiastków B-C-N i Ga-Si-P. W obu przypadkach otrzymano fazy krystaliczne roztworów stałych o wzorach  $(\text{BN})_x(\text{C}_2)_{1-x}$  oraz  $(\text{GaP})_x(\text{Si}_2)_{1-x}$ , gdzie  $0 < x < 1$ . Fazy te występują dla całego zakresu  $x$ . Trzy rodzaje atomów mogłyby być rozłożone statystycznie w obu podsieciach, ale wynik badań rentgenowskich wskazuje, że w tych fazach ma miejsce korelacja w położeniach atomów. Atomy boru obsadzają jedną podsieć, atomy azotu drugą, zaś atomy węgla występują w jednakowym



stosunku w obu podsieciach [8]. Podobna sytuacja ma miejsce w roztworach stałych GaP-Si. Korelację obsadzeń atomów możemy wyrazić przez zastępowanie par atomów  $A^{III} - B^V$  przez  $C^{IV} - C^{IV}$ . Jest to zrozumiałe z powodu częściowo jonowego charakteru wiązań B-N i Ga-P.

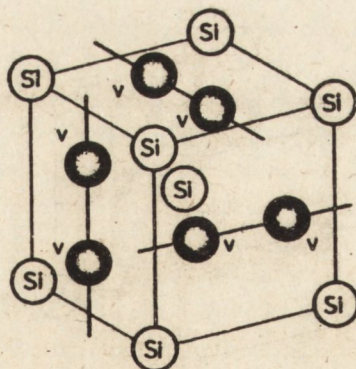
Wnioski o stanie uporządkowania zostały wyprowadzone na podstawie pomiarów natężeń refleksów z grupy  $h + k + l = 2n$  ( $n$  - nieparzyste) i stałych sieci.

Obok faz o strukturze typu sfalerytu otrzymano fazy heksagonalnego  $(BN)_x(C_2)_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$  [9]. Właściwości elektryczne tych faz zmieniają się w bardzo szerokim zakresie, gdyż grafit jest półmetalem a heksagonalny BN izolatorem o przerwie energetycznej 4,2 eV. W wyniku przemiany fazowej przy ciśnieniu 14 GPa i temperaturze 3000°C hex BN-C przechodzi w opisaną powyżej strukturę regularną o sieci typu sfalerytu.

Nieuporządkowanie wysunięć atomów z węzłów sieci nie odgrywa dużej roli w tych fazach, gdyż różnice odległości międzyatomowych składników są niewielkie i wynoszą: dla hex BN-C - 1,6%, dla regularnego BN-C - 1,3% i dla GaP-Si - 0,37%.

## 6. STRUKTURALNA NIESTABILNOŚĆ $V_3Si$

Rozważaliśmy fazy krystaliczne stabilne w bardzo szerokim zakresie składów. Przedstawimy teraz przykład przeciwny - związek międzymetaliczny  $V_3Si$ , który jest stabilny w bardzo wąskim zakresie składów. Zagadnienie to wiąże się z podatnością na tworzenie defektów w innych fazach  $A_3B$  o strukturze typu A15, z których duża grupa ma właściwości nadprzewodzące. Podatność wyraża się łatwością tworzenia defektów (np. radiacyjnych, zastępowania atomów) i dlatego jest określana terminem niestabilności strukturalnej tych związków. Każdy ze związków międzymetalicznych o tej strukturze trzeba jednak charakteryzować z osobna. Opiszemy tutaj na czym polega podatność na tworzenie defektów w  $V_3Si$ , który był pierwszym znalezionym



Rys. 7. Komórka elementarna  $V_3Si$



nadprzewodnikiem o wysokiej temperaturze przejścia (17 K).  $V_3Si$  topi się kongruentnie ( $2000^{\circ}C$ ) i posiada poniżej  $1500^{\circ}C$  wąski przedział homogeniczności.

Struktura  $V_3Si$  składa się z 3 ortogonalnych łańcuchów atomów wanadu i atomów krzemu w wierzchołkach i środku komórki sześcienniej (rys. 7).

Niestabilność strukturalna  $V_3Si$ , przy składzie dokładnie równym stechiometrycznemu, wyraża się w trudności otrzymania tylko fazy A15 bez jednoczesnego występowania wydzieleni wanadu i  $V_5Si_3$ . Wydzielenia wanadu występują przy składach uboższych w krzem, niż skład stechiometryczny, a  $V_5Si_3$  - przy składach bogatszych.

Faza  $V_5Si_3$  wydziela się dlatego, że układ łańcuchów jest układem stabilnym i nie jest możliwe podstawienie atomów krzemu na miejsce atomów wanadu. Natomiast są możliwe podstawienia wanadu w położeniach krzemu. Powodują one wzrost stałej sieci. Pewna część atomów wanadu tworzy wydzielenia submikroskopowej wielkości. Wydzielenia rzędu  $100 \text{ \AA}$  ujawniają się w rozpraszaniu dyfuzyjnym promieni rentgenowskich, natomiast zastępowanie atomów jest związane z pojawianiem się refleksów zabronionych 100, 300. Topografie rentgenowskie wskazują, że obszary, w których występuje zastępowanie tworzą w niektórych przypadkach makrodomeny o polach większych niż  $1 \text{ mm}^2$ .

Przedstawione zachowanie się układu fazowego w pobliżu składu stechiometrycznego  $V_3Si$  jest przeszkodą w otrzymaniu doskonałych monokryształów. Zdefektowanie kryształów jest powodem zahamowania przejścia przez przemianę martenzytyczną w temperaturze 21 K.

## 7. ROZTWORY STAŁE MIĘDZYWĘZŁOWE

Struktura atomowa najczęściej spotykanych roztworów stałych międzywęzłowych jest związana ze strukturą metalu, w sieci którego są umieszczone międzywęzłowo małe atomy metaloidu (H, B, C, N). Tak zbudowane fazy są nazywane fazami międzywęzłowymi (interstitial compounds). Fazy te, których struktury są strukturami defektowymi mają interesujące własności stwarzające możliwości zastosowań. Na przykład  $HfC_x$ ,  $x < 1$  ma temperaturę topnienia  $4100^{\circ}C$ , wyższą od grafitu (Hf topi się w  $2230^{\circ}C$ ),  $NbN_x$  i  $NbC_x$  są nadprzewodnikami o wysokiej temperaturze krytycznej,  $NbC_x$ ,  $LaB_6$ ,  $ZrB_2$  są efektywnymi termoemiterami elektronowymi. Własności fizyczne tych związków zależą silnie od odstępstw od stechiometrii. Umieszczenie atomu międzywęzłowego powoduje deformacje sieci macierzystej i prowadzi do zaburzeń sieci I rodzaju.

Struktura elektronowa tych faz nie została jeszcze należycie zbadana. Wiązanie chemiczne w tych fazach jest mieszaniną wiązania metalicznego d-d, wiązania walencyjnego d-p i do pewnego stopnia wiązania jonowego. Przyczynku wiązania jonowego nie udało się jeszcze sprecyzować.



## 7.1. Diamenty syntetyczne

Interesująca sytuacja występuje w diamentach syntetycznych. Z badań rentgenowskich wynika, że kryształy diamentów syntetycznych zawierają wydzielenia metastabilnych węglików metalu rozpuszczalnika. Diamenty krystalizują z roztworu węgla w określonych metalach np. Co, Ni. Węgliki tych metali to fazy  $\text{CoC}_x$ ,  $x = \frac{1}{2}$  lub  $\text{NiC}_x$ ,  $x \approx \frac{1}{4}$ , w których atomy węgla są położone międzywęzłowo, czyli tworzą defektowe struktury typu NaCl. Atomy węgla w bardzo niewielkim stopniu zwiększają stałe sieci metali (np. 0,4% dla  $\text{NiC}_x$ ). Zachodzi też strukturalne podobieństwo tych faz ze strukturą diamentu, a także ma miejsce duża zgodność stałych sieci. Różnice stałych sieci  $\text{NiC}_x$  i diamentu wynoszą około 0,8%, a  $\text{CoC}_x$  i diamentu zawierają się w przedziale od pełnej zgodności do 1,2%. Duża część wydzieleni ma orientację zgodną z matrycą.

Tak więc w lukach oktaedrycznych sieci regularnej ściennie centrowanej metalu znajdują się atomy węgla; postawmy pytanie, czy może w lukach oktaedrycznych sieci diamentu  $(\frac{1}{2}00)$ ,  $(0\frac{1}{2}0)$ ,  $(00\frac{1}{2})$ ,  $(\frac{111}{222})$  znajdują się atomy metalu? Potwierdzenie dla tego przypuszczenia można znaleźć w występowaniu refleksów zabronionych przez grupę przestrzenną diamentu 200 i 600.

Porównanie topografii Schulza refleksu 200, która pokazuje zmiany natężeń wiązek z różnych części kryształu i absorpcyjnej topografii cieniowej, która pokazuje położenie wydzieleni było podstawą do wyciągnięcia wniosku o atomach międzywęzłowych w diamencie. Luki oktaedryczne są obsadzone w niewielkim stopniu na poziomie 0,1% atomowego, czyli jeden atom metalu przypada średnio na 125 komórek elementarnych diamentu. Średnia odległość między atomami kobaltu wynosi w tej sytuacji 11 Å.

Ujawnione defekty sieci przestrzennej diamentów syntetycznych - wydzielenia metastabilnych węglików i atomy międzywęzłowe - są związane z mechanizmem wzrostu tych kryształów w warunkach wysokich ciśnień i temperatur. Hipoteza stawiana w tym przypadku orzeka, że atomy określonej grupy metali biorą aktywny udział w budowie sieci przestrzennej kryształu. Należy jednak zauważyć, że nie jest to zwykły przypadek krystalizacji z roztworu, w której atomy rozpuszczalnika nie biorą udziału w procesie. Udział atomów metalu powoduje obniżenie bariery energetycznej koniecznej do pokonania w procesie wzrostu [10].

## 7.2. Roztwory międzywęzłowe typu ZnS-NaCl

Obecność atomów międzywęzłowych w diamencie syntetycznym nie jest przypadkiem odosobnionym w strukturach diamentopodobnych. Podobne zjawisko ma miejsce w kryształach  $\beta$ -SiC, które mają strukturę typu sfalerytu. Kryształy te otrzymane przez Świdzkiego [11] powstawały podczas krystalizacji z fazy gazowej w przypadku, gdy kryształy  $\alpha$ -SiC (polityp 6H) były



wygrzewane na podłożach z Ta lub Ti. Otrzymane tą drogą kryształy  $\beta$  SiC zawierają Ta lub Ti w ilości do kilku procent atomowych. Struktura tych kryształów stanowi złożenie przenikających się sieci typu ZnS ( $\beta$  SiC) i typu NaCl (TaC lub TiC). To przenikanie się sieci wynika z faktu, że obie one są złożone z dwóch podsieci regularnych. Różnią się tylko wektorem rozsunięcia tych podsieci, który w pierwszym przypadku jest opisany przez  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , a w drugim przez  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ .

Atomy metalu (Ta, Ti) zajmują położenia w lukach oktaedrycznych struktury typu ZnS i mają wpływ na wzrost stabilności termodynamicznej tej struktury. Czyste kryształy  $\beta$  SiC nie są trwałe powyżej 2200°C, zaś kryształy z atomami metalu w międzywęzłach są trwałe w 2600°C.

## 8. WNIOSKI

W powyższych przykładach staraliśmy się przedstawić opis stanu zdefektowania kryształów, a w pewnych przypadkach określić, na czym polega uporzędkowanie położenia atomów.

Wnioski ogólne z przeprowadzonych badań rentgenowskich defektów sieci przestrzennej można sformułować jako przeświadczenia o:

- potrzebie opracowania kwantowej teorii dyfrakcji opartej o elektrodynamikę kwantową, która byłaby opisem zawierającym explicite oddziaływanie foton-fonon,
- potrzebie pomiarów funkcji intensywności rozproszonych promieni rentgenowskich w jednostkach absolutnych rozpraszania; pomiary tego rodzaju uwzględniające tło i piki Bragga pozwoliłyby na jednoznaczny opis dyfrakcji w kryształach roztworów stałych,
- potrzebie bezpośredniego powiązania badań defektów z badaniami mechanizmów krystalizacji.

Ze szczegółowych badań można wyprowadzić następujące wnioski:

- W kryształach roztworów stałych  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  atomy P i As zajmują położenia w pozycjach sieci średniej (kryształ wirtualny) z bardzo małym rozrzutem.
- Zastępowanie par atomów  $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{V}}$  przez  $\text{C}^{\text{IV}}\text{-C}^{\text{IV}}$  w fazach krystalicznych  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{IV}}$  ma miejsce w heksagonalnym BN-C, regularnym BN-C i GaP-Si.
- W nadprzewodnikowym związku międzymetalicznym  $\text{V}_3\text{Si}$ , który ma bardzo wąski zakres homogeniczności niestabilność tej fazy objawia się tworzeniem wydzielen  $\text{V}$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$  i podstawianiem atomów Si przez V.
- Defektowe fazy międzywęzłowe: diamenty syntetyczne,  $\beta$  SiC-TaC i  $\beta$  SiC-TiC powstają w wyniku specjalnych warunków krystalizacji.

(Tekst wygłoszony 11.11.1983 r. na zebraniu sekcji "Rzeczywista struktura a własności materiałów" Komitetu Nauk o Materiałach PAN)



#### LITERATURA

1. Bracewell R.: The Fourier Transform and Its Applications, Mc. Graw-Hill, New York, 1965
2. Keller W.: Acta Cryst. A28 (1972), 328
3. Badzian A.: Phys. Stat. Sol. a) 74 (1982), 637
4. Butt N. M., O'Connor D. A.: Proc. Phys. Sec. 90 (1967), 247
5. Hosemann R., Bagchi S. N.: Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland, Amsterdam, 1962.
6. Badzian A.: Dyfrakcja promieni x w półprzewodnikowych kryształach roztworów stałych, Prace ITE, Nr 37, 1969
7. Badzian A., Wiśniewska K., Widał B., Krukowska-Fulde B., Niemyski T.: Journal of Crystal Growth, 5 (1969), 222
8. Badzian A.: Mat Res. Bull, 16 (1981), 1385-1393
9. Badzian A., Niemyski T., Appenheimer S., Olkuśnik E.: Proceedings of the Third International Conference on CVD, ed. F. A. Glaski, Salt Lake City, Utah, 1972
10. Badzian A., Kłóckocki A.: Journal of Crystal Growth, 52 (1981), 843-847
11. Świderski I.: Journal of Crystal Growth, 16 (1972), 1