

KOMITET REDAKCYJNY

J. DRESZER, A. GÓRSKI (sekretarz), K. GRABOWSKI,
Z. GRZEJSZCZAK, J. LENKOWSKI,
S. OKONIEWSKI, J. OSIOWSKI, B. PASZKOWSKI,
S. PASZKOWSKI, S. ŚLAWIŃSKI (przewodniczący),
M. SUSKI, A. WIERZBICKI, T. ZAGAJEWSKI, Z. ŻYSZKOWSKI

OD KOMITETU REDAKCYJNEGO

Niniejsza seria „Wykłady Akademickie. Elektronika”, będąca kontynuacją serii „Podręczniki Akademickie. Elektronika” i opracowana przy ścisłej współpracy profesorów z politechniki Gdańskiej, Warszawskiej i Wrocławskiej, jest dostosowana do potrzeb wydziałów elektroniki tych politechnik.

Książki tej serii obejmują wykłady prowadzone na wyższych latach studiów w ramach poszczególnych specjalności.

Komitety Redakcyjne mają nadzieję, że książki tej serii zaspokoją potrzeby studentów wydziałów elektroniki, a także, że niektóre z nich będą również użyteczne dla studentów innych kierunków oraz dla osób, które ukończyły studia według dawnych programów, w których nie wszystkie obecnie wykładane przedmioty były reprezentowane.

STANISŁAW SZARRAS

Budowa ciała stałego

Biblioteka Instytutu Fizyki



1802010155

WYDAWNICTWA NAUKOWO-TECHNICZNE · WARSZAWA 1974 NT

SPIS TREŚCI

Przedmowa	11
Wstęp	15
Rozdział 1. Podstawy krystalografii	19
1.1. Sieć przestrzenna	19
1.1.1. Prosta sieciowa	19
1.1.2. Płaszczyzna sieciowa	20
1.1.3. Sieć trójwymiarowa	20
1.1.4. Układy krystalograficzne	21
1.1.5. Oznaczenie położenia punktów w sieci	23
1.1.6. Symbole prostych sieciowych	24
1.1.7. Symbole płaszczyzn sieciowych	25
1.1.8. Wskaźnikowanie płaszczyzn i prostych w sieci heksagonalnej	29
1.1.9. Zmiana układu współrzędnych	32
1.1.10. Sieci Bravais'go	35
1.1.11. Odległości międzypłaszczyznowe	38
1.1.12. Pas krystalograficzny	40
1.2. Rzut stereograficzny	40
1.2.1. Zasady sporządzania rzutu	41
1.2.2. Pomiar kątów między biegunami stereograficznymi	45
1.2.3. Rzuty wzorcowe	47
1.3. Symetria makroskopowa kryształów	49
1.3.1. Elementy symetrii makroskopowej	51
1.3.2. Łączenie elementów symetrii	54
1.3.3. Sprzęganie elementów symetrii	55
1.3.4. Wpływ elementów symetrii na kształt komórki sieciowej	56
1.3.5. Klasy krystalograficzne	57
1.4. Symetria mikroskopowa kryształów	65
1.4.1. Działanie translacji na elementy symetrii makroskopowej	66
1.4.2. Płaszczyzny ślizgowe	67
1.4.3. Osie śrubowe	69
1.4.4. Grupy przestrzenne	71
Rozdział 2. Podstawy krystalochemii	75
2.1. Struktura elektronowa atomów swobodnych	75
2.1.1. Podstawowe prawa mechaniki kwantowej	75
2.1.2. Konfiguracje elektronowe	82
2.1.3. Klasyfikacja krystalochemiczna pierwiastków	85
2.2. Wiązania międzyatomowe	88
2.2.1. Wiązanie w cząsteczce wodoru	89

2.2.2. Wiązanie kowalencyjne	89
2.2.3. Wiązanie jonowe	91
2.2.4. Wiązanie metaliczne	95
2.2.5. Wiązania słabe	96
2.3. Wpływ kierunkowości wiązań na konfigurację atomów w ciele stałym	98
2.3.1. Wielościany wiązań i wielościany koordynacyjne	98
2.3.2. Układy atomów o jednakowych wymiarach związanych bezkierunkowo	99
2.3.3. Przestrzenie międzywęzłowe w układach zwartych	102
2.3.4. Główne typy struktur utworzonych przez atomy związane metalicznie	103
2.3.5. Polimorfizm. Izomorfizm	108
2.3.6. Konfiguracje jonów	109
2.4. Rozmiary atomów	110
2.4.1. Rozmiary jonów	110
2.4.2. Rozmiary atomów związanych metalicznie	112
2.4.3. Rozmiary atomów związanych kowalencyjnie	115
2.4.4. Rozmiary atomów związanych siłami van der Waalsa	116
2.5. Klasyfikacja ciał stałych	117
Rozdział 3. Struktura metali	123
3.1. Struktura pierwiastków	123
3.1.1. Metale klasy I	123
3.1.2. Metale klasy II	127
3.2. Struktura stopów	129
3.2.1. Klasyfikacja stopów	129
3.2.2. Roztwory różnowęzłowe	130
3.2.3. Roztwory stałe uporządkowane	133
3.2.4. Roztwory międzywęzłowe	136
3.3. Fazy międzymetaliczne	138
3.3.1. Międzymetaliczne związki walencyjne	139
3.3.2. Międzymetaliczne związki elektronowe	140
Rozdział 4. Struktura półprzewodników	143
4.1. Struktura pierwiastków	143
4.1.1. Pierwiastki grupy IVB	143
4.1.2. Pierwiastki grupy VB	148
4.1.3. Pierwiastki grupy VIB	149
4.2. Struktura półprzewodnikowych związków międzymetalicznych	149
4.2.1. Związki o strukturze typu sfalerytu	150
4.2.2. Związki o strukturze typu fluorytu	156
4.2.3. Węglik krzemu	158
4.3. Struktura siarczków	161
4.3.1. Siarczki o strukturze typu wurreytu	161
4.3.2. Siarczki o strukturze typu nikielinu	163
4.3.3. Siarczki o strukturze typu halitu	164
4.4. Struktura ferrytów	166
4.4.1. Ferryty o strukturze typu spinelu	167
4.4.2. Ferryty o strukturze typu granatu	170
Rozdział 5. Struktura izolatorów	173
5.1. Struktura halogenków	174

5.2. Struktura kryształów ferroelektrycznych	175
5.2.1. Właściwości strukturalne kryształów piezoelektrycznych i ferroelektrycznych	175
5.2.2. Kryształy ferroelektryczne o strukturze podobnej do typu perowskitu	178
5.2.3. Związki złożone o strukturze typu perowskitu	181
5.2.4. Związki ferroelektromagnetyczne	182
5.2.5. Kryształy ferroelektryczne o innych strukturach	182
5.3. Kryształy piezoelektryczne	184
5.3.1. Kwarce	184
5.3.2. Turmalin	188
5.4. Struktura krzemianów	189
5.4.1. Krzemiany wyspowe	190
5.4.2. Krzemiany grupowe	190
5.4.3. Krzemiany łańcuchowe	191
5.4.4. Krzemiany warstwowe	191
5.4.5. Krzemiany przestrzenne	192
5.4.6. Szkla	194
Rozdział 6. Budowa kryształu rzeczywistego	197
6.1. Defekty punktowe	199
6.1.1. Defekty Frenkla i defekty Schottky'ego	201
6.1.2. Związki niestechiometryczne	203
6.1.3. Kryształy domieszkowane	206
6.2. Defekty liniowe	208
6.2.1. Dyslokacje krawędziowe i śrubowe	208
6.2.2. Dyslokacje wielokrotne i częściowe	211
6.2.3. Gęstość dyslokacji	213
6.2.4. Dyslokacje w strukturze typu diamentu	214
6.3. Defekty płaskie	219
6.3.1. Dyslokacje Shockleya	219
6.3.2. Dyslokacje Franka	221
6.3.3. Błędy ułożenia w strukturze typu diamentu	222
6.3.4. Granice ziarn	223
6.3.5. Bliźniaki	226
Rozdział 7. Dyfrakcja promieni rentgenowskich na kryształach	231
7.1. Właściwości promieni rentgenowskich	231
7.1.1. Otrzymywanie promieni rentgenowskich	231
7.1.2. Widmo ciągłe	233
7.1.3. Promieniowanie charakterystyczne	235
7.1.4. Absorpcja	237
7.1.5. Filtrowanie	240
7.2. Podstawy dyfrakcji	242
7.2.1. Rozproszenie spójne i niespójne	242
7.2.2. Warunek dyfrakcji	244
7.2.3. Kierunki wiązek ugiętych	247
7.2.4. Rozproszenie przez elektron	250
7.2.5. Rozproszenie przez atom	251
7.2.6. Rozproszenie przez komórkę elementarną	252
7.2.7. Reguła wygaszania	255

7.3. Metody badań kryształów	257
7.3.1. Metoda Lauego	258
7.3.2. Metoda proszkowa	263
7.3.3. Wskaźnikowanie zdjęć proszkowych	264
7.3.4. Pomiar natężenia linii dyfrakcyjnych	267
7.3.5. Metoda dyfraktometryczna	268
7.3.6. Dokładność wyznaczania stałych sieciowych	270
7.3.7. Identyfikacja substancji krystalicznych	271
Rozdział 8. Orientowanie monokryształów	273
8.1. Metoda fotograficzna	274
8.1.1. Wykonanie rentgenogramu	274
8.1.2. Wykonanie rzutu stereograficznego	275
8.1.3. Pomiar kątów za pomocą siatki Greningera	279
8.1.4. Przykład wskaźnikowania zdjęcia Lauego	282
8.1.5. Ustawianie kryształu w położenie zorientowane	287
8.2. Metoda dyfraktometryczna	289
Rozdział 9. Metody rentgenowskie badań defektów strukturalnych	293
9.1. Metody chemiczne wykrywania dyslokacji	294
9.1.1. Metoda trawienia powierzchni kryształów	294
9.1.2. Dekorowanie dyslokacji obcymi atomami	296
9.2. Badanie struktury mozaikowej	297
9.2.1. Metoda Lauego	297
9.2.2. Metoda Schulza	300
9.2.3. Metoda Berga-Barretta	302
9.2.4. Metoda Auleytnera	304
9.3. Badanie struktury dyslokacyjnej	307
9.3.1. Badanie kryształów z dużą gęstością dyslokacji	307
9.3.2. Badanie kryształów prawie doskonałych	307
9.3.3. Metoda Newkirka	310
9.3.4. Metoda Langa	312
9.3.5. Przepuszczalność anomalna promieni rentgenowskich przez kryształy doskonałe	314
9.3.6. Metody wykrywania dyslokacji oparte na przepuszczalności anomalnej	319
9.3.7. Badanie stopnia doskonałości strukturalnej za pomocą spektrometru z podwójnym kryształem	321
Literatura	323
Skorowidz	327

PRZEDMOWA

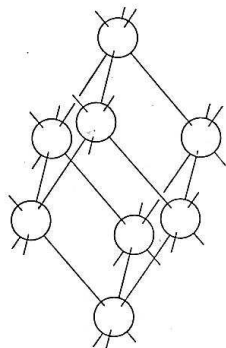
Dzięki wynalezieniu tranzystora w latach 1948—1949 przez Brattaina, Bardeena i Shockleya nastąpił niezwykle bujny rozwój inżynierii elektronicznej, który zrewolucjonizował współczesną technikę. Zastosowanie w obwodach elektronicznych półprzewodnikowych elementów krystalicznych, jakimi są tranzystory, przyczyniło się w dużym stopniu do miniaturyzacji, zwiększenia niezawodności pracy i zmniejszenia poboru mocy urządzeń elektronicznych. Podobnie jak kryształy półprzewodnikowe w elektronice, tak kryształy piezoelektryczne, ferroelektryczne i ferromagnetyczne poprzez zastosowanie w takich dziedzinach jak radiotechnika, elektrooptyka i technika obliczeniowa zrobiły błyskawiczną karierę.

Zastosowanie półprzewodników, ferroelektryków czy ferromagnetyków, w którejkolwiek z dziedzin techniki stało się możliwe dopiero po dokładnym poznaniu wewnętrznej budowy ciał stałych. Znajomość budowy wewnętrznej, czyli struktury, pozwala przewidywać zjawiska, jakie będą zachodziły w ciałach stałych pod wpływem różnych czynników i proponować odpowiednie wykorzystanie a w wielu przypadkach wytwarzać nowe materiały krystaliczne o pożądanych właściwościach.

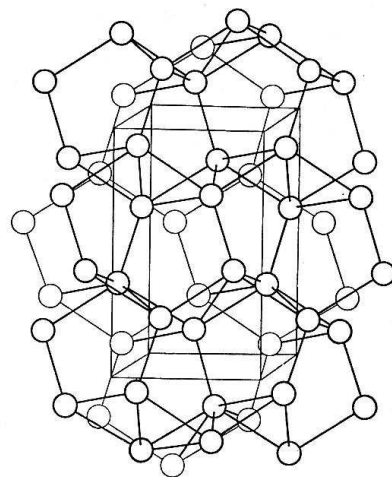
Właściwości fizyczne i chemiczne zależą bowiem przede wszystkim od rodzaju i stosunku ilościowego elementów tworzących ciało stałe (atomów, jonów lub cząstek) oraz od ich wzajemnej konfiguracji, czyli od budowy wewnętrznej.

Niniejszy podręcznik „Budowa ciała stałego” jest przeznaczony głównie dla studentów elektroników — technologów. Treść jego w znacznym stopniu pokrywa się z wykładami prowadzonymi przez autora od roku 1967 pod tym samym tytułem dla studentów grup technologicznych IV semestru Wydziału Elektroniki Politechniki Warszawskiej. Materiał został podzielony na siedem rozdziałów, przy czym dają się wyróżnić trzy zasadnicze części: fizyka i chemia kryształów (rozdz. 1 i 2) przykłady struktur i ich defektów (rozdz. 3, 4, 5 i 6); oraz rentgenograficzne metody badawcze (rozdz. 7, 8 i 9).

W rozdziale 1 podano najważniejsze prawa krystalografii geometrycznej ze zwróceniem szczególnej uwagi na zależności symetryczne położenia atomów, prostych i płaszczyzn sieciowych w budowie wewnętrznej kryształów. Do swobodnego korzystania z literatury dotyczącej budowy ciał stałych i zrozumienia zjawisk w nich zachodzących nieodzowne jest przede wszystkim poznanie języka krystalograficznego, który stanowi



Rys. 3-1. Struktura rtęci



Rys. 3-2. Struktura galu

koordynacja wynosi 4+8. Każdy atom indy jest otoczony czterema atomami w najbliższej odległości i ośmioma — w większej.

Tal występuje w dwóch odmianach strukturalnych:

Odmiana	Zakres temperatur	Typ struktury	Układ	Grupa przestrzenna
Tl- α	< 230°C	A3	heksagonalny	$P 6_3/mmc$
Tl- β	230 ... 302°C	A2	regularny	$I m\bar{3}m$

Obydwe struktury są więc typowo metaliczne.

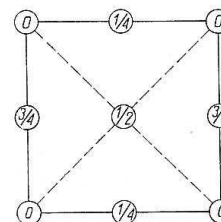
Cyna występuje w dwóch odmianach strukturalnych:

Odmiana	Zakres temperatur	Typ struktury	Układ	Grupa przestrzenna
Sn- α (szara)	< 18°C	A4	regularny	$F d\bar{3}m$
Sn- β (biała)	18 ... 232°C	A5	tetragonalny	$I4/amd$

Cyna- β jest odmianą metaliczną i jest zaliczana do metali klasy II. Natomiast siły spójności w strukturze cyny- α są wytworzone przez wiązania kowalencyjne. Ta odmiana cyny ma sieć typu diamentu i jest opisana w p. 4.1. Istnieje pewne pokrewieństwo między sieciami obydwu odmian cyny. Sieć β można rozpatrywać jako zdeformowaną sieć cyny- α , a więc zdeformowaną sieć typu diamentu. Jak wynika z tabl. 3-1, cyna leży na linii Zintl'a, co manifestuje się przez istnienie dwóch odmian krystalicznych cyny; jednej związanej metalicznie i drugiej — kowalencyjnie.

Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej cyny- β pokazano na rys. 3-3. Stosunek osiowy $c/a = 0,545$.

Ołów ma strukturę typowo metaliczną. Z położenia tego pierwiastka w tablicy układu okresowego należałoby oczekiwać raczej słabo zaznaczonej metaliczności

Rys. 3-3. Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej cyny — β (białej)

struktury ołowiu lub nawet struktury kowalencyjnej. Utworzenie struktury kowalencyjnej jest utrudnione przez bardzo dużą trwałość orbitali 6s w zewnętrznej powłoce elektronowej ołowiu $6s^2 6p^2$.

Cztery metale klasy II:

In,	Sn- β
Tl,	Pb

tworzą małą grupę pierwiastków, w których orbitale 5s i 6s są tak trwałe, że elektrony tych orbitali albo wcale nie biorą udziału w wiązaniu albo tylko częściowo i dlatego nie stosują się do reguły 8 — N. Anomalnie duża objętość atomów tych pierwiastków w strukturze krystalicznej wskazuje na niekompletną jonizację atomów, którą można uzasadnić dużą trwałością orbitali 5s i 6s.

3.2. STRUKTURA STOPÓW

3.2.1. KLASYFIKACJA STOPÓW

Stopami nazywamy substancje wieloskładnikowe wykazujące makroskopowe właściwości metaliczne, przy czym o metaliczności substancji decyduje charakter przewodnictwa elektrycznego. Ze względu na liczbę faz rozróżniamy stopy jednofazowe i wielofazowe.

Fazą określamy jednorodną pod względem makroskopowym część stopu oddzieloną od innych faz powierzchnią, zwaną granicą faz; na granicy faz stop wykazuje skokowe zmiany właściwości.

Fazy o charakterze metalicznym mogą być utworzone przez same pierwiastki metaliczne jak również przez pierwiastki metaliczne z pierwiastkami niemetalicznymi grup IVB (węgiel, krzem, german), VB (azot, fosfor) i VIB (selen, tellur). Jeżeli fazę tworzą pierwiastki silnie elektrododatnie i silnie elektroujemne, to przewodzą

w niej wiązania kowalencyjne lub jonowe, które nadają fazom charakter półprzewodników.

Badania równowagi faz oraz rentgenograficzna analiza strukturalna wykazały, że w stopach występują dwa zasadnicze typy faz, a mianowicie:

- roztwory stałe podstawowe,
- fazy międzymetaliczne.

Roztwory stałe podstawowe charakteryzują się tym, że mają taką samą strukturę sieciową jak czysty metal. Rozpuszczalność jednego ze składników stopowych bywa z reguły ograniczona. Roztwory o ograniczonym zakresie stężeń nazywa się roztworami stałymi granicznymi, natomiast roztwory o nieograniczonym zakresie stężeń — roztworami ciągłymi. Zakres rozpuszczalności może obejmować wszystkie stężenia tylko wówczas, gdy obydwa składniki mają struktury jednakowe, czyli są izomorficzne.

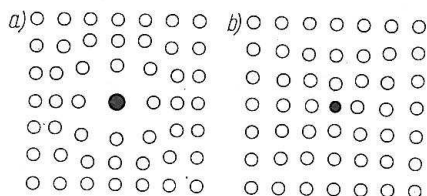
Fazy międzymetaliczne mają strukturę krystaliczną inną niż tworzące je składniki w stanie czystym.

W zależności od sposobu rozmieszczenia atomów składnika rozpuszczonego w sieci krystalicznej substancji macierzystej, rozróżnia się dwa rodzaje roztworów stałych podstawowych:

- roztwory różnowęzłowe, czyli substytucyjne;
- roztwory międzywęzłowe.

3.2.2. ROZTWORY RÓZNOWĘZŁOWE

W roztworach różnowęzłowych pewne dowolne węzły w sieci metalu rozpuszczalnika są obsadzone przez atomy pierwiastka rozpuszczonego, przy czym rozmieszczenie atomów metalu rozpuszczonego w sieci jest zupełnie przypadkowe (bezladne). Różnica objętości atomów pierwiastka rozpuszczalnika i pierwiastka rozpuszczonego jest przyczyną występowania pewnych zniekształceń sieci w najbliższym sąsiedztwie atomu pierwiastka rozpuszczonego. W przypadku, gdy atomy metalu rozpuszczonego są większe od atomów rozpuszczalnika, następuje rozszerzenie (ekspansja) sieci (rys. 3-4a). Jeżeli atomy metalu rozpuszczonego są mniejsze od atomów rozpuszczalnika, to następuje skurcz (kontrakcja) sieci krystalicznej (rys. 3-4b).



Rys. 3-4. Zniekształcenia sieci w wyniku obecności obcego atomu w węzle sieci: a) rozszerzenie sieci, b) skurcz sieci

Głównymi czynnikami mającymi wpływ na wielkość zakresu rozpuszczalności w roztworach stałych są: czynnik wielkości atomu oraz czynnik elektrochemiczny.

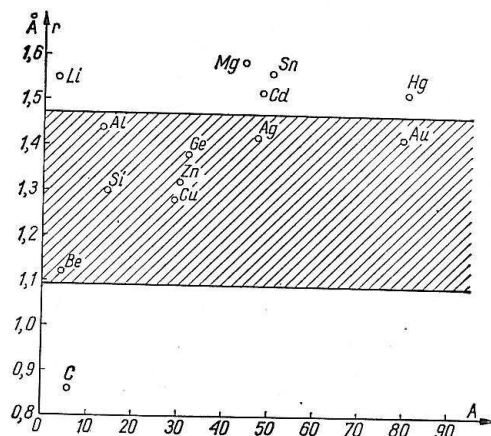
Wpływ czynnika wielkości atomu. Ogólnie można powiedzieć: im większa różnica wielkości atomów dwóch składników stopowych, tym mniejszy zakres wzajemnej rozpuszczalności. Przy różnicy promieni atomowych większej niż 15%, czynnik wielkości atomu jest niekorzystny dla tworzenia się roztworów stałych w szerokim zakresie stężeń. Sprzyjający czynnik wielkości oznacza, że dwa dane pierwiastki mogą, lecz nie muszą, tworzyć roztworów stałych w szerokim zakresie stężeń. Przy niekorzystnym czynniku wielkości atomu roztwory podstawowe są ograniczone, tzn. sieć substancji macierzystej może przyjąć najwyżej kilka procent atomów pierwiastka rozpuszczonego.

W pewnych przypadkach średnica atomu w stopie może być mniejsza niż wyliczona z odległości międzyatomowej w kryształach czystego metalu. W strukturach pierwiastków mogą występować niekiedy atomy częściowo zjonizowane, jak np. ind, cyna- β , tal, ołów; natomiast w roztworach stałych jonizacja atomów jest całkowita i dlatego dla tych pierwiastków średnice atomów są o ok. 0,3 Å mniejsze od obliczonych na podstawie najmniejszych odległości międzyatomowych w strukturach czystych pierwiastków.

Jako przykład stosowania czynnika wielkości atomu może służyć rozpuszczalność pierwiastków grupy IIA w miedzi i srebrze. Średnica atomu miedzi wynosi 2,54 Å, a srebra 2,88 Å. Obszar z korzystnym czynnikiem wielkości dla tych dwóch metali wynosi: dla miedzi od $2,56 \text{ Å} \cdot 1,15 = 2,93 \text{ Å}$ do $2,56 \cdot 0,85 = 2,18 \text{ Å}$; dla srebra od $2,88 \text{ Å} \cdot 1,15 = 3,31 \text{ Å}$ do $2,88 \cdot 0,85 = 2,30 \text{ Å}$.

Obszar z korzystnym czynnikiem wielkości dla miedzi z naniesionymi wartościami promieni atomowych różnych pierwiastków pokazano na rys. 3-5. Z rysunku wynika, że dla roztworu beryl-miedź czynnik wielkości jest bardziej sprzyjający niż dla roztworu beryl-srebro. W rzeczywistości beryl w srebrze ma mały zakres rozpuszczalności, natomiast istnieje roztwór berylu w miedzi o znacznej zawartości berylu (ok. 18% atomowych). Magnez ma warunki tworzenia ze srebrem roztworów stałych w szerokim zakresie (istnieje roztwór magnezu w srebrze o zawartości ok. 30% atomowych magnezu); rozpuszczalność magnezu w miedzi jest znacznie ograniczona. Cynk, który znajduje się w obszarze sprzyjającym zarówno dla miedzi jak i srebra, daje roztwory stałe w obydwu tych metalach do ok. 40% atomowych. Dla kadmu czynnik wielkości jest niesprzyjający w stosunku do miedzi, lecz sprzyjający w stosunku do srebra. Stwierdzono, że rozpuszczalność kadmu w miedzi jest mała, w srebrze wynosi ok. 40% atomowych.

Wpływ czynnika elektrochemicznego. Zdolność do tworzenia roztworów stałych maleje w miarę wzrastania różnic we właściwościach elektrochemicznych składników stopu. Im bardziej elektrododatni jest jeden ze składników stopu w stosunku do drugiego, tym większa jest skłonność stopu do tworzenia faz międzymetalicznych a nie roztworów stałych podstawowych. Przykładem są metale alkaliczne, które



Rys. 3-5. Obszar z korzystnym czynnikiem wielkości atomów dla stopów miedzi; A — liczba atomowa; r — promień atomu

[Zaczerpnięto z: *Jeniček L., Ryš, P., Ceněk P.: Obecna nauka o kovech. Academia, Praha 1966, za zgodą Nakladatelství Československé Akademie Věd*]

nie dają roztworów stałych z pierwiastkami innych grup. Wyjątek stanowi lit, który z grupy pierwiastków alkalicznych jest najmniej elektrododatni.

Wpływ czynnika elektrochemicznego na zakres tworzenia się roztworów stałych dobrze ilustrują stopy miedzi z pierwiastkami tego samego okresu (jak cynk, gal, german i arsen). Pierwiastki te mają korzystne czynniki wielkości i różnice elektrochemiczne wzrastające w kierunku cynk → gal → german → arsen.

Ze wzrostem tej różnicy wyraźnie maleje zakres istnienia roztworu stałego, co ilustruje poniższe zestawienie przedstawiające graniczne wartości rozpuszczalności tych pierwiastków w miedzi:

- Zn ok. 40% atomowych
- Ga ok. 20% atomowych
- Ge ok. 10% atomowych
- As ok. 5% atomowych

Podobne wartości granicznej rozpuszczalności w srebrze ma odpowiednio kadm, ind, cyna i antymon.

Duża wartość rozpuszczalności cynku w miedzi lub kadmu w srebrze nie oznacza, że równie dobrze rozpuszczają się miedź w cynku czy srebro w kadmie. Rozpuszczalność graniczna miedzi w cynku wynosi zaledwie ok. 2,5% atomowych Cu, a srebra w kadmie — ok. 6% atomowych Ag. Jest to ogólna zasada dla roztworów stałych zwana niekiedy regułą „nieodwrotności”, według której pierwiastki o wyższej

wartościowości rozpuszczają się w większym stopniu w rozpuszczalniku o niższej wartościowości niż odwrotnie.

W układzie srebro-złoto, w którym wielkości średnic atomowych i wartościowości są takie same, istnieje pełny zakres roztworów stałych. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym pełnej rozpuszczalności jest izomorficzność struktur Ag i Au. Dwa metale mogą wykazywać pełną rozpuszczalność w stanie stałym tylko wtedy, gdy oprócz wymienionych czynników, mają ten sam typ struktury. Pełną rozpuszczalność wykazują pierwiastki alkaliczne między sobą (wszystkie mają strukturę typu A1). Ciągłe roztwory stałe dają również nikiel-miedź (struktury typu A1) oraz molibden-wolfram (struktury typu A2). Natomiast roztwór stały molibden-srebro jest roztworem ograniczonym, pomimo że czynnik wielkości jest korzystny (różnica wielkości atomów wynosi ok. 6%). Całkowitą rozpuszczalność uniemożliwiają w tym przypadku inne typy struktur tych pierwiastków: molibden ma strukturę typu A2, srebro — typu A1.

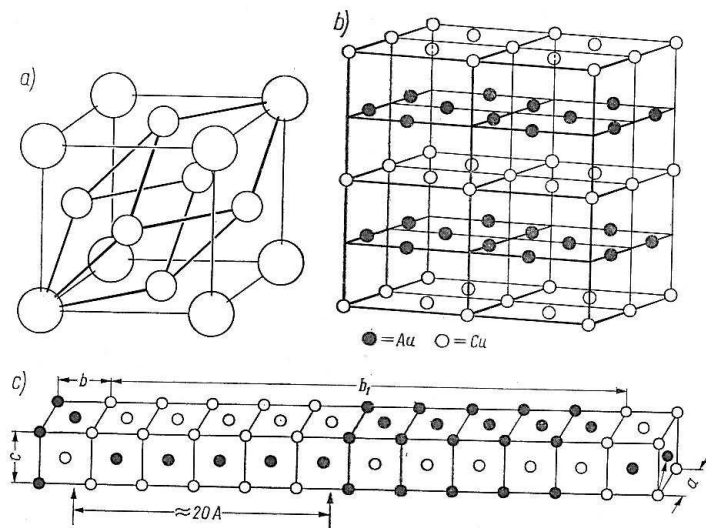
Według Hume-Rothery'ego rozpuszczalność graniczna pierwiastka o wyższej wartościowości w rozpuszczalniku (osnowie) o niższej wartościowości zachodzi przy tym samym stężeniu elektronowym. Przez *stężenie elektronowe* stopu rozumiemy stosunek liczby elektronów walencyjnych do liczby atomów. Np. dla stopu miedź-cynk stężenie elektronowe rozpuszczalności granicznej (40% atomowych Zn) wynosi 1,4, w stopie bowiem na 100 atomów przypada 60 atomów miedzi łącznie z 60 elektronami walencyjnymi oraz 40 atomów cynku z 80 elektronami walencyjnymi ($\frac{140 \text{ elektronów walencyjnych}}{100 \text{ atomów}}$). Podobnie dla stopu miedź-gal, wykazującego rozpuszczalność graniczną 20% atomowych galu, stężenie elektronowe dla roztworu granicznego wynosi również 1,4 (20 atomów galu zawiera 60 elektronów walencyjnych, 80 atomów miedzi, 80 elektronów walencyjnych). Zakładając stałość stężenia elektronowego otrzymamy rozpuszczalność graniczną pierwiastków czterowartościowych i pięciowartościowych w miedzi odpowiednio 13,3% i 10% atomowych. W rzeczywistości wynosi ona 12% i 7%, co pomimo pewnego odchylenia od wartości obliczonych, wskazuje na wyraźny wpływ czynnika elektrochemicznego.

3.2.3. ROZTWORY STAŁE UPORZĄDKOWANE

W substytucyjnych roztworach stałych atomy składników stopowych zajmują położenia węzłowe sieci na ogół w sposób bezładny. W roztworach takich, zwanych *roztworami stałymi nieuporządkowanymi*, wszystkie płaszczyzny sieciowe danej rodziny są statystycznie identyczne. W pewnych warunkach może nastąpić segregacja atomów w kierunku pewnego uporządkowania. Pierwszym stopniem jest *uporządkowanie małego zasięgu*. Atomy jednego składnika nie mają jeszcze ściśle określonych położeń w stosunku do atomów drugiego składnika, jednakże atomy jednego rodzaju nie sąsiadują już ze sobą bezpośrednio. Całkowite uporządkowanie, tzw. *uporządkowanie dalekiego zasięgu*, które otrzymuje się zwykle przez oziębienie stopu, charakteryzuje się tym, że atomy jednego składnika mają ściśle określone położenie

w stosunku do atomów drugiego składnika. W procesie uporządkowania typ struktury pozostaje taki sam, zmieniają się nieco jedynie parametry sieci, a niekiedy następuje pewna jej deformacja (np. sieci regularnej na tetragonalną). Takie uporządkowane stopy zostały nazwane *nadstrukturami*. Tworzenie się nadstruktur zachodzi przy stosunkowo niskich temperaturach i przy składach odpowiadających prostym wzorom, jak AB , AB_3 lub do nich zbliżonym. Stan uporządkowania jest stanem energetycznie niższym, a więc trwalszym dla danego układu.

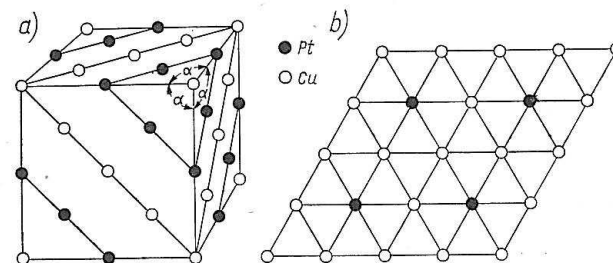
Najprostszym przykładem stopów uporządkowanych są stopy złoto-miedź. Metale te rozpuszczają się w sobie wzajemnie bez ograniczeń, dając roztwory ciągłe. Stop o składzie 25% atomowych Au, czyli odpowiadający wzorowi Cu_3Au ma w podwyższonej temperaturze strukturę typu A1, w której węzły sieci są obsadzone w sposób bezładny przez atomy miedzi i złota. Przez wygrzanie stopu w temperaturze ok. $400^\circ C$ i powolne (ok. 4 dni) ochłodzenie do temperatury otoczenia, następuje jego uporządkowanie w ten sposób, że atomy złota zajmują naroża sześcienniej komórki elementarnej, a atomy miedzi — środki ścian. Atomy każdego rodzaju mają więc ściśle określone pozycje: Au — 000, Cu — $1/2 \ 1/2 \ 0$ (rys. 3-6a). Strukturę typu Cu_3Au (typ L12) mają stopy miedzi z innymi metalami (np. Cu_3Pt , Cu_3Pd). W tym drugim przypadku struktura typu A1 ulega deformacji tetragonalnej podczas procesu uporządkowania.



Rys. 3-6. Nadstruktury stopów miedzi ze złotem: a) nadstruktura stopu Cu_3Au ; b) nadstruktura stopu $CuAu$; c) nadstruktura stopu $CuAu$ z romboidalną komórką elementarną [Zaczerpnięto z: Barrett Ch. S., Massalski T. B.; Structure of Metals, McGraw-Hill, 1966, za zgodą McGraw-Hill Book Comp.]

Inny sposób uporządkowania, wynikający ze stosunku ilościowego atomów, powstaje w stopie Cu-Au o zawartości 50% atomowych. W stopie o wzorze CuAu tworzy się nadstruktura, w której płaszczyzny (001) są na przemian obsadzone atomami miedzi i złota (rys. 3-6b). Uporządkowanie to powoduje lekkie zniekształcenie tetragonalne sieci wyrażające się stosunkiem osiowym c/a w zakresie $1,003 \dots 1,031$. Dla tego składu występuje jeszcze inna nadstruktura o komórce elementarnej dziesięciokrotnie większej niż poprzednia (rys. 3-6c). Jest to struktura o sieci rombowej z dwiema osiami prawie równymi ($b/a = 1,003 \dots 1,031$) i trzecią dziesięciokrotnie dłuższą.

Przykładem innego typu uporządkowania jest stop miedzi z platyną, odpowiadający wzorowi CuPt. W nadstrukturze CuPt płaszczyzny (111) są na przemian obsadzone atomami miedzi lub platyny, jak to pokazano na rys. 3-7a. Zmiana uporządkowania wywołuje zniekształcenie romboedryczne sieci regularnej.



Rys. 3-7. Nadstruktura stopów miedzi z platyną: a) nadstruktura stopu CuPt; b) nadstruktura stopu Cu_3Pt_5

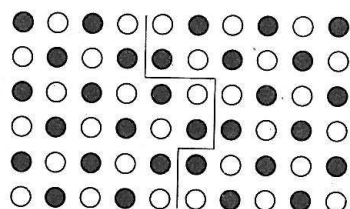
[Zaczerpnięto z: Barrett Ch. S., Massalski T. B.: Structure of Metals McGraw-Hill, 1966, za zgodą McGraw-Hill Book Comp.]

W stopie z przewagą miedzi atomy Cu zajmują bezładnie węzły w warstwie „platynowej”. Natomiast w stopie z nadmiarem platyny atomy Pt dążą do zajmowania tylko pewnych węzłów w warstwie „miedziowej” w taki sposób, aby najbliższe otoczenie składało się tylko z atomów miedzi. Układ taki jest całkowicie ukształtowany przy składzie Cu_3Pt_5 . Rozmieszczenie atomów w warstwie „miedziowej” w stopie Cu_3Pt_5 pokazano na rys. 3-7b.

Niekiedy dochodzi do pełnego uporządkowania tylko w pewnych obszarach, zwanych domenami, przy czym dwie sąsiednie domeny mają rozmieszczone atomy w węzłach sieci przeciwnie (rys. 3-8). Jedna domena jest wtedy antyfazą drugiej. Uporządkowane, przylegające do siebie bloki struktury, w których określony rodzaj atomów zajmuje przeciwnie pozycje strukturalne nazywane są domenami antyfazowymi.

Zmianie stopnia uporządkowania w roztworze stałym towarzyszy zmiana właściwości fizycznych jak np. twardości, ciepła właściwego, oporu właściwego. Dla przykładu na rys. 3-9 pokazano zależność zmierzonego oporu właściwego od składu

stopu w układzie Au-Cu dla nieuporządkowanego i uporządkowanego roztworu stałego. Największe różnice wartości oporu właściwego otrzymano dla stopów nieuporządkowanych i uporządkowanych o składach odpowiadających wzorom Cu_3Au i CuAu .

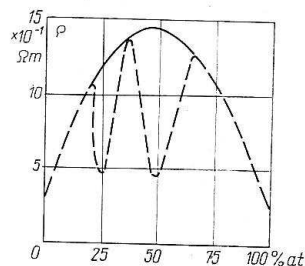


Rys. 3-8. Domeny antyfazowe w nadstrukturze [Zaczerpnięto z: Jeniček L., Ryš P., Ceněk P.: Obecna nauka o kovech. Academia, Praha 1966, za zgodą Nakladatelství Československé Akademie Věd]

Nadstruktury występują również w niektórych metalach czystych, przy czym w tym przypadku uporządkowanie dotyczy spinów elektronów zewnętrznych, a więc struktury magnetycznej. Uporządkowanie spinów wpływa na właściwości magnetyczne danego ciała.

3.2.4. ROZTWORY MIĘDZYWĘZŁOWE

W roztworach międzywęzłowych atomy pierwiastka rozpuszczonego są ułożone bezładnie w wolnych przestrzeniach międzywęzłowych. O tym, czy obcy atom może wejść w położenie międzywęzłowe decyduje wielkość przestrzeni międzywęzłowej substancji rozpuszczalnika i wielkość atomu substancji rozpuszczonej. Jedynie atomy wodoru, boru, węgla i azotu są na tyle małe, że mogą wejść w puste przestrzenie międzywęzłowe struktur metali, przy czym atomy wodoru i boru wykazują skłonność do zajmowania przestrzeni tetraedycznych, a atomy węgla i azotu — przestrzeni oktaedrycznych. Rodzaj wiązania pomiędzy atomami międzywęzłowymi i atomami pierwiastka macierzystego zależy w dużej mierze od rodzaju metalu, jak również od stosunku promieni atomu pierwiastka rozpuszczalnika i pierwiastka rozpuszczonego. Jeżeli rozpuszczalnik jest metalem przejściowym, to wiązania są metaliczne. Bardziej elektrododatnie metale wiążą ze sobą atomy międzywęzłowe siłami kowalencyjnymi. Jeżeli stosunek promienia atomu znajdującego się w przestrzeni oktaedrycz-



Rys. 3-9. Zmiany oporu właściwego w zależności od stężenia złota w miedzi w stopie Au-Cu dla — stopu nieuporządkowanego, --- dla stopu uporządkowanego) [Zaczerpnięto z: Jeniček L., Ryš P., Ceněk P.: Obecna nauka o kovech. Academia, Praha, 1966, za zgodą Nakladatelství Československé Akademie Věd]

nej do promienia atomu osnowy jest większy niż 0,59, to powstają związki o wiązaniach kowalencyjnych. Wiązanie kowalencyjne powstaje wskutek hybrydyzacji orbitali atomów międzywęzłowych.

Szczególnie trwałe są roztwory stałe węgla i azotu w niektórych metalach przejściowych, jak tytan, wanad, cyrkon, niob, hafn i tantal, które w stanie czystym należą do następujących typów struktur:

Typ struktury A3	Typ struktury A2
Ti	V
Zr	Nb
Hf	Ta

Natomiast w stopie atomy tych pierwiastków tworzą struktury zwarte, przy czym atomy węgla lub azotu zajmują wszystkie pozycje oktaedryczne. Przez przyjęcie atomów obcych w pozycje międzywęzłowe wanadu, niobu i tantalu zmieniają typ struktury z A2 na A1. W ten sposób węgliki i azotki tytanu, cyrkonu i hafnu mają strukturę typu arsenku niklu NiAs , a węgliki i azotki wanadu, niobu i tantalu — strukturę typu halitu NaCl . Struktury te opisano w p. 4.3.

Wolfram i molibden przyjmują atomy azotu również w pozycje oktaedryczne, jednakże tylko połowa tych pozycji jest zajęta przez atomy międzywęzłowe. Metale te tworzą więc azotki o składzie Me_2N . Jeżeli zajęta jest tylko czwarta część przestrzeni oktaedrycznych przez atomy azotu, to azotki mają skład Me_4N , np. $(\text{Fe}_4\text{N}, \text{Mn}_4\text{N})$. Istnieją również azotki o innych składach, które są kombinacją typów prostych.

Roztworami stałymi międzywęzłowymi o szczególnie dużym znaczeniu technicznym są roztwory węgla w żelazie, będące podstawowymi składnikami stali. W sieci żelaza- γ międzywęzłowe przestrzenie oktaedryczne zajęte przez atomy węgla tworzą roztwór zwany austenitem. Maksymalna ilość rozpuszczonego węgla w tym roztworze wynosi ok. 10% atomowych, tzn. że średnio co dziesiąta przestrzeń jest zajęta przez atom węgla. W sieci żelaza- α warunki umieszczenia atomów węgla są mniej korzystne i maksymalna zawartość węgla w tym roztworze, zwanym ferrytem, jest ok. 100 razy mniejsza niż w austenicie. Przez szybkie ostudzenie austenitu następuje przemiana sieci żelaza ze ściennie centrowanej na sieć przestrzennie centrowaną ($\text{A1} \rightarrow \text{A2}$). Powstaje w ten sposób przesycony, międzywęzłowy roztwór stały węgla w żelazie, zwany martenzytem z deformacją tetragonalną sieci żelaza- α . W martenzycie atomy węgla działają rozpychająco na atomy żelaza wzdłuż osi c ; wielkość deformacji zależy od zawartości węgla w martenzycie.

Przykładem stałego roztworu różnowęzłowego (substytucyjnego) i międzywęzłowego równocześnie jest stal stopowa. Atomy metalu rozpuszczonego (np. wanadu, chromu, manganu, niklu, molibdenu, wolframu) zajmują statystycznie niektóre węzły sieci żelaza, a atomy węgla obsadzają również w sposób statystyczny międzywęzłowe przestrzenie oktaedryczne.

krystalicznego. *Proces przejścia szkła w stan krystaliczny nazywa się rekryształizacją szkła.*

Składnikami szklotwórczymi szkła są głównie: SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , natomiast modyfikatorami — K_2O , MgO , CaO , PbO . W tablicy 5-3 podano skład chemiczny najczęściej stosowanych szkieł technicznych.

Tablica 5-3

Skład chemiczny niektórych szkieł technicznych (% wagowy)

Nazwa szkła	Składniki szklotwórcze				Modyfikatory sieciowe			
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	PbO
Szkło kwarcowe	99,8							
Pyrex	80	14	2	3,5	0,5	0,1	0,1	
Szkło sodowe	72		1	20		3	4	
Szkło ołowiowe	63		1	8	6		1	21

BUDOWA KRYSTAŁU RZECZYWISTEGO

6

W poprzednich rozdziałach kryształ rozpatrywany był jako obiekt utworzony w wyniku sukcesywnego powtarzania się komórki elementarnej w kierunkach trzech osi krystalograficznych. Taki kryształ, *odznaczający się doskonałą periodycznością budowy, w której atomy są ułożone zgodnie z symetrią jednej z 230 grup przestrzennych, nazywamy kryształem idealnym.* W przyrodzie spotykamy się z kryształami rzeczywistymi, które różnią się od kryształu idealnego tym, że prawidłowość układu atomów jest w pewien sposób zaburzona. Jakikolwiek odchylenie od idealnie uporządkowanej struktury będziemy nazywali *niedoskonałościami strukturalnymi* lub po prostu *defektami*.

Już z samego faktu, że kryształ ma skończone wymiary, wynika, że periodyczność budowy jest zaburzona na granicy kryształu i zgodnie z powyższą definicją kryształ o skończonych wymiarach nie może być kryształem idealnym. *Kryształ, którego periodyczność budowy wewnętrznej obejmuje całą objętość kryształu, a zaburzenie jest ograniczone jedynie do jego powierzchni nazywa się kryształem doskonałym.* Kryształ rzeczywisty jest więc mniej lub więcej zbliżony do kryształu doskonałego. Kryształy o bardzo małych zaburzeniach strukturalnych są nazywane kryształami prawie doskonałymi. Wśród kryształów naturalnych bardzo wysoki stopień doskonałości strukturalnej mają niektóre okazy diamentu, kwarcu, kalcytu, a wśród otrzymanych sztucznie — głównie kryształy krzemu, germanu, arsenku galu. W zależności od przeznaczenia jest wymagany różny stopień doskonałości strukturalnej kryształu. Szczególnie w elektronice doskonałość strukturalna kryształów półprzewodnikowych ma istotne znaczenie dla prawidłowego działania elementów elektronicznych, bowiem właściwości elektryczne kryształów półprzewodnikowych są wyjątkowo czułe na defekty strukturalne.

Większość właściwości fizycznych ciał stałych zależy nie tylko od rodzaju atomów tworzących dane ciało oraz od konfiguracji tych atomów, ale również od rodzaju i ilości występujących w nim defektów. Do właściwości szczególnie wrażliwych na defekty strukturalne należą między innymi: przewodność elektryczna właściwa, przewodność cieplna, właściwości magnetyczne i właściwości optyczne. Defekty strukturalne kryształu mają znaczny wpływ na przebieg różnych procesów fizycznych, chemicznych i mechanicznych, jak np. na dyfuzję, obróbkę plastyczną, obróbkę skrawaniem.

Defekty w kryształach możemy podzielić na dwie podstawowe grupy: *elektrowe* i *atomowe*.

Defekty elektronowe — takie jak elektrony nadmiarowe, wolne poziomy energetyczne zwane dziurami, ekscytyny (czyli sprzężone elektrony i dziury przenoszące impulsy elektryczne), magnony będące kwantami wzbudzenia spinów elektronowych, plazmony (czyli zespołowe wzbudzenia kulombowskie) — nie będą tutaj omawiane jako stanowiące domenę fizyki ciała stałego.

Na *defekty atomowe* składają się luki i atomy międzywęzłowe (własne), obce atomy i dyslokacje. Wywołują one odchylenie od doskonałego uporządkowanego modelu geometrycznego i dlatego są nazywane niekiedy właściwymi defektami strukturalnymi.

Pewne zaburzenia energetyczne w sieci kryształu wywołują *defekty przejściowe*, wytworzone przez fotony lub cząstki bombardujące (np. neutrony).

Również pewien rodzaj defektów w sieci kryształu stanowią fonony, tj. kwanty drgań cieplnych sieci. W sieciach kryształów rzeczywistych atomy drgają wokół położeń równowagi, tj. wokół węzłów sieci. Amplituda tych drgań wzrasta z temperaturą. Drgania atomów w ciele stałym są zależne od rodzaju i wielkości energii wiążącej sąsiednie atomy; np. atomy w kryształie glinu drgają w temperaturze pokojowej z częstotliwością $7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ i amplitudą ok. $0,2 \text{ \AA}$. Ten ruch, w przybliżeniu harmoniczny, jest opisywany jako rozchodzące się w kryształach fale sprężyste (oscylatory harmoniczne): dwie fale poprzeczne i jedna fala podłużna. Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej energia takich oscylatorów jest skwantowana, a dopuszczalne wartości energii są określone równaniem

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (6-1)$$

przy czym:

n — liczba całkowita dodatnia lub zero;

h — stała Plancka;

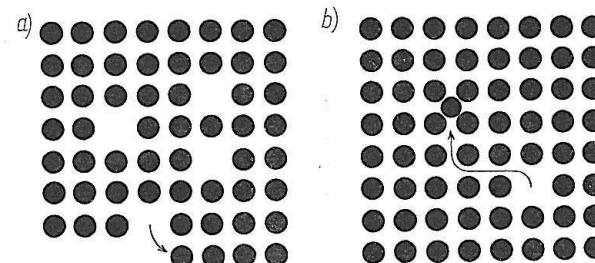
ν — częstotliwość drgań mechanicznych.

Absorpcja fononów przez kryształ powoduje przesunięcie w nim atomów. Wielkość tego przesunięcia ma charakter przejściowy w odróżnieniu od defektów strukturalnych w ścisłym tego słowa znaczeniu. W wyniku działania fononów może nastąpić przesunięcie atomu lub jonu do sąsiedniego, nieobsadzonego węzła sieci; a więc fonony mogą zmieniać przyspieszenie wędrówki jonów, czyli dyfuzję. Oddziaływanie fonon — elektron może spowodować pobudzenie elektronu i przeskoczenie do stanu o wyższej energii, wskutek czego powstaje pusty stan energetyczny czyli dziura. Taka para — pobudzony elektron i dziura — stanowią jeden z rodzajów defektów elektronowych, których tutaj rozważać nie będziemy, ponieważ wchodzi w zakres fizyki ciała stałego. Ze względu na strukturę fonony należy raczej zaliczyć do przyczyn powstawania defektów, a nie do samych defektów.

Zależnie od geometrii zaburzeń właściwe defekty strukturalne można podzielić na: *punktowe*, *liniowe*, *plaskie* i *przestrzenne* (lub *objętościowe*). Wymiary defektów punktowych są rzędu parametru sieciowego, natomiast defekty liniowe, płaskie i objętościowe — przynajmniej sto razy większe. Przykładem *defektu punktowego* jest atom międzywęzłowy lub nieobsadzony węzeł w sieci (czyli luka, zwana również wakansją), *defektu liniowego* — dyslokacja, *defektu płaskiego* — błąd ułożenia, granica ziarna. Defektami objętościowymi są większe obce obszary w kryształach.

6.1. DEFEKTY PUNKTOWE

Defekt punktowy jest zlokalizowanym zaburzeniem sieci kryształu. Defekty punktowe są raczej regułą w kryształach, najczęściej przejawiają się jako brak atomu macierzystego w węźle sieci, jako obecność atomu obcego (domieszkowego) lub jako obecność atomu macierzystego poza węzłem sieci. Najbardziej typowe defekty punktowe, występujące w kryształach czystych pierwiastków, pokazano na rys. 6-1.



Rys. 6-1. Defekty punktowe w sieci kryształu: a) luka; b) atom międzywęzłowy

Defekt punktowy polegający na braku atomu w węźle nazywa się *luką*. Atom domieszkowy znajdujący się w węźle sieci, przeznaczonym dla atomu macierzystego, nazywa się *atomem domieszkowym podstawionym* lub substytucyjnym, a atom domieszkowy w położeniu międzywęzłowym — *atomem domieszkowym międzywęzłowym*. W kryształach występują również defekty punktowe bardziej złożone takie jak: luki podwójne i potrójne, skupiska luk lub skupiska atomów międzywęzłowych.

Głównym źródłem tych defektów mogą być:

- napromieniowanie cząstkami jądrowymi np. neutronami prędkimi (rzędu MeV);
 - ogrzanie do temperatury nieco niższej niż temperatura topnienia i nagłe oziębienie;
 - deformacja plastyczna.
- Defekty punktowe powstają również podczas krystalizacji cieczy.

W metalach jest zdecydowanie więcej luk niż atomów międzywęzłowych. Powstanie luki w kryształach jest stosunkowo łatwe, ponieważ do jej wytworzenia wystarczy energia ok. 1 eV, którą może dostarczyć atomom sam kryształ z energii drgań ciepłych swoich atomów. Wynika stąd wniosek, że stężenie luk (tj. stosunek liczby luk do liczby atomów w kryształach) wzrasta z temperaturą, co wyraża następujący wzór

$$n = N \exp \left(- \frac{E_1}{kT} \right) \quad (6-2)$$

przy czym:

n — liczba luk w sieci;

N — liczba atomów;

T — temperatura [K];

k — stała Boltzmanna, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K = $8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/K;

E_1 — energia aktywacji luki [eV].

Zgodnie z powyższym wzorem stężenia luk w miedzi w zależności od temperatury powinna mieć wartości przytoczone w tabl. 6-1 (temp. topnienia miedzi wynosi 1356 K).

Stężenie luk w miedzi w zależności od temperatury

Temperatura [K]	0	200	400	600	800	1000	1200	1350
Liczba luk na atom	0	10^{-29}	10^{-14}	$10^{-9,5}$	$10^{-7,1}$	$10^{-5,7}$	$10^{-5,2}$	$10^{-4,2}$

W pobliżu temperatury topnienia stężenie luk wynosi ok. 0,1% liczby atomów, tzn., że na 1000 atomów w sieci przypada 1 luka.

Powstanie pary luka — atom międzywęzłowy wymaga dostarczenia atomowi energii ok. 25 eV. Jest to energia, której nie mogą dostarczyć drgania ciepłe sieci. Do wytworzenia tego rodzaju defektów trzeba użyć bardziej skutecznych źródeł, np. neutronów prędkich (o energii kilku megaelektronowoltów).

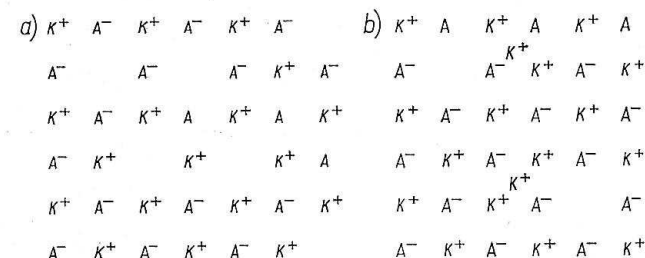
Luki i atomy międzywęzłowe nie pozostają trwale w miejscach, gdzie powstały, lecz przemieszczają się w kryształach wskutek dyfuzji, przy czym ruchliwość atomów międzywęzłowych jest większa niż ruchliwość luk. Energia aktywacyjna, potrzebna do wprowadzenia w ruch, wynosi: dla luki ok. 1 eV, a dla atomu międzywęzłowego ok. 0,1 eV. Np. dla miedzi odpowiednie wartości wynoszą: 1,0 eV i 0,07 eV. Energia cieplna kryształu miedzi może spowodować wędrowkę atomów międzywęzłowych już w temperaturze ok. 40 K, natomiast luki zaczynają migrować dopiero wtedy, kiedy temperatura osiągnie wartość 243 K.

Luka wędrując może osiągnąć powierzchnię kryształu i wtedy po prostu zanika. Luka po spotkaniu się z drugą luką tworzy lukę podwójną, która jest bardziej ruch-

liwa niż luka pojedyncza. Energia aktywacji luki podwójnej wynosi ok. 0,40 eV. Niekiedy może dojść do nagromadzenia się znacznej liczby luk, czyli do utworzenia tzw. grona luk. Zapadnięcie się takiej pustej przestrzeni w kryształach prowadzi do powstania innego rodzaju defektu strukturalnego, mianowicie pętli dyslokacyjnej, omówionej w p. 6.3.2.

6.1.1. DEFEKTY FRENKLA I DEFEKTY SCHOTTKY'EGO

W kryształach jonowych stosunkowo mały kation może opuścić swoją pozycję węzłową, tworząc lukę kationową i ułożyć się w pozycji międzywęzłowej. Taką parę połączonych defektów: luka kationowa i kation międzywęzłowy nazywamy defektem Frenkla. Defekt polegający na występowaniu luki anionowej w pobliżu luki kationowej, nazywamy defektem Schottky'ego. Te dwa rodzaje defektów pokazano w sposób schematyczny na rys. 6-2.



Rys. 6-2. Defekty punktowe w kryształach jonowych: a) defekty Schottky'ego; b) defekty Frenkla

Obliczenia teoretyczne, potwierdzone wynikami doświadczalnymi wykazały, że w kryształach jonowych dominującymi defektami są defekty Schottky'ego. Odnosi się to w szczególności do halogenków alkalicznych, w których różnica wymiarów kationu i anionu nie jest duża (np. dla chlorku potasu $r_{K^+} = 1,33$ Å, $r_{Cl^-} = 1,81$ Å). Jedynie w nielicznych strukturach, zawierających dostatecznie duże przestrzenie międzywęzłowe, które mogą przyjąć kation bez wywołania wyraźnego naprężenia, warunki do tworzenia się defektów Frenkla są korzystne. Na ogół w kryształach występują oba rodzaje defektów z przewagą jednego z nich.

Dla związków jonowych typu AB liczbę defektów Schottky'ego w 1 cm^3 można obliczyć z następującej zależności:

$$n_s = N \exp \left(- \frac{E_s}{2kT} \right) \quad (6-3)$$

przy czym:

n_s — liczba luk kationowych równa liczbie luk anionowych;

N — liczba par jonowych w 1 cm^3 doskonałego kryształu (w 1 cm^3 istnieje $2N$ węzłów sieci obsadzonych kolejno anionami i kationami);

E_S — energia potrzebna do wytworzenia defektu Schottky'ego, tzn. do przeniesienia pary jonów na powierzchnię kryształu.

Równanie to jest słuszne przy założeniu, że $N \gg n$, które w rzeczywistości jest spełnione.

W celu obliczenia liczby defektów Frenkla w 1 cm³ kryształu w temperaturze T K, korzystamy z następującego wzoru

$$n_F = (NN')^{1/2} \exp\left(-\frac{E_F}{2kT}\right) \quad (6-4)$$

przy czym:

N — liczba luk w 1 cm³ kryształu po utworzeniu się defektów Frenkla;

N' — liczba możliwych pozycji międzywęzłowych w 1 cm³ kryształu;

E_F — energia potrzebna do utworzenia defektu Frenkla.

Dla większości kryształów $E_S < E_F$.

Przykładowo, dla chlorku sodu, w którym możemy pominąć defekty Frenkla, liczba par jonowych w 1 cm³ doskonałego kryształu wynosi $2,225 \cdot 10^{22}$, $E_S = 40$ kcal/mol¹⁾, liczba defektów Schottky'ego w 1 cm³ w temperaturze 500°C (tj. 773 K) wynosi, zgodnie ze wzorem (6-3), $4,7 \cdot 10^{16}$. Oznacza to, że w przybliżeniu na jeden milion ($2,25 \cdot 10^{22}/4,7 \cdot 10^{16}$) węzłów sieci każdego rodzaju jeden węzeł kationowy i jeden węzeł anionowy są nieobsadzone, przy czym jony opuszczające swoje położenia węzłowe wędrują ku powierzchni kryształu. W temperaturze pokojowej jeden defekt Schottky'ego przypada na 10^{15} zajętych pozycji węzłowych, natomiast w temperaturze 800°C (temperatura topnienia NaCl wynosi 801°C) stężenie defektów Schottky'ego jest tak duże, że jeden defekt przypada na 10^4 pozycji węzłowych.

Defekty punktowe istniejące w sieci w wyniku podwyższenia temperatury określa się jako defekty termodynamiczne.

Stężenie defektów punktowych ma wpływ na przewodność elektryczną kryształów jonowych. Wzrost przewodności, wywołany podwyższeniem temperatury kryształu, wynika zarówno ze zwiększenia ruchliwości jonów jak również ze zwiększonego stężenia defektów sieci. W kryształach związków stechiometrycznych (w których liczby jonów A i jonów B są równe) z defektami Schottky'ego o przewodzeniu prądu decyduje ruch kationów lub anionów, albo równocześnie kationów i anionów. Np. w chlorku potasu prąd przewodzą kationy, natomiast w temperaturach wyższych niż 500°C (t_f KCl wynosi 776°C) udział anionów w przewodzeniu prądu staje się wyraźny.

Wprowadzenie do sieci KCl jonów o większym ładunku (np. jonów Ca²⁺) powoduje powstanie dodatkowej luki kationowej (kryształ jako całość zachowuje elektryczną obojętność), co zwiększa udział kationów w przewodzeniu prądu. I tak np. w czystym chlorku potasu w temperaturze 600°C kationy przenoszą ok. 70%

¹⁾ Dla porównania energia sieci chlorku sodu, tj. energia potrzebna do zerwania sieci kryształu wynosi ok. 180 kcal/mol.

prądu, a po dodaniu 0,02% chlorku wapnia udział kationów w przewodzeniu prądu zwiększa się do 99%.

W kryształach, w których występują głównie defekty Frenkla, luki znajdują się tylko w węzłach kationowych i wobec tego jedynie kationy są nośnikami prądu. Np. w kryształach bromku srebra AgBr, zawierającego defekty Frenkla, a więc luki kationowe i kationy międzywęzłowe, przewodzenie prądu jest związane tylko z wędrowką kationów, ponieważ węzły sieci anionowej są obsadzone całkowicie.

6.1.2. ZWIĄZKI NIESTECHIOMETRYCZNE

W wielu związkach chemicznych stosunek liczby atomów jednego rodzaju do liczby atomów drugiego rodzaju nie odpowiada stosunkowi liczb całkowitych, jaki jest wyrażony wzorem związku. Ta niestechiometryczność jest związana z występowaniem defektów punktowych w sieci. Oznacza to, że w budowie związku występuje nadmiar lub niedomiar jednego ze składników. Typowym przedstawicielem takiego niestechiometrycznego związku jest siarczek żelazawy FeS, którego wzór chemiczny wskazuje, że przy składzie stechiometrycznym stosunek liczby jonów żelaza do jonów siarki wynosi 1:1. W rzeczywistości skład siarczku żelazawego różni się od składu stechiometrycznego, o czym już wspomniano przy omawianiu struktur siarczków w p. 4-3.

W strukturach o składzie niestechiometrycznym defekty punktowe występują obok normalnych defektów termodynamicznych. Defekty te są wprowadzone do sieci najczęściej przez dodanie jednego ze składników.

Rozpatrując niestechiometryczny związek typu AB, możemy wyróżnić w nim cztery rodzaje defektów sieci: dwa rodzaje z nadmiarem i dwa rodzaje z niedomiarem jonów metalu (rys. 6-3).

1. Kryształy z nadmiarem kationów

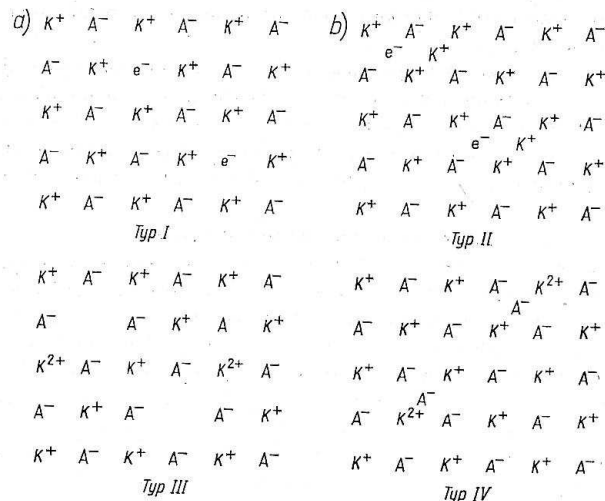
Typ I — Nadmiar kationów jest spowodowany istnieniem luk anionowych. W kryształach tych, dla zachowania elektrycznej obojętności całego kryształu, w opróżnionych lukach anionowych pozostają elektrony (luka po ujemnym jonie w doskonale periodycznej sieci ma właściwości izolowanego ładunku dodatniego i wobec tego wiąże elektron). Ten typ niestechiometryczności spotyka się w kryształach mających tendencję do tworzenia defektów Schottky'ego.

Typ. II — Nadmiar kationów jest wywołany obecnością kationów w pozycjach międzywęzłowych.

Dla zachowania elektrycznej równowagi całego kryształu elektrony związane uprzednio z anionami pozostają w sąsiedztwie kationów międzywęzłowych.

2. Kryształy z niedomiarem kationów

Typ III — Niedomiar kationów jest wywołany obecnością luk kationowych. W tym przypadku przyjmuje się, że sieć kryształu otrzymała z zewnątrz dodatkowe atomy niemetalu, które w sieci stają się anionami przez pobranie elektronów od kationów, powodując przejście kationów na wyższy stopień utlenienia.



Rys. 6-3. Defekty punktowe w sieci kryształów niestechiometrycznych: a) kryształy z nadmiarem kationów; b) kryształy z niedomiarem kationów

Typ IV — Niedomiarek kationów jest wywołany obecnością anionów w pozycjach międzywęzłowych.

Atomy niemetalu wchodzące do sieci w pozycje międzywęzłowe pobierają od kationów elektrony, stając się anionami i utleniając kationy do wyższego stopnia jonizacji.

Kryształy typu III i IV są możliwe tylko dla związków, w których metal może występować na różnych stopniach jonizacji, a więc głównie dla związków metali przejściowych. W kryształach typu I i II elektrony zatrzymane w sieci mogą poruszać się w całej sieci i wobec tego są nośnikami prądu elektrycznego. Związki niestechiometryczne tych dwóch typów są więc przewodnikami elektryczności o elektronowym mechanizmie przewodzenia prądu. Opór właściwy tych związków jest taki jak półprzewodników i dlatego związki typu I i II są zaliczane do półprzewodników typu *n*, które nazwano *półprzewodnikami nadmiarowymi*.

Kryształy związków niestechiometrycznych z niedoborem kationów typu III i IV, zwane *półprzewodnikami niedomiarowymi*, są półprzewodnikami typu *p*. Mechanizm przewodzenia jest związany ze zmianą ładunków kationów. Pod wpływem przyłożonego pola zewnętrznego elektron może przechodzić od kationu o niższym stopniu jonizacji do kationu o wyższym stopniu jonizacji. Pozornie obserwuje się jednak wędrówkę kationów w kierunku przeciwnym do ruchu elektronów. Kation reprezentujący lokalny nadmiar dodatniego ładunku nazywany jest *dziurą dodatnią*.

Z wyżej wymienionych czterech typów związków niestechiometrycznych najbardziej prawdopodobnymi są typy II i III. Przykładem związku typu II, a więc półprzewodnika nadmiarowego z kationami międzywęzłowymi jest tlenek cynku ZnO. Ze związków typu III, tj. półprzewodników niedomiarowych z lukami kationowymi, najbardziej znanymi są: tlenek niklowy, NiO tlenek żelazawy FeO, siarczek żelazawy FeS, tlenek miedziawy Cu₂O.

Zakres składu związku niestechiometrycznego zależy od trzech czynników, a mianowicie:

- energii potrzebnej do utworzenia defektu;
- różnicy energii jonów metalu o różnym stopniu utlenienia, tj. od wartości potencjału jonizacyjnego z niższego stopnia do wyższego;
- różnicy wielkości jonów o różnym stopniu utlenienia.

Im mniejsze są wartości tych czynników, tym szerszy zakres składu istnieje dla danego związku. (Dla składu odbiegającego znacznie od składu stechiometrycznego nazwa „związek” jest właściwie niesłuszną).

Przykładem kryształu trwałego w szerokim zakresie składu jest tlenek tytanu TiO o strukturze typu NaCl. Granice trwałości wynoszą od TiO_{0,69} do TiO_{1,33} ($\equiv$ TiO_{0,75}O). Zależnie więc od składu kryształ jest półprzewodnikiem nadmiarowym (typu *n*) lub niedomiarowym (typu *p*). Przy składzie stechiometrycznym stężenia luk kationowych i anionowych są jednakowe i wynoszą po 15%; przewodność elektryczna ma wówczas charakter jonowy. Otrzymane doświadczalnie wartości stężenia luk kationowych i anionowych w sieci tlenku tytanu dla granicznych składów trwałości oraz dla składu stechiometrycznego podano w tabl. 6-2.

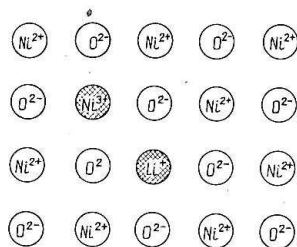
Tablica 6-2

Stężenie luk kationowych i anionowych w TiO

Skład	Typ związku	Stężenie luk [%]		Typ przewodnictwa
		kationowych	anionowych	
TiO _{1,33}	III stechiometryczny I	26	2	<i>p</i>
TiO		15	15	jonowy
TiO _{0,69}		4	36	<i>n</i>

Poza zakresem składu przytoczonym powyżej, następuje zmiana struktury kryształu. Liczbę jonów, które w kryształach jonowym mają stopień jonizacji inny niż większość jonów tego samego rodzaju, można regulować przez wprowadzenie do sieci jonów domieszkowych. W ten sposób powstają defekty elektryczne bez wprowadzenia do sieci odpowiedniej liczby luk; np. w niestechiometrycznym kryształ FeO jedna luka kationowa powstaje przy wprowadzeniu do sieci jednego jonu Fe³⁺. W układzie NiO liczbę jonów Ni³⁺ można regulować przez dodanie odpowiedniej ilości tlenku litu Li₂O. Mniejszy ładunek jonów Li⁺ w porównaniu z macierzystym jonem Ni²⁺ równoważy ładunek nadmiarowy jonów Ni³⁺ bez konieczności po-

wstania luk kationowych (rys. 6-4). Skład otrzymanego w ten sposób związku zapisujemy za pomocą wzoru ogólnego $(Li_x^+ Ni_{1-2x}^{2+} Ni_x^{3+})O$. Centrum defektowym jest więc w tym przypadku substytucyjny domieszkowy kation o ładunku niższym niż kationu macierzystego oraz dodatnia dziura, znajdująca się w sąsiedztwie kationu macierzystego. W przeciwieństwie do stechiometrycznego kryształu NiO , mającego barwę jasnozieloną i będącego izolatorem, kryształ zawierający domieszkowe jony litu ma barwę czarną i charakteryzuje się znacznym przewodnictwem typu p . Po dodaniu 10% atomowych litu przewodność elektryczna wzrasta 10^8 razy.



Rys. 6-4. Jony litu w węzłach sieci tlenku niklowego

Dodanie tytanu w postaci dwutlenku tytanu TiO_2 do ferrytu cynkowego o strukturze typu spinelu, powoduje powstanie półprzewodnika typu n , odpowiadającego wzorowi $Zn[Ti_x^{4+} Fe_{3-2x}^{3+} Fe_x^{2+}]O_4$. W tym przypadku za centrum defektowe uważamy substytucyjny kation o ładunku wyższym niż ładunek kationu macierzystego, plus pseudoswobodny elektron, znajdujący się w pobliżu kationu macierzystego.

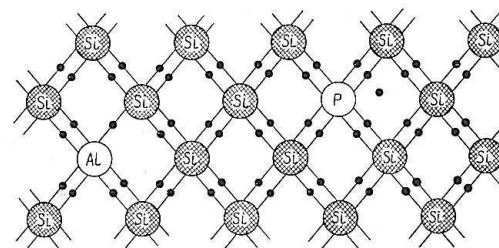
Warunkiem otrzymania półprzewodnika typu n z regulowaną wartościowością jest mała różnica rozmiarów kationu macierzystego i domieszkowego.

6.1.3. KRYSTAŁY DOMIESZKOWANE

Typowe kryształy półprzewodnikowe — jak krzem i german — ze znaczną przewagą wiązań kowalencyjnych, rozpuszczają również pewne ilości obcych atomów. Przez dodanie obcych atomów do sieci krzemu i germanu otrzymuje się tzw. struktury domieszkowe. Atomy pierwiastków IIIB i VB układu okresowego wbudowują się do sieci krzemu i germanu w pozycje węzłowe — tworząc roztwory substytucyjne, a znacznie mniejsze atomy litu, miedzi i żelaza zajmują pozycje międzywęzłowe — tworząc roztwory międzywęzłowe (rys. 6-5).

Zależnie od stosunku liczby elektronów zewnętrznych atomów domieszkowych do liczby elektronów zewnętrznych atomów macierzystych rozróżniamy defekty typu donorowego i defekty typu akceptorowego. Pierwsze nadają kryształowi cechy półprzewodnika typu n , ponieważ nośnikami prądu są elektrony nadmiarowe atomów domieszkowych, zdolne do chwytania termicznie pobudzonych elektronów; drugie nadają kryształowi cechy półprzewodnika typu p , ponieważ nośnikami prądu są dodatnie dziury, powstałe w pasmie walencyjnym sieci kryształu.

Aby zjonizować akceptory należy dostarczyć energii elektronom znajdującym się w pasmie walencyjnym. Elektron przechodząc do akceptora pozostawia dziurę w pasmie walencyjnym. Przewodność elektryczna jest związana z ruchem tych dziur w pasmie walencyjnym. Wartości energii jonizacji trójwartościowych akceptorów i pięciowartościowych donorów w krzemie i germanie podano w tabl. 6-3. Najbar-



Rys. 6-5. Obce atomy w sieci krzemu

Tablica 6-3
Wartości energii jonizacji donorów i akceptorów w krzemie i germanie [eV]

		Si	Ge
	Donory		
	P	0,045	0,0120
	As	0,049	0,0127
	Sb	0,039	0,0096
Akceptory	B	0,045	0,0104
	Al	0,057	0,0102
	Ga	0,065	0,0108
	In	0,16	0,0112

ziej rozpowszechnionymi domieszkami donorowymi w krzemie i germanie są fosfor, arsen, antymon, a domieszkami akceptorowymi — bor, glin, gal, ind. Dodanie jednego atomu boru do 10^5 atomów krzemu powoduje tysiącrotny wzrost przewodności elektrycznej krzemu w temperaturze pokojowej.

Lit dodany do krzemu lub germanu, zajmując pozycje międzywęzłowe, działa ako donor. Elektronem donorowym jest tutaj elektron walencyjny $2s$. Domieszki, które nie są zjonizowane, nie mają wpływu na przewodność elektryczną kryształu. Szczegółowe omówienie wpływu domieszek na właściwości elektryczne kryształów wykracza poza zakres niniejszego podręcznika.

Kryształ półprzewodnikowy bez domieszek, zwany kryształem półprzewodnikowym

samoistnym, zawiera jednakową liczbę dziur i elektronów. W temperaturze 300 K liczba ta wynosi:

dla krzemu $1,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$,

dla germanu $2,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$.

Opór właściwy (rezystywność) samoistnego krzemu i germanu wynosi odpowiednio $2,6 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$ i $43 \Omega \text{ cm}$.

Niektóre metale, w szczególności metale przejściowe mogą przyjąć w pozycje międzywęzłowe znaczne ilości atomów niemetalicznych. I tak np. cyrkon lub tytan, mające zwartą sieć heksagonalną, rozpuszczają ok. 66% atomowych wodoru i ok. 40% atomowych tlenu bez wywołania zmian symetrii sieci metalu. Ze względu na strukturę kryształów domieszkowane w zasadzie powinno traktować się jako kryształy z defektami, jednakże właściwości takiego roztworu nie wykazują istotnych zmian w porównaniu z metalem nie domieszkowanym, jakich należałoby się spodziewać po kryształach z defektami.

6.2. DEFEKTY LINIOWE

6.2.1. DYSLOKACJE KRAWĘDZIOWE I ŚRUBOWE

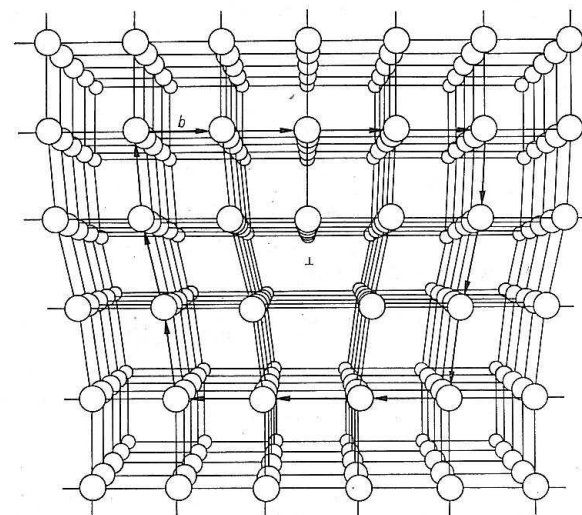
Defekty liniowe w kryształach nazywane są dyslokacjami. *Dyslokacja jest lokalnym zaburzeniem prawidłowości budowy wewnętrznej ciała stałego polegającym na występowaniu liniowego zbioru atomów, których koordynacja różni się od koordynacji charakterystycznej dla danej struktury. Linie graniczne oddzielające zaburzony obszar kryształu od niezaburzonego nazywamy linią dyslokacyjną lub po prostu dyslokacją.*

Rozróżnia się dwa graniczne przypadki dyslokacji:

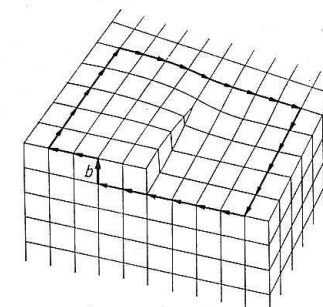
- 1) *Dyslokację krawędziową*, utworzoną z prostej linii atomów, z których każdy jest otoczony przez mniejszą liczbę atomów niż atomy w obszarze niezaburzonego, zniekształconego.
- 2) *Dyslokację śrubową*, składającą się z linii atomów mających zniekształcone wielościany koordynacyjne przy zachowaniu prawidłowej liczby koordynacyjnej.

Strukturę dyslokacji krawędziowej pokazano na rys. 6-6. Linie dyslokacyjne, która na pokazanym schemacie jest prostopadła do płaszczyzny rysunku, można wyobrazić sobie jako brzeg płaszczyzny wstawionej w część kryształu. Płaszczyznę taką nazywa się niekiedy półpłaszczyzną. W zdeformowanej w ten sposób strukturze atomy części kryształu zawierającej półpłaszczyznę ulegają ściśnięciu, natomiast atomy w części bez półpłaszczyzny są poddane rozciąganiu.

Dyslokacja śrubowa powstaje w wyniku przesunięcia pewnej części kryształu w stosunku do pozostałej w sposób pokazany schematycznie na rys. 6-7. Dyslokacja śrubowa oznacza granicę między przesuniętą i nieprzesuniętą częścią kryształu. Nazwa dyslokacji pochodzi stąd, że dyslokacja śrubowa przekształca kolejne płaszczyzny atomowe w powierzchnie śrubowe. Zniekształcenie wielościanu koordynacyjnego wzdłuż linii dyslokacji śrubowej jest widoczne na rys. 6-8. W przypadku przedstawionym na rysunku wielościanem koordynacyjnym w obszarze niezaburzo-



Rys. 6-6. Model dyslokacji krawędziowej

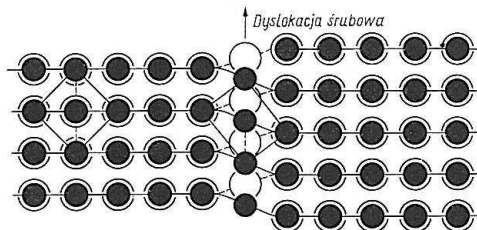


Rys. 6-7. Model dyslokacji śrubowej

nym jest ośmiościan umiarowy. W pobliżu dyslokacji ośmiościan jest wyraźnie zniekształcony.

Dyslokację można opisać za pomocą tzw. konturu Burgersa, utworzonego przez poprowadzenie wokół linii dyslokacyjnej w płaszczyźnie prostopadłej do linii dyslokacyjnej, pętli, złożonej z równej liczby odcinków translacyjnych. *Odcinek potrzebny do zamknięcia konturu nazywa się wektorem Burgersa.* Na rys. 6-6 i 6-7 pokazano kontury i wektory Burgersa dla dyslokacji krawędziowej i śrubowej. Kierunek i wielkość przesunięcia (dyslokacji) atomów w sieci kryształu są więc określone przez wektor Burgersa. Przy dyslokacji krawędziowej otrzymuje się kontur Burgersa

w jednej płaszczyźnie — wektor Burgersa jest więc prostopadły do linii dyslokacyjnej. W przypadku dyslokacji śrubowej do zamknięcia konturu Burgersa konieczne jest poprowadzenie odcinka, odpowiadającego wektorowi Burgersa, równoległe do linii dyslokacyjnej.



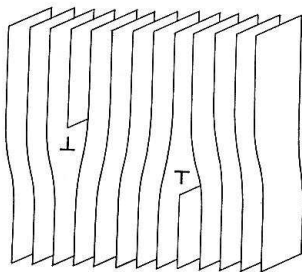
Rys. 6-8. Zniekształcenie wielokątów koordynacyjnych wzdłuż linii dyslokacyjnej śrubowej [Zaczerpnięto z: Azaroff L. V.: Introduction to Solids. Mc Graw-Hill, 1960, za zgodą Mc Graw-Hill Book Comp.]

Zależnie od położenia wektora Burgersa względem linii dyslokacyjnej możemy w następujący sposób zdefiniować dwa graniczne przypadki dyslokacji:

— *dyslokację krawędziową* — jako dyslokację z wektorem Burgersa prostopadłym do linii dyslokacyjnej;

— *dyslokację śrubową* — jako dyslokację z wektorem Burgersa równoległym do linii dyslokacyjnej.

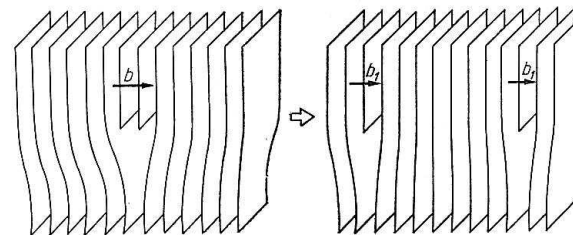
Dyslokacje krawędziowe oznaczają się symbolem $\perp$ lub $\top$, przy czym kreska pionowa wskazuje na położenie półpłaszczyzny, a pozioma — kierunek poślizgu. Kreska pionowa nad poziomą symbolizuje dyslokację krawędziową dodatnią, kreska pionowa umieszczona pod poziomą — dyslokację krawędziową ujemną (rys. 6-9). Podobnie rozróżnia się dodatnią i ujemną dyslokację śrubową zależnie od tego, czy spiralny tor przedłużonej pętli wokół dyslokacji śrubowej jest prawoskrętny (+) czy też lewoskrętny (-). Podział dyslokacji na dodatnie i ujemne ma znaczenie jedynie przy rozważaniu wzajemnego oddziaływania dyslokacji na siebie.



Rys. 6-9. Schematyczne przedstawienie dyslokacji krawędziowych o przeciwnych znakach

6.2.2. DYSLOKACJE WIELOKROTNE I CZĘŚCIOWE

Zależnie od wielkości wektora Burgersa rozróżniamy *dyslokacje pełne, częściowe i wielokrotne*. W dyslokacji pełnej wektor Burgersa jest jednym z wektorów sieci translacyjnej Bravais'go. Dyslokacje częściowe mają wartość skalarną wektora Burgersa mniejszą od odległości translacyjnej. Ze względu na duże znaczenie tych dyslokacji są one omówione w p. 6.3. Dyslokacje z wektorem Burgersa, będącym wielokrotnością wektora translacyjnego sieci Bravais'go, są nietrwałe i rozpadają się na dyslokacje o mniejszym wektorze Burgersa (rys. 6-10).



Rys. 6-10. Rozpad dyslokacji wielokrotnych

W konkretnej strukturze kryształu może występować niewiele trwałych wektorów Burgersa. Dyslokacje z nietrwałymi wektorami Burgersa oddziałują na siebie wzajemnie tworząc dyslokacje trwałe, przy czym wydzielają się pewną ilość energii. Energia dyslokacji trwałej jest zawsze mniejsza od energii dyslokacji nietrwałej. Reakcję dyslokacyjną, w której następuje rozpad pewnej nietrwałej dyslokacji b_1 na dwie trwałe dyslokacje b_2 i b_3 można zapisać za pomocą równania wektorowego:

$$b_1 \rightarrow b_2 + b_3 \quad (6-5)$$

Rozpad dyslokacji z wydzieleniem energii przebiega tak długo, dopóki nie pozostanie w kryształcie kilka dyslokacji pełnych z wektorami Burgersa, odpowiadającymi najkrótszym odcinkom translacyjnym w sieci danego kryształu.

Zgodnie z regułą Franka energia dyslokacji jest proporcjonalna do kwadratu wartości liczbowej wektora Burgersa

$$E \sim b^2 \quad (6-6)$$

Wartość liczbową wektora Burgersa $a [hkl]$ jest równa $a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Dyslokacja o wartości minimalnej b^2 jest więc najtrwalsza w danej strukturze. Aby mógł nastąpić rozpad dyslokacji, musi być spełniony warunek $b_1^2 > (b_2^2 + b_3^2)$. Jeżeli $b_1^2 < (b_2^2 + b_3^2)$, rozpad dyslokacji b_1 jest niemożliwy. Przy $b_1^2 = b_2^2 + b_3^2$ rozpad jest nieokreślony.

W prostej sieci regularnej P_{reg} najkrótszymi odcinkami translacyjnymi są kolejno odcinki w następujących kierunkach krystalograficznych:

Kierunek	Odległość translacyjna	Oznaczenie dyslokacji
$\langle 100 \rangle$	a	$a\langle 100 \rangle$
$\langle 110 \rangle$	$a\sqrt{2}$	$a\langle 110 \rangle$
$\langle 111 \rangle$	$a\sqrt{3}$	$a\langle 111 \rangle$

W sieci P_{reg} trwała jest jedynie dyslokacja $a\langle 100 \rangle$. Dyslokacja $a\langle 110 \rangle$ może rozpaść się na dwie dyslokacje typu $a\langle 100 \rangle$ zgodnie z równaniem

$$a[110] = a[100] + a[010] \quad (6-7)$$

jednakże przejście to jest jednakowo prawdopodobne w obu kierunkach, ponieważ po obu stronach równania układy mają tę samą energię

$$(a\sqrt{2})^2 = a^2 + a^2 \quad (6-8)$$

Podobnie nieokreśloną jest dyslokacja $a\langle 111 \rangle$, ponieważ w przejściu

$$a[111] = a[100] + a[010] + a[001] \quad (6-9)$$

obie strony równania są energetycznie równoważne: $(a\sqrt{3})^2 = a^2 + a^2 + a^2$.

Wektory Burgersa trwałe i nieokreślone dla trzech typów sieci translacyjnych (Bravais'go) układu regularnego oraz sieci heksagonalnej zwartej podano w tabl. 6-4.

Tablica 6-4

Trwałe i nieokreślone wektory Burgersa w niektórych typach struktur

Typ struktury	Trwała	Nieokreślona
Regularna prymitywna	$a\langle 100 \rangle$	$a\langle 110 \rangle, a\langle 111 \rangle$
Regularna przestrzennie centrowana	$\frac{1}{2} a\langle 111 \rangle, a\langle 100 \rangle$	—
Regularna ściennie centrowana	$\frac{1}{2} a\langle 110 \rangle$	$a\langle 100 \rangle$
Heksagonalna zwarta	$\frac{1}{3} a\langle 11\bar{2}0 \rangle, c\langle 0001 \rangle$	$\sqrt{a^2 + c^2} \langle 11\bar{2}3 \rangle$

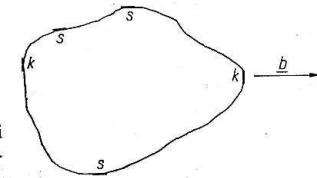
Trwałymi dyslokacjami w kryształach są dyslokacje z wektorami Burgersa wyznaczonymi przez najkrótsze odległości translacyjne w kryształach, a więc z wektorami w kierunkach najgęściej obsadzonych przez atomy.

W strukturach dwu i więcej składnikowych zależności geometryczne dyslokacji są bardziej złożone. Np. dla struktury typu NaCl z dyslokacjami krawędziowymi półplaszczyny składają się z pary plaszczyn sieciowych, co wynika z elektrycznej obojętności układu. Trwałe wektory Burgersa trzech pospolitych typów struktur chlorku sodu, chlorku cezu i fluorku wapnia, wynoszą:

dla struktur typu NaCl i typu CaF_2 (sieci F) $\frac{1}{2} a\langle 110 \rangle$;

dla struktur typu Cl (sieć P) $a\langle 100 \rangle$.

W ogólnym przypadku w kryształach występują dyslokacje mieszane, w których możemy wyróżnić składowe krawędziowe i śrubowe. Linia dyslokacyjna dyslokacji mieszanej jest linią krzywą. Dyslokacje czysto krawędziowe i czysto śrubowe występują tylko w pewnym położeniu, jak to zaznaczono na rys. 6-11 przedstawiającym schematycznie krzywą dyslokacyjną zamkniętą — zwaną *pętlą dyslokacyjną*. Wektor Burgersa takiej dyslokacji tworzy w różnych miejscach różne kąty z linią dyslokacyjną, zachowując przy tym stały kierunek.



Rys. 6-11. Składowe krawędziowe i śrubowe dyslokacji w pętli dyslokacyjnej; k — dyslokacja krawędziowa, s — dyslokacja śrubowa

Linia dyslokacyjna nie może urywać się wewnątrz kryształu, musi albo dochodzić do powierzchni kryształu albo poprzez kombinację dyslokacji krawędziowych, śrubowych i mieszanych tworzyć wewnątrz kryształu pętle.

6.2.3. GĘSTOŚĆ DYSLOKACJI

Do scharakteryzowania stopnia doskonałości strukturalnej kryształu rzeczywistego zawierającego dyslokacje używa się pojęcia *gęstości dyslokacji*, przez które rozumiemy *liczbę dyslokacji przecinających powierzchnię o przekroju 1 cm^2* . Gęstość dyslokacji ciał stałych waha się w bardzo szerokich granicach, tj. $0 \dots 10^{13}$ linii dyslokacyjnych na 1 cm^2 . Przykładowo gęstość dyslokacji w różnych materiałach podano w tabl. 6-5.

Gęstość dyslokacji w ciele zależy głównie od czystości chemicznej substancji i warunków, w jakich następuje krystalizacja. Dzięki specjalnie utrzymywanym

Tablica 6-5

Gęstość dyslokacji w niektórych materiałach

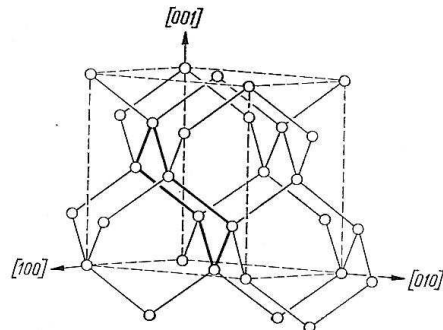
Materiał	Gęstość dyslokacji (liczba linii na 1 cm^2)
— bardzo zniszczony,	10^{13}
— zniszczony,	$10^{12} \dots 10^{11}$
— polikrystaliczny wygrzewany	10^8
Monokryształy metali	$10^7 \dots 10^6$
Monokryształy półprzewodników	$10^4 \dots 10^2$
Monokryształy bezdyslokacyjne Si, Ge, GaAs	bliska 0

korzystnym warunkom procesu krystalizacji otrzymuje się obecnie bezdyslokacyjne kryształy niektórych substancji o stosunkowo dużych wymiarach (np. krzemu, germanu, arsenku galu). Prawie doskonałą strukturę wykazują również kryształy nitkowe zwane wąsami (z ang. whiskers) niektórych metali. Kryształy nitkowe osiągają długość kilku centymetrów przy wymiarze poprzecznym $10^{-4} \dots 10^{-2}$ cm.

Powstanie dyslokacji w kryształach doskonałych jest możliwe jedynie przy działaniu naprężenia zewnętrznego. Jednorodne ogrzanie, powodujące czyste ruchy cieplne elementów budowy kryształu, nie może wywołać powstania dyslokacji w kryształach bezdyslokacyjnych. Drgania cieplne, które w zasadzie pobudzają jedynie obszary o bardzo małych wymiarach, nie są w stanie dostarczyć dostatecznie dużej energii, koniecznej do wytworzenia dyslokacji. Jeżeli kryształ zawiera już dyslokacje, np. powstałe w procesie wzrostu kryształu, to wystarczy niekiedy bardzo małe naprężenie, aby nastąpił proces pomnożenia dyslokacji.

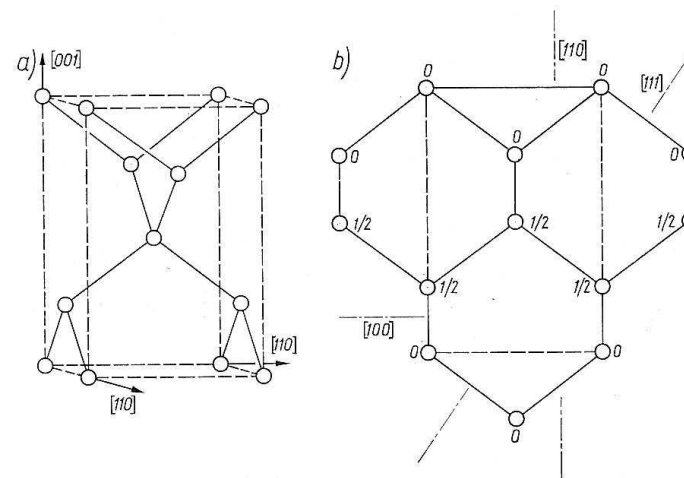
6.2.4. DYSLOKACJE W STRUKTURZE TYPU DIAMENTU

Do rozważań nad geometrią struktury dyslokacyjnej w sieci diamentu dogodnie jest przedstawić niezdeformowaną sieć diamentu w nieco inny sposób od podanego w p. 4.1. Na rys. 6-12 przedstawiono konfigurację atomów w diamencie z zaznaczeniem regularnej komórki elementarnej. Linie łączące atomy są wyznaczone przez kierunki wiązań $\langle 111 \rangle$. W sieci możemy wyróżnić wygięte sześcioboki (zaznaczone



Rys. 6-12. Sieć diamentu z zaznaczeniem konfiguracji krzesłkowej pierścieni sześciobocznych [Zaczerpnięto z: Hornstra J.: Dislocations in diamond lattice. Physics & Chemistry of Solids, 1958. Vol. 5, za zgodą autora i Microforms International Marketing Corporation]

na rysunku grubą linią) typowe dla organicznych związków węgla, które w chemii organicznej są nazywane konfiguracją krzesłkową. W drugiej, typowej konfiguracji atomów w związkach węgla, nazywanej łódką, sześcioboki wygięte są w tym samym kierunku, przypominając kształtem łódkę. Konfigurację łódkową spotyka się w sieci diamentu tylko wtedy, gdy występuje w niej dyslokacja śrubowa.



Rys. 6-13. Komórka tetragonalna diamentu; a) rysunek perspektywiczny, b) rzut komórki na płaszczyznę $(1\bar{1}0)$

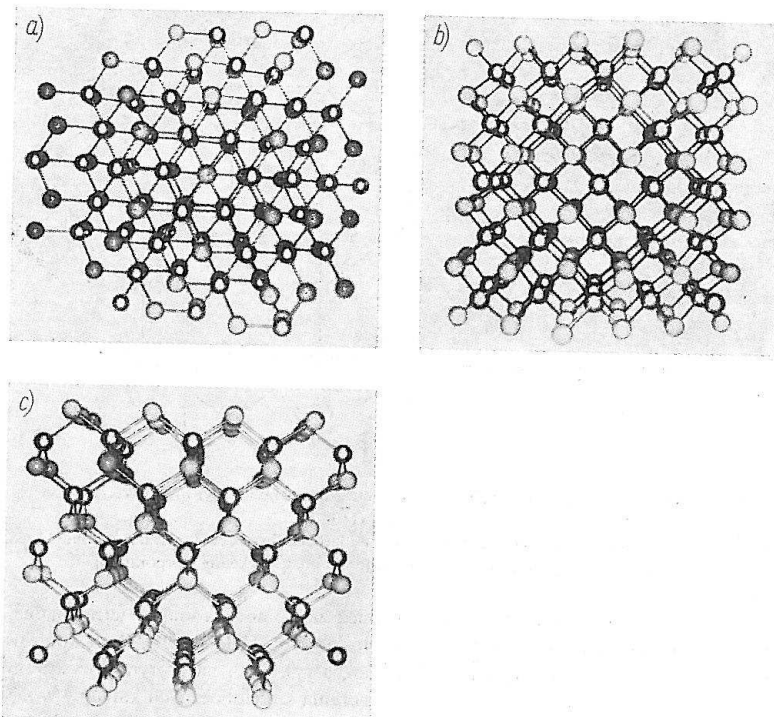
[Zaczerpnięto z: Hornstra J.: Dislocations in diamond lattice. Physics & Chemistry of Solids, 1958, Vol. 5, za zgodą autora i Microforms International Marketing Corporation]

Sieć diamentu można przedstawić również za pomocą komórki tetragonalnej. Krawędziami komórki są wtedy proste sieciowe $[110]$, $[\bar{1}10]$ i $[001]$. Rzut komórki tetragonalnej na płaszczyznę $[1\bar{1}0]$ pokazano na rys. 6-13, na którym dorysowano również części komórek sąsiednich dla zaznaczenia sześciobocznych kanałów w kierunku $[1\bar{1}0]$. Warto przy tym nadmienić, że kanały w tym kierunku są największe. Wielkość kanałów w różnych kierunkach w sposób schematyczny ilustrują fotografie modelu struktury diamentu (rys. 6-14).

Przez obrót rys. 6-12 i rys. 6-13b w ten sposób, aby jeden z kierunków wiązań $[111]$ był pionowy, otrzymamy odpowiednio rys. 6-15a i b.

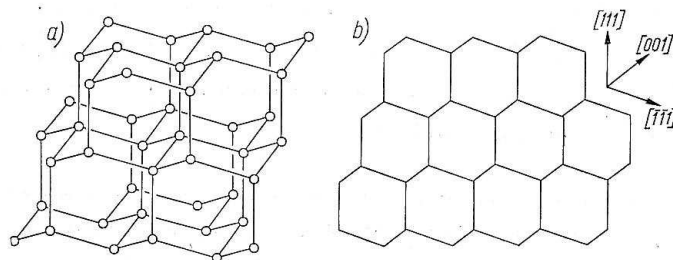
Najkrótszymi wektorami translacyjnymi, tj. wektorami łączącymi dwa najbliższe atomy kryształograficznie równoważne, są wektory $\frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$ ¹⁾. Wektory $\frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$ są dozwolonymi wektorami Burgersa w sieci diamentu. Dyslokacje z wektorami Burgersa $\frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$ są najbardziej trwałe.

¹⁾ Należy tutaj odróżnić najmniejszą odległość międzyatomową, która w strukturze diamentu wynosi $\frac{1}{4}a\langle 111 \rangle$. Jak wiemy, wektor $\frac{1}{4}a\langle 111 \rangle$ nie jest jednakże wektorem sieciowym, ponieważ nie łączy atomów symetrycznie równoważnych; atom 000 i $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ mają nieidentyczne otoczenie (p. 4.1.1.).



Rys. 6-14. Kanäle w strukturze typu diamentu i sfalerytu: a) w kierunku [111]; b) w kierunku [100]; c) w kierunku [110]

[Zaczerpnięto z: *Whitton J. L., Carter G., Freeman J. H., Garo G. A.: The Implantation Profiles of 10, 20 and 40 keV 85 Kr in Gallium Arsenide. Journ. Mat. Science, 1969, Vol. 4, za zgodą Chapman and Hall Ltd*]

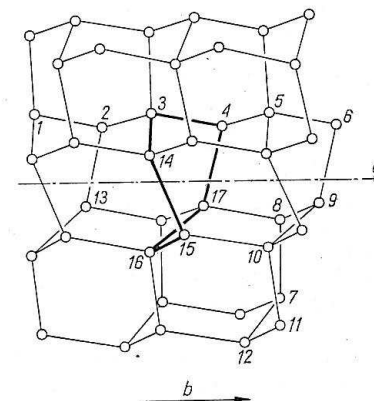


Rys. 6-15. Sieć diamentu: a) w kierunku [111] ustawionym pionowo; b) rzut na płaszczyznę (110)

Wynika z tego, że w sieci diamentu istnieją trzy typy dyslokacji prostych, których zarówno wektory Burgersa jak i osie leżą wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$ (kąty między kierunkami $\langle 110 \rangle$ w sieci regularnej mogą mieć następujące wartości: 0° , 60° i 90°). Zależnie od kąta między osią dyslokacji i wektorem Burgersa wyróżniamy następujące trzy dyslokacje proste:

Nazwa dyslokacji	Kąt między osią dyslokacji a wektorem Burgersa	Płaszczyzna poślizgu
śrubowa	0°	—
60-stopniowa	60°	{111}
krawędziowa	90°	{100}

Dyslokacja śrubowa. Jedną z najprostszyc postaci dyslokacji śrubowych pokazano na rys. 6-16. Śrubowy charakter dyslokacji można wykazać przez porównanie normalnej struktury sześcioboku 7-8-9-10-11-12-7 części niezdeformowanej ze strukturą 13-2-3-14-15-16-17. W sieci doskonałej atom 7 stanowi początek i ko-



Rys. 6-16. Dyslokacja śrubowa w strukturze typu diamentu
[Zaczerpnięto z: *Hornstra J.: Dislocations in Diamond Lattice. Physics & Chemistry of Solids, 1958. Vol 5, za zgodą autora i Microforms International Marketing Corporation*]

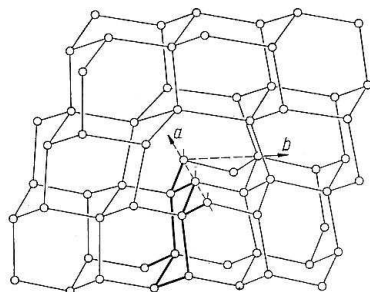
niec pętli sześcioboku, w sieci z dyslokacją istnieje przerwa pomiędzy atomami 13 i 17. Wektor łączący atomy 13 i 17 jest równy wektorowi Burgersa. Sześciobok wokół osi ma kształt zdeformowanej łódki 3-14-15-16-17-4-3, zaznaczonej na rysunku grubymi liniami.

Istnieją również możliwości innych konfiguracji tworzących dyslokację śrubową, jednakże najbardziej prawdopodobną w strukturze germanu i krzemu jest konfiguracja pokazana na rys. 6-16.

Dyslokacja 60-stopniowa. Dyslokację 60-stopniową pokazano na rys. 6-17. Składowa śrubowa jest tutaj bardzo mała i prawie niewidoczna. Dominuje składowa krawędziowa z półpłaszczyzną, składającą się z podwójnej warstwy atomów. Półpłaszczyzna ta zaznaczona jest na rysunku grubymi liniami. Atomy tworzące kraniec tej półpłaszczyzny mają zerwane wiązania.

Dyslokacja 60-stopniowa leży w płaszczyźnie poślizgu (111) w kierunku $[01\bar{1}]$. Jej wektor Burgersa leży w kierunku $[\bar{1}10]$ pod kątem 60° do $[01\bar{1}]$. (Zależności kątowne można łatwo sprawdzić na wzorcowym rzucie stereograficznym (111), pokazanym na rys. 1-28).

Dyslokacja śrubowa i 60-stopniowa są głównymi dyslokacjami, jakie powstają podczas deformacji plastycznej.

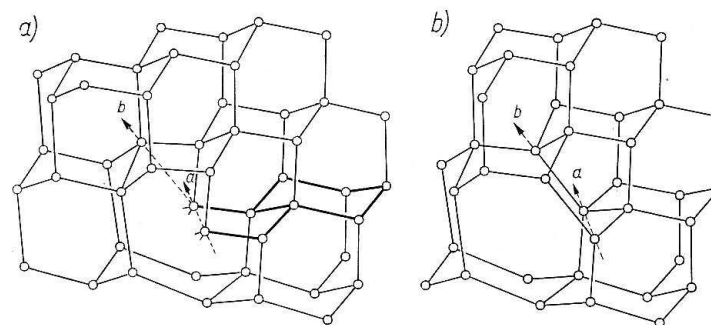


Rys. 6-17. Dyslokacja 60-stopniowa w strukturze typu diamentu
[Zaczerpnięto z: *Hornstra J.*: Dislocations in Diamond Lattice. Physics & Chemistry of Solids, 1958. Vol 5, za zgodą autora i Microform International Marketing Corporation]

Dyslokacja krawędziowa. Dwie możliwe konfiguracje dyslokacji krawędziowych pokazano na rys. 6-18. Oś dyslokacji jest wyznaczona przez kierunek $[1\bar{1}0]$, wektor Burgersa leży w kierunku $[110]$, a płaszczyzną poślizgu jest płaszczyzna (001). Podwójną półpłaszczyznę zaznaczono grubymi liniami.

Atomy wzdłuż osi mają po dwa wolne wiązania. Po opuszczeniu tych atomów i połączeniu wolnych wiązań powstaje konfiguracja jak na rys. 6-18b. Przejście z konfiguracji przedstawionej na rys. 6-18a do konfiguracji przedstawionej na rys. 6-18b jest możliwe tylko wskutek wędrówki luk lub atomów międzywęzłowych w dostatecznie wysokiej temperaturze. W konfiguracji przedstawionej na rys. 6-18b występują pierścienie pięcio- i siedmioatomowe zamiast sześciatomowych.

Oprócz wyżej przedstawionych trzech najważniejszych typów dyslokacji w sieci diamentu mogą występować jeszcze inne, bardziej złożone typy dyslokacji z wektorem Burgersa $\frac{1}{2}a$ $[110]$, jednakże z osiami dyslokacji w kierunkach $[211]$ lub $[100]$. Dla takich dyslokacji kąty między osią dyslokacji i wektorem Burgersa mogą wynosić: 30° , 45° , $54,7^\circ$, $73,2^\circ$ i 90° .



Rys. 6-18. Dyslokacje krawędziowe w strukturze typu diamentu
[Zaczerpnięto z: *Hornstra J.*: Dislocations in Diamond Lattice. Physics & Chemistry of Solids, 1958. Vol 5, za zgodą autora i Microforms International Marketing Corporation]

6.3. DEFEKTY PŁASKIE

Częstymi defektami płaskimi w kryształach są błędy ułożenia polegające na zaburzeniu normalnej kolejności warstw. Jeżeli naruszenie kolejności warstw obejmuje tylko część kryształu, to wtedy granicę tego naruszenia stanowi dyslokacja częściowa. W dyslokacji częściowej wektor Burgersa jest mniejszy od wektora translacyjnego. Rozróżnia się dwa główne rodzaje dyslokacji częściowych: dyslokację częściową Shockleya i dyslokację częściową Franka.

6.3.1. DYSLOKACJE SHOCKLEYA

W kryształach o strukturze typu A1 płaszczyznami poślizgu są najgęściej obsadzone płaszczyzny $\{111\}$, a kierunkami poślizgu kierunki $\langle 110 \rangle$. Jednemu z tych kierunków poślizgu odpowiada wektor Burgersa $b_1 = \frac{1}{2}a[10\bar{1}]$. Dyslokacja z takim wektorem Burgersa jest trwała dla struktury typu A1, może ona jednakże ulec rozpadowi na dwie częściowe dyslokacje zgodnie z równaniem (rys. 6-19a)

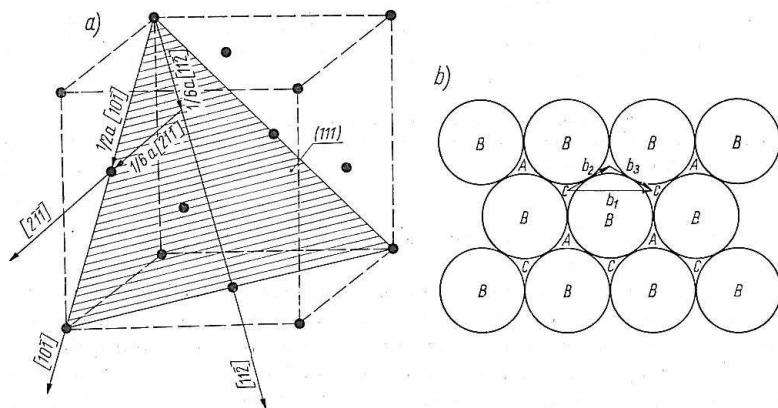
$$\frac{1}{2}a[10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}a[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{6}a[11\bar{2}]$$

Rozpadowi temu towarzyszy zmniejszenie energii układu z $\frac{1}{2}a^2$ do $\frac{1}{3}a^2$ zgodnie z regułą Franka (6-6).

Obserwowany poślizg atomów wzdłuż kierunku $[10\bar{1}]$, symbolizowany przez wektor Burgersa b_1 , możemy wyobrazić sobie jako wynik przesunięcia drogą zryzakowaną $C \rightarrow A \rightarrow C$ wzdłuż dwóch wektorów

$$b_2 = \frac{1}{6} a[2\bar{1}\bar{1}] \quad i \quad b_3 = \frac{1}{6} a[1\bar{1}\bar{2}]$$

Na rysunku 6-19b przedstawiono układ atomów w płaszczyźnie (111). Atomy leżące w płaszczyźnie rysunku oznaczono literą *B*, a pozycje atomów pod i nad warstwą *B* odpowiednio literami *A* i *C*. Poślizg wzdłuż jednego z wektorów np. b_3 powoduje naruszenie normalnej kolejności warstw w kierunku [111]. Zaburzona kolejność warstw wynosi $ABCAB^+ABC$ zamiast normalnej $...ABCABC...$, przy czym strzałka oznacza miejsce poślizgu. Taki porządek zapisu kolejności warstw



Rys. 6-19. Kierunki przesunięcia atomów w płaszczyźnie (111) w strukturze typu A1: a) rzut perspektywiczny, b) rzut na płaszczyznę (111);

$$b_2 = \frac{1}{6} a[2\bar{1}\bar{1}], \quad b_3 = \frac{1}{6} a[1\bar{1}\bar{2}], \quad b_1 = \frac{1}{2} a[10\bar{1}]$$

wskazuje, że atomy warstwy *C* zostały przesunięte w kierunku $[1\bar{1}\bar{2}]$ i zajęły położenia charakterystyczne dla atomów warstwy *A*. Rozpad pełnej dyslokacji na dwie częściowe jest więc związany z powstaniem błędu ułożenia, przy czym w tym przypadku płaszczyzna poślizgu leży w płaszczyźnie błędu ułożenia.

Miedzy dyslokacjami częściowymi działa siła odpychająca, która przeciwdziała napięciu powierzchniowemu błędu ułożenia; utrzymuje ona dyslokację w stanie równowagi przy pewnej określonej odległości, wynoszącej 1 ... 20 odległości międzyatomowych; np. w glinie odległość między tymi dyslokacjami wynosi ok. 50 Å.

Również w kryształach o strukturze typu A3 pełna dyslokacja $\frac{1}{3} a[2\bar{1}\bar{1}0]$ ulega rozpadowi na dwie dyslokacje częściowe zgodnie z równaniem

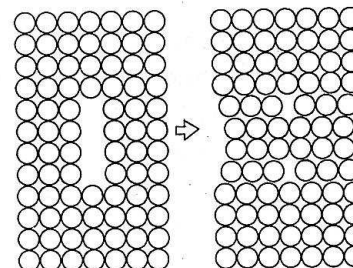
$$\frac{1}{3} a[2\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow \frac{1}{3} a[1\bar{1}00] + \frac{1}{3} a[10\bar{1}0] \quad (6-10)$$

Rozpadowi temu towarzyszy zmniejszenie energii układu.

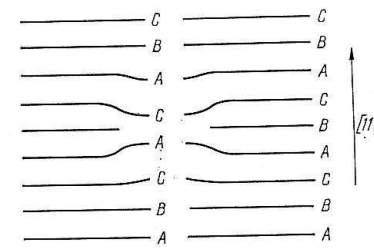
Procesy poślizgu, związane z rozpadem pełnych dyslokacji na dyslokacje częściowe, mają miejsce również w dyslokacjach śrubowych. Cechą dyslokacji śrubowych jest równoległość wektora Burgersa do linii dyslokacyjnej; z tego względu dyslokacja śrubowa nie ma ściśle określonej płaszczyzny poślizgu i każda płaszczyzna zawierająca linię dyslokacyjną może działać skutecznie jako płaszczyzna poślizgu. Dyslokacje częściowe powstałe z dyslokacji śrubowej mają charakter dyslokacji mieszanych, w których występują składowe krawędziowe i składowe śrubowe.

6.3.2. DYSLOKACJE FRANKA

Jednym z najprostszych mechanizmów powstania dyslokacji częściowej Franka jest zapadnięcie się większego skupiska luk. Nagromadzenia się luk sieciowych w kryształach można osiągnąć przez ogrzanie kryształu do wysokiej temperatury i nagłe oziębienie lub przez napromieniowanie kryształu neutronami prędkimi lub jonami. Skupisko luk, które najczęściej ma kształt dysku, po osiągnięciu pewnej wielkości zapada się tworząc parę różnoimiennych dyslokacji krawędziowych — tzw. pętlę dyslokacyjną krawędziową (rys. 6-20).



Rys. 6-20. Tworzenie się dyslokacji przez zapadnięcie się skupiska luk



Rys. 6-21. Kolejność warstw zwartego ułożenia w strukturze typu A1 z dyslokacją Franka

W kryształach o strukturze typu A1 luki sieciowe gromadzą się na płaszczyznach $\{111\}$. Pętla dyslokacyjna, powstała po zapadnięciu się dysku luk, ma wektor Burgersa $\mathbf{b} = \frac{1}{3} a[111]$ — jest on więc prostopadły do płaszczyzny (111). Równocześnie powstaje błąd ułożenia polegający na braku w pewnym obszarze jednej z warstw atomowych. Patrząc wzdłuż płaszczyzn (111), błąd ułożenia warstw przedstawia się jak na rys. 6-21. Zaburzenie porządku ułożenia, zwane w tym przypadku dyslokacją częściową Franka, można zapisać w następujący sposób: $ABCAB^+ABC$. Zapis taki oznacza brak warstwy *C* w pewnym obszarze kryształu.

Aby doprowadzić dyslokację Franka do poślizgu, należałoby usunąć błąd ułożenia tej warstwy i przenieść do innej. Energetycznie krok taki jest bardzo mało

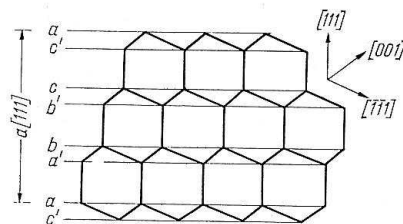
prawdopodobny i praktycznie dyslokacja Franka nie ulega poślizgowi. Dyslokacja bez możliwości poślizgu jest nazywana *dyslokacją osiadłą* w przeciwieństwie do dyslokacji przemieszczalnej, która może ulec poślizgowi (jak np. dyslokacja częściowa Shockleya).

6.3.3. BŁĘDY UŁOŻENIA W STRUKTURZE TYPU DIAMENTU

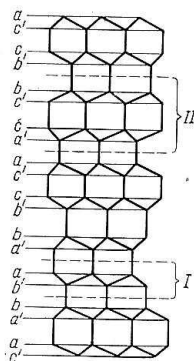
W strukturze typu diamentu (A4) możemy wyróżnić w kierunku $\langle 111 \rangle$ trzy pary warstw $aa' bb' cc'$ (rys. 6-22), przy czym odległość warstw w parze jest trzykrotnie większa niż odległość między dwiema warstwami należącymi do dwóch różnych par

$$d_{a-c'} = \frac{1}{12} a[111], \quad d_{a-a'} = \frac{1}{4} a[111]$$

Dyslokacje częściowe leżą między warstwami gęsto obsadzonymi, które są związane poprzez trzy wiązania. Podwójna warstwa a może przekształcić się w podwójną warstwę b lub w podwójną warstwę c przez przesunięcie typu $\frac{1}{6} a[211]$.



Rys. 6-22. Kolejność podwójnych warstw (111) w strukturze typu diamentu



Rys. 6-23. Błędy ułożenia w strukturze typu diamentu. Rzut na płaszczyznę $\{110\}$
[Zaczerpnięto z: *Hornstra J.*: Dislocations in Diamond Lattice. Physics & Chemistry of Solids, 1958. Vol. 5, za zgodą autora: Microforms International Marketing Corporation]

Błędy ułożenia w strukturze typu A4 można wprowadzić na dwa różne sposoby, otrzymując dwa typy błędu ułożenia:

- typ I — przez usunięcie podwójnej warstwy — błąd ułożenia wewnętrzny;
- typ II — przez wstawienie podwójnej warstwy — błąd ułożenia zewnętrzny.

Po przemieszczeniach takich powstają w strukturze kryształu pasma o grubościach $\frac{1}{3} a[111]$ w błędzie ułożenia typu I i $\frac{2}{3} a[111]$ w błędzie ułożenia typu II.

Strukturę obu typów zaburzeń pokazano na rys. 6-23, na którym można zauważyć zaburzoną kolejność warstw: $aa' bb' aa'$ w zaburzeniu typu I i $aa' cc' bb' cc' aa'$ w zaburzeniu typu II.

Zaburzenie typu I, które jest również dyslokacją, może powstać z dyslokacji 60-stopniowej zgodnie z reakcją

$$\frac{1}{2} a[10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6} a[11\bar{2}] + \frac{1}{6} a[2\bar{1}\bar{1}] \quad (6-11)$$

Reakcja ta jest analogiczna do reakcji, w której powstaje dyslokacja częściowa Shockleya. Dyslokacje typu I w strukturze typu A4 są więc dyslokacjami częściowymi Shockleya, przy czym błąd ułożenia jest równoległy do płaszczyzny poślizgu $\{111\}$. Zgodnie z regułą Franka dyslokacje te są bardziej trwałe niż pełna dyslokacja 60-stopniowa. Rozpad dyslokacji 60-stopniowej na dyslokację częściową Franka jest pod względem energetycznym niekorzystny. Natomiast prosta dyslokacja krawędziowa może ulec jedynie rozpadowi na dyslokację częściową Franka.

Dyslokacje częściowe z zewnętrznym błędem ułożenia (typu II) są mało prawdopodobne.

6.3.4. GRANICE ZIARN

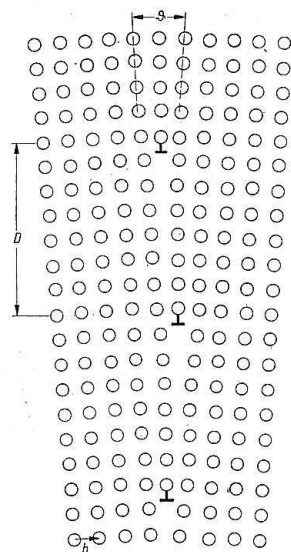
Niekiedy dyslokacje w kryształach mogą tworzyć taki układ, że powstają granice ziarn. *Granice ziarn oddzielają obszary kryształu, które różnią się wzajemną orientacją krystalograficzną sieci.* Wielkość tej dezorientacji może wahać się od kilku sekund kątowych do kilkudziesięciu stopni. Jeżeli wzajemna dezorientacja dwóch obszarów kryształu wynosi mniej niż dwa stopnie, to umownie granicę między tymi obszarami nazywamy *granicą niskokątową*, a obszary oddzielone tą granicą — *blokami mozaikowymi* lub *podziarnami*. W przypadku dezorientacji większej niż 2 stopnie mówimy o ziarnach i *granicach wysokokątowych*. Budowa zarówno granic niskokątowych jak i wysokokątowych jest związana z układem dyslokacji.

W najprostszym przypadku granica niskokąтова jest zbudowana z dyslokacji jednego rodzaju (np. z kilku dyslokacji krawędziowych). Strukturę takiej granicy pokazano na rys. 6-24. Oba graniczące ze sobą obszary są po obu stronach granicy nachylone względem siebie, przy czym oś obrotu leży w granicy. Jest to tzw. *granica nachyleniowa*. Wielkość nachylenia można obliczyć korzystając z zależności

$$\vartheta = \frac{b}{D} \quad (6-12)$$

przy czym: b — wektor Burgersa;

D — odległość między dyslokacjami.

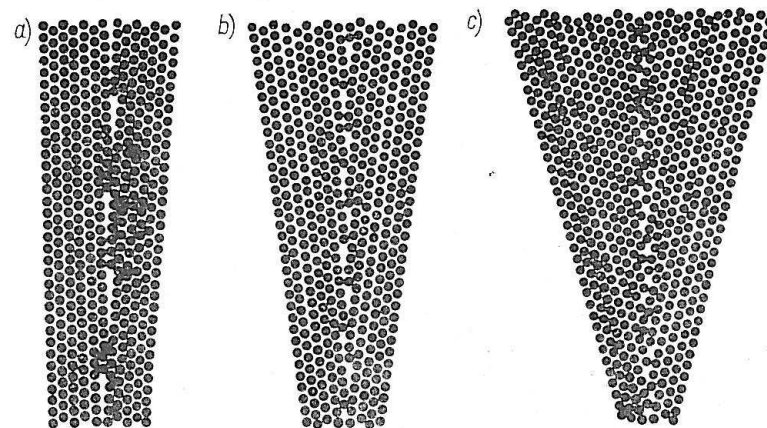


Rys. 6-24. Struktura granicy niskokątowej złożonej z czystych dyslokacji krawędziowych
[Zaczerpnięto z: Kleber W., Meyer K., Schoenborn W.: Einführung in die Kristallphysik. Akademik Verlag, 1968, za zgodą autorów i Akademik Verlag]

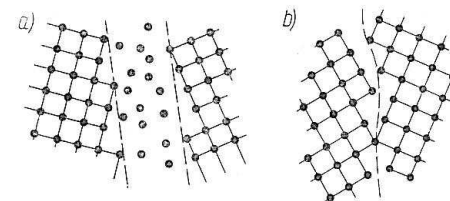
Im większa jest wzajemna dezorientacja sąsiednich bloków, tym mniejsza jest odległość między dyslokacjami, a więc tym większa gęstość dyslokacji, co widać wyraźnie na rys. 6-25.

Drugi przypadek graniczny budowy granicy niskokątowej jest związany z układem czystych dyslokacji śrubowych. W tym przypadku graniczące ze sobą bloki są skręcone względem siebie, przy czym oś obrotu jest prostopadła do granicy bloków — jest to tzw. *granica skręcenkowa*. Do obliczenia wartości tego skręcenia stosuje się ten sam wzór co do obliczenia wielkości kąta nachylenia w granicy nachyleniowej.

Przy granicach większych niż 20° dyslokacje występują już tak gęsto, że nie można ich rozróżnić. Obszar przejściowy między dwoma ziarnami zdeorientowanymi wzajemnie o kąt większy niż 20° nie może być przedstawiony za pomocą konfiguracji dyslokacyjnej, tzn. warstwy przejściowej nie można zdefiniować krystalograficznie. Granicę wysokokątową można przedstawić w różny sposób; dwa charakterystyczne modele pokazano na rys. 6-26. W modelu przedstawionym na rys. 6-26a granica stanowi bardzo silnie zaburzony obszar przejściowy z charakterystycznym dla cieczy brakiem uporządkowania w konfiguracji atomów. W modelu przedstawionym na rys. 6-26b strefa przejściowa ma wymiary rzędu angströmów. Zawiera ona obszary, w których poszczególne atomy należą jednocześnie do obu ziarn. Nowsze badania granic wysokokątowych wykazały, że bardziej prawdopodobny jest model Friedla (rys. 6-26b).



Rys. 6-25. Modele granic ziarn z różnymi kątami dezorientacji: a) 5° ; b) 10° ; c) 30°
[Zaczerpnięto z: Jeniček L., Ryš P., Cenek P.: Obecna nauka o kovech. Academia, Praha 1966, za zgodą Nakladatelství Československé Akademie Věd]



Rys. 6-26. Modele granicy wysokokątowej: a) model Bilby'ego — jako warstwa przejściowa; b) model Friedla — jako obszar przejściowy o wymiarach atomowych
[Zaczerpnięto z: Kleber W., Meyer K., Schoenborn W.: Einführung in die Kristallphysik. Akademik Verlag, 1968, za zgodą autorów i Akademik Verlag]

Granice ziarn wywierają znaczny wpływ na właściwości fizyczne i chemiczne kryształów. W szczególności właściwości mechaniczne są zależne od rodzaju granic i wielkości ziarn. Np. ruch dyslokacji wzdłuż granic ziarn ma znaczny wpływ na zdolność metali i ich stopów do deformacji plastycznej. Reakcje chemiczne w ciałach stałych (np. korozja) przebiegają głównie na granicy ziarn. Na granicach ziarn występuje również większe stężenie zanieczyszczeń (obcych atomów) niż w obrębie ziarn. Wpływ rodzaju granic i wielkości bloków na właściwości elektryczne kryształu jest bardzo złożony, niemniej jednak decydujący, zwłaszcza w kryształach półprzewodników.

6.3.5. BLIŹNIAKI

Bliźniakami nazywamy kryształy składające się z dwóch części symetrycznych względem siebie, które mogą być przetransformowane jedna w drugą przez obrót lub odbicie. W pierwszym przypadku elementem przekształcenia jest oś obrotu, w drugim — płaszczyzna bliźniacza. Najprostszy model bliźniaka „odbiciowego” pokazano na rys. 6-27.

W metalach o strukturze typu A1, podczas ich wygrzewania, powstają bliźniaki „obrotowe” z osią bliźniaczą $\langle 111 \rangle$. Ze względu na bardzo wysoką symetrię sieci układu regularnego, bliźniaki w strukturach typu A1 możemy traktować również jako bliźniaki z płaszczyzną bliźniaczą, ponieważ jedna część kryształu może być odbiciem lustrzanym części drugiej w płaszczyźnie $\{111\}$. Pasma bliźniacze w tej strukturze pokazano na rys. 6-28, wykonanym na płaszczyźnie $(1\bar{1}0)$ kryształu. Płaszczyzna bliźniacza $\{111\}$ jest prostopadła do płaszczyzny rysunku, a oś bliźniacza $[11\bar{1}]$ leży w płaszczyźnie rysunku. Kółka niezaczernione przedstawiają atomy leżące w warstwach bezpośrednio nad i pod płaszczyzną rysunku. Łatwo można zauważyć, że zbliźniaczenie jest związane z zakłóceniem kolejności warstw zwartego ułożenia. Dolna, macierzysta część kryształu ma prawidłową kolejność $ABCBC$, natomiast począwszy od płaszczyzny bliźniaczej (będącej w tym przypadku warstwą C) następuje zmiana kolejności: następną warstwą jest warstwa B , a dalej warstwy A i C . Warstwa C stanowi krawcową warstwę pasma bliźniaczego, po której mamy znów prawidłową kolejność warstw $ABCBC$. Pasma bliźniacze możemy więc przedstawić następująco:

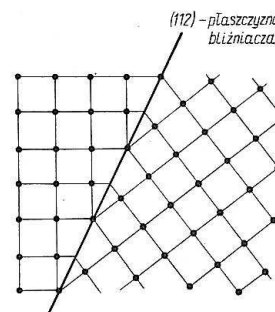
$A B C A B C B A C \dots \dots B A C A B C A B C$

kryształ macierzysty $\leftarrow$ pasmo bliźniacze $\rightarrow$ kryształ macierzysty

Szerokość pasm bliźniaczych w metalach jest rzędu 10^4 Å.

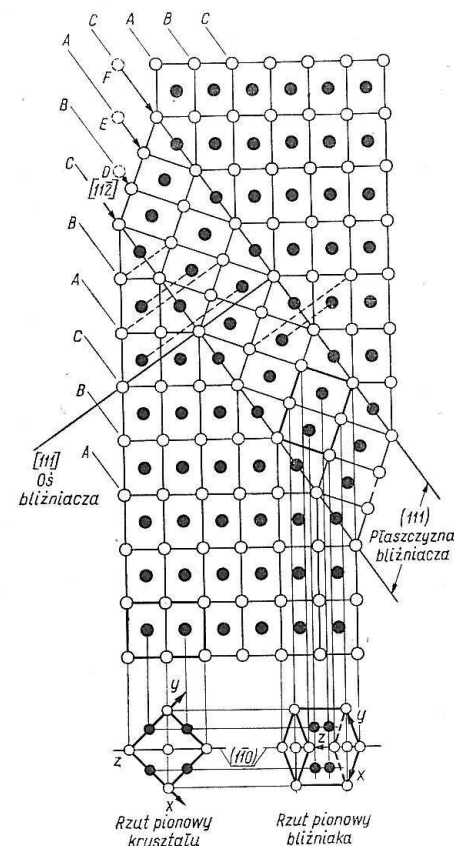
Identyczny efekt zbliźniaczenia można otrzymać przez jednorodne przesunięcie pewnej liczby warstw w kierunku $[11\bar{2}]$. Wielkość tego przesunięcia jest inna dla każdej warstwy.

W metalach o strukturze typu A2 i A3 powstają w wyniku deformacji tzw. bliźniaki deformacyjne. Bliźniaki te są bliźniakami „odbiciowymi”. W kryształach o strukturze typu A2 płaszczyzną bliźniaczą jest płaszczyzna $\{112\}$, a bliźniakującym kierunkiem przesuwu kierunek $[11\bar{1}]$. W metalach o strukturze typu A3 płaszczyzną bliźniaczą jest najczęściej płaszczyzna $\{10\bar{1}2\}$, a kierunkami przesuwu są: $[1011]$ dla metali o wartości $c/a < 1,73$ (Be, Ti, Mg) i $[10\bar{1}\bar{1}]$ dla metali o wartości $c/a > 1,73$ (Zn, Cd). Strukturę pasma bliźniaczego w kadmie ($c/a = 1,89$) przedstawiono na rys. 6-29. Płaszczyzną rysunku jest płaszczyzna $\{12\bar{1}0\}$ kryształu, a prostopadle do niej leży płaszczyzna bliźniacza. Oś c jest w bliźniaku prawie prostopadła do osi c w kryształcie macierzystym. Niezaczernione kółka przedstawiają atomy w płaszczyźnie rysunku, zaczernione — w płaszczyznach bezpośrednio nad i pod płaszczyzną rysunku.

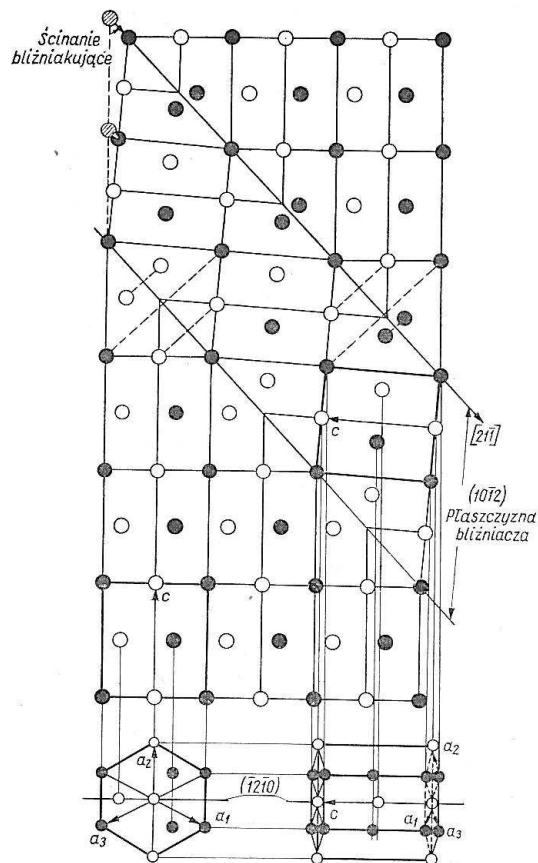


Rys. 6-27. Model bliźniaka „odbiciowego”

[Zaczerpnięto z: Kleber W., Meyer K., Schoenborn W.: Einführung in die Kristallphysik. Akademik Verlag, 1968, za zgodą autorów i Akademik Verlag]

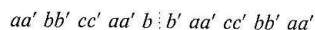


Rys. 6-28. Model pasma bliźniaczego w strukturze typu A1 [Zaczerpnięto z: Cullity B. D.: Elements of x-Ray Diffraction. Addison—Wesley, 1956, za zgodą Addison—Wesley Publishing Comp.]



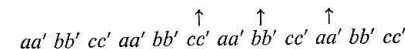
Rys. 6-29. Model pasma bliźniaczego w strukturze typu A3
[Zaczerpnięto: Cullity B. D.: Elements of x-Ray Diffraction, Addison—Wesley, 1956, za zgodą Addison—Wesley Publishing Comp.]

W kryształach o strukturze typu A4 płaszczyznami bliźniaczymi są głównie płaszczyzny $\{111\}$, niekiedy tylko płaszczyzny $\{123\}$. Grubość pasm bliźniaczych jest zawarta w granicach $10^2 \dots 10^4 \text{ \AA}$. Bliźniak w kryształe A4 ma najczęściej następującą kolejność warstw w płaszczyźnie (111)

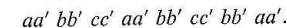


przy czym znak $\parallel$ oznacza granicę bliźniaka.

Struktura zblźniaczenia może być rozważana jako struktura z wewnętrznym błędem ułożenia, w której przez usunięcie par warstw cc' , bb' oraz aa' z normalnego układu warstw



powstaje kolejność bliźniacza



Błąd ułożenia $b'a$ może powstać wskutek ruchów dyslokacji częściowej pomiędzy bliskimi warstwami b' i c . Podczas tego ruchu następuje przesuw warstwy c do położenia warstwy a . Wektor Burgersa dyslokacji wynosi $\frac{1}{6} a[211]$.

W kryształach o strukturze typu A4 mechanizm bliźniakowania jest większy niż mechanizm poślizgu. Decyduje o tym duża ruchliwość dyslokacji $\langle 211 \rangle$, odpowiedzialnej za zblźniaczenie. Dyslokacja $\langle 211 \rangle$ leży między warstwami $a'b$ blisko siebie położonymi. Natomiast pełna dyslokacja $\langle 110 \rangle$, odpowiedzialna za poślizg, leży między daleko oddalonymi od siebie warstwami aa' i nie może rozpaść się na dwie dyslokacje częściowe, leżące w tej samej płaszczyźnie.

Bliźniakowaniu w kryształach germanu i krzemu sprzyjają wahania temperatury podczas wzrostu kryształu, wywołujące lokalne naprężenia sieci. Również atomy domieszkowe mogą powodować tworzenie się bliźniaków, ponieważ w pewnym stopniu mają wpływ na kolejność układania się warstw atomowych. Doświadczalnie znaleziono, że gęstość bliźniaków wzrasta odwrotnie proporcjonalnie do stosunku G/R , przy czym G — gradient temperatury w stopie, a R — prędkość wzrostu kryształu. Stwierdzono również, że deformacja kryształów krzemu i germanu przez zblźniaczenie następuje w zakresie temperatur $0,44 \dots 0,74 T_r$. W tej temperaturze zachodzi również poślizg, który dominuje jednakże dopiero w temperaturach wyższych, kiedy ruch dyslokacji częściowej $\langle 211 \rangle$ jest bardziej utrudniony. Rzadko spotykane zblźniaczenie w płaszczyźnie $\{123\}$ powstaje wskutek ruchów dyslokacji typu $\langle 110 \rangle$ $(111)^{1)}$.

Bliźniaki jako defekty strukturalne mają wpływ na właściwości półprzewodnikowe kryształu. Szczególnie czułe są czasy życia nośników oraz ich ruchliwość. Ponieważ bliźniakom towarzyszą zwykle inne defekty strukturalne, trudno jest poznać bezpośredni wpływ bliźniaków na właściwości elektryczne. Kryształy z dużą liczbą bliźniaków nie nadają się na materiały półprzewodnikowe.

¹⁾ $\langle 110 \rangle$ oznacza kierunek wektora Burgersa, (111) — płaszczyznę poślizgu.