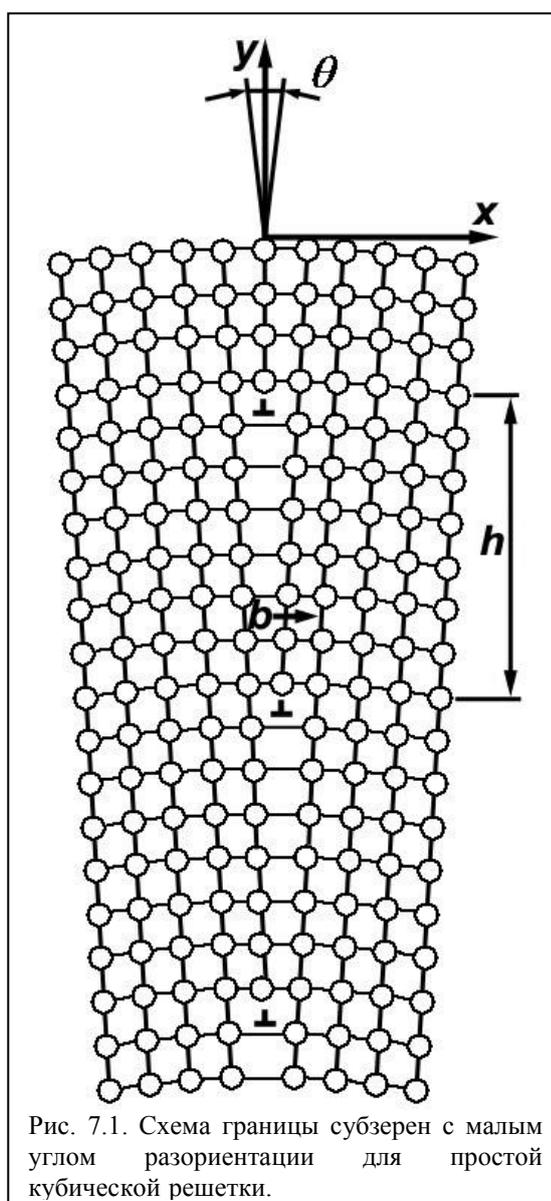


7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Поверхностными дефектами называются несовершенства кристаллической решетки, имеющие значительную протяженность в двух направлениях. К таким дефектам относятся малоугловые границы между субзернами, блоками (субграницы), большеугловые границы зерен, межфазные границы, дефекты упаковки, двойниковые границы, скопление дислокаций в одной плоскости скольжения и некоторые другие комбинации линейных дефектов.

Различают большеугловые и малоугловые границы субзерен, характеризующиеся разным углом разориентации двух соседних зерен (субзерен или блоков). Структура такой границы не может быть совершенной из-за разного расстояния между атомами на поверхности соседних зерен. Граница раздела должна содержать большое количество дефектов, чаще всего краевых дислокаций. Исключение составляют двойниковые границы и эпитаксиальные срастания кристаллов. В дислокационной модели границ с малым углом разориентации (рис. 7.1) предполагается, что два субзерна, в данном случае с простой

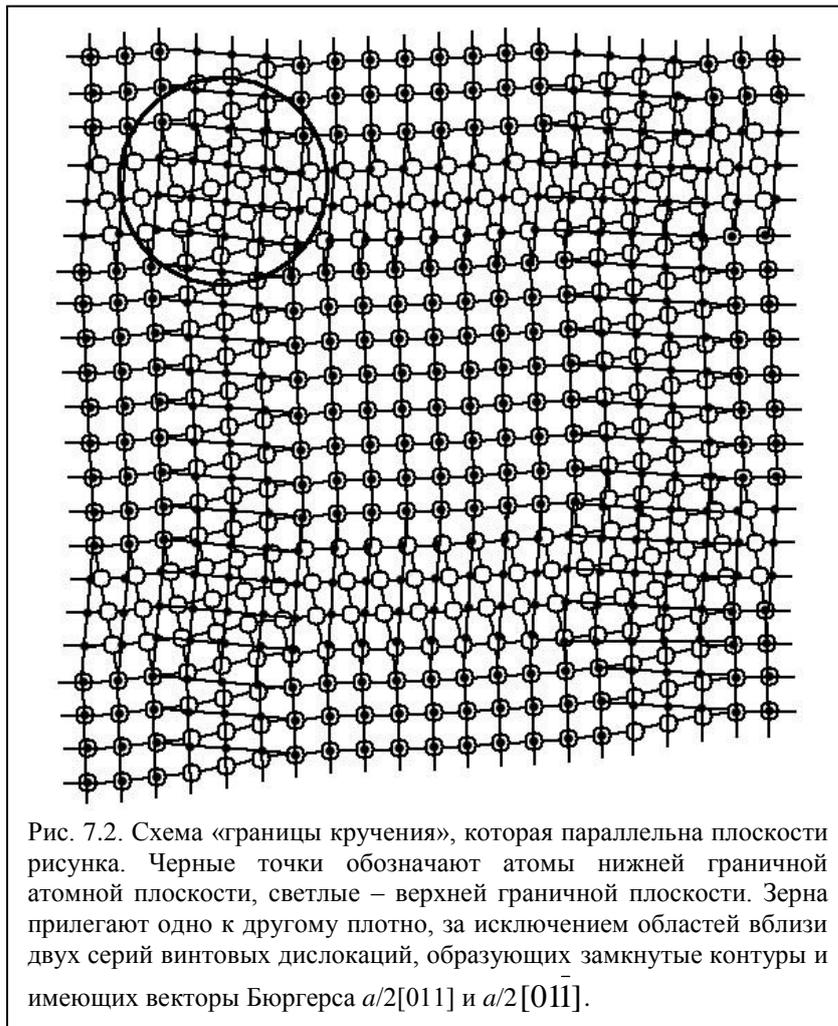


кубической решеткой, слегка повернуты одно относительно другого в плоскости xy вокруг

оси z на равные и противоположные углы $\frac{\theta}{2}$. Угол разориентации θ равен $2\arctg\left(\frac{b}{2h}\right)$

или $\theta \approx \frac{b}{h}$ при малых θ , где h – расстояние между соседними дислокациями. Граница состоит из ряда параллельных краевых дислокаций одного знака. Если угол разориентации $\theta < 5^\circ$, то расстояние h больше десяти параметров решетки. Так как расстояние между дислокациями велико, то на субгранице легко различимы отдельные дислокации.

В общем случае субграница имеет пять степеней свободы. Три из них обеспечивают относительный поворот смежных кристаллов вокруг трех взаимно перпендикулярных осей. Две другие – это степени ориентации самой поверхности границы относительно кристалла. Для границы, представленной на рис. 7.1, использована одна степень свободы, соответствующая симметричному развороту кристаллов вокруг оси z . Вводя аналогичный и независимый разворот вокруг оси y , за счет ряда дислокаций, линии которых параллельны оси y , можно получить два кристалла, развернутые в плоскости xz относительно оси y . Чтобы получить поворот вокруг оси x , нужно ввести винтовые дислокации. На рис. 7.2 представлена схема, показывающая «границу кручения». Здесь плоскость границы между кристаллами с простой кубической решеткой имеет ось вращения a $[100]$ (ось x) и плоскость контакта (100) , совпадающую с

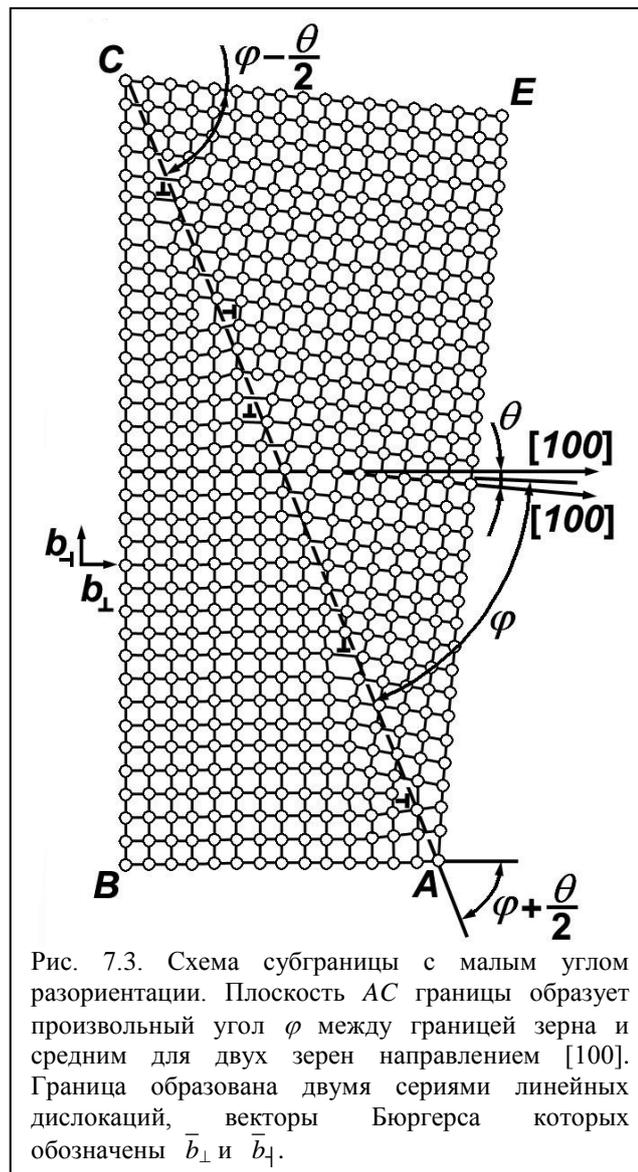


плоскостью рисунка. Граница кручения образована двумя пересекающимися, взаимно перпендикулярными рядами винтовых дислокаций, равноотстоящими одна от другой с

шагом $h \cong \frac{b}{\theta}$. Направления этих двух рядов винтовых дислокаций $[011]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$, а векторы

Бюргера равны $(a/2) [011]$ в первом случае и $(a/2) [0\bar{1}\bar{1}]$ во втором. Как было показано А.Х.Коттреллом, одна сетка параллельных винтовых дислокаций нестабильна, так как может вызвать в кристалле деформацию сдвига, распространяющуюся на весь кристалл. Введение второй сетки дислокаций препятствует распространению сдвига, образуя стабильную границу между двумя противоположно повернутыми кристаллами.

Более сложное строение границы с малым углом разориентации θ может быть образовано двумя сериями краевых дислокаций, экстраплоскости которых взаимно перпендикулярны (рис. 7.3). Такая граница зерна имеет две степени свободы: одна степень свободы реализуется вследствие поворота одного зерна относительно другого на угол θ



(рис. 7.1), другая – благодаря вращению самой границы зерна вокруг общей оси кубической решетки зерен. Угол φ образуется между плоскостью границы AC и средним направлением $[100]$ двух зерен. Граница составляет угол $\varphi + \frac{\theta}{2}$ с направлением $[100]$ в одном зерне и угол $\varphi - \frac{\theta}{2}$ с направлением $[100]$ в другом зерне. На рис. 7.1 представлен

частный случай, когда $\varphi = 0^\circ$ или $\varphi = 90^\circ$. Из рис. 7.3 видно, что $CE = AC \cos\left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right)$

больше $AB = AC \cos\left(\varphi + \frac{\theta}{2}\right)$ на величину $n_\perp b$, где n_\perp — число дислокаций на границе AC

с вектором Бюргерса b_\perp . Число n_\perp вертикальных плоскостей, оканчивающихся на единице длины границы зерна AC , можно выразить следующим образом:

$$n_\perp = (CE - AB) \cdot \frac{1}{b_\perp} = AC \frac{1}{b_\perp} \left[\cos\left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) - \cos\left(\varphi + \frac{\theta}{2}\right) \right] = AC \frac{2}{b_\perp} \sin \frac{\theta}{2} \sin \varphi \approx AC \frac{\theta}{b_\perp} \sin \varphi.$$

Край каждой такой плоскости заканчивается дислокацией с вектором Бюргерса b_\perp . Аналогичные рассуждения справедливы и для определения плотности дислокаций b_\perp . Таким образом, субграница состоит из двух серий дислокаций, разделенных одинаковыми расстояниями вдоль границы AC раздела зерен. В этом случае расстояние между однотипными дислокациями равно:

$$\frac{AC}{n_\perp} = \frac{b_\perp}{\theta \sin \varphi},$$

$$\frac{AC}{n_\perp} = \frac{b_\perp}{\theta \cos \varphi}$$

Для малоугловых границ с увеличением угла θ плотность дислокаций растет и при $\theta \approx 15^\circ$ дислокации отделяются промежутком порядка двух параметров решетки. При $\theta > 15^\circ$ граница становится большеугловой, а отделяемые ею области — зернами.

Если расстояние h достигает нескольких микрон, то границы между субзернами хорошо видны на протравленной поверхности кристаллов, так как ямки травления образуются, в первую очередь, в местах выхода дислокаций на поверхность (рис. 7.4).

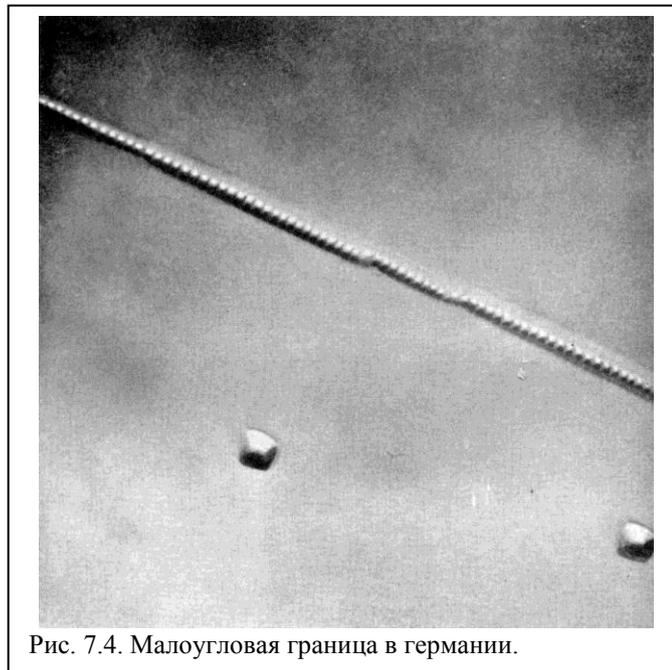


Рис. 7.4. Малоугловая граница в германии.

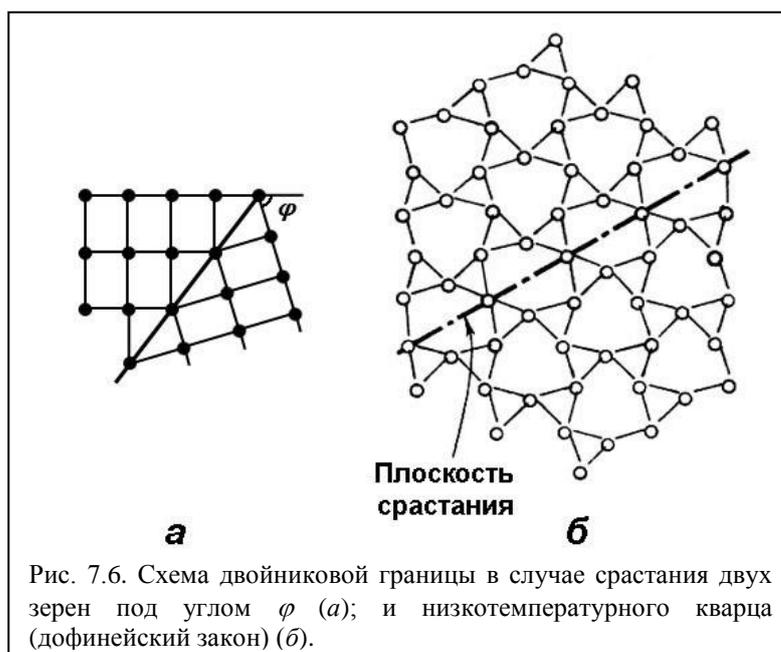
Дислокации хорошо различимы под микроскопом при их плотности N_d порядка 10^3 см^{-2} . В данном случае под плотностью дислокаций понимается число выходов дислокаций на единицу площади поверхности.

Часто зерна и субзерна формируются в процессе роста кристаллов. Возникающие границы влияют на физические свойства функциональных материалов. Например, пьезокварц для микроэлектроники выращивают в гидротермальных условиях с использованием высококачественных подложек с малым количеством дефектов. Однако последующие слои кристалла кварца зарождаются из многих центров на поверхности, в результате чего образуются зерна, границы между которыми наиболее дефектны. На рис. 7.5 приведена фотография ростовой поверхности пьезокварца после гидротермального



травления. На ней видно, что ямки травления, маркирующие выходы дислокаций, сосредоточены преимущественно на границе зерен.

Особым случаем поверхностных дефектов является граница между двойниковыми кристаллами. При срастании двух кристаллов по законам двойникования граница между ними будет достаточно совершенной. На рис. 7.6 а приведен пример подобного срастания.



Если два кристалла повернуты друг относительно друга на угол φ , то граница между ними будет бездефектной. Величина угла зависит от соотношения параметров решетки по

разным направлениям. Более сложное, но по сути такое же срастание двойниковых кристаллов кварца показано на рис. 7.6 б.

Срастания двойников горного хрусталя широко известны. Так как некоторые свойства левого и правого кварца отличаются, то при его использовании необходимо контролировать присутствие двойников. На рис. 7.7 приведена фотография двойникового кристалла бразильского горного хрусталя, в котором левый и правый кварц подчеркнут огранкой кристалла. У правых кристаллов грань тригональной пирамиды $S \{11\bar{2}1\}$ (рис. 7.7 и 7.8 а) расположена в верхнем правом углу грани призмы m , которая находится под

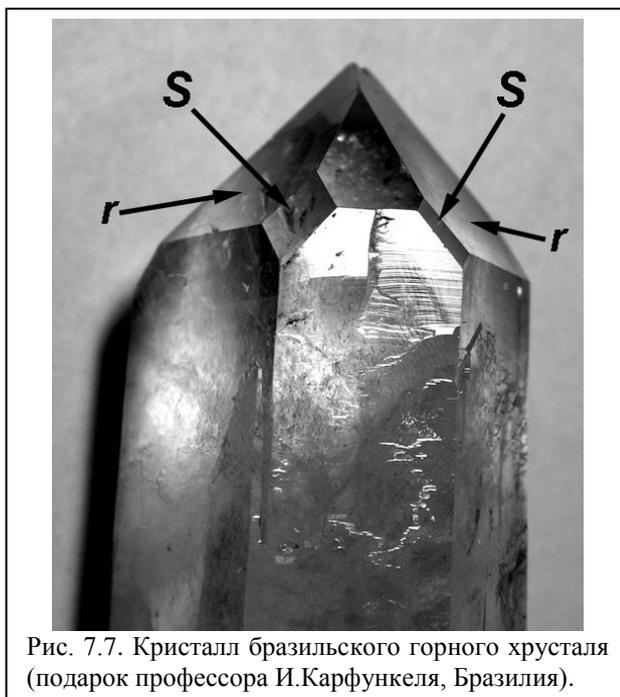


Рис. 7.7. Кристалл бразильского горного хрусталя (подарок профессора И.Карфункеля, Бразилия).

гранью положительного ромбоэдра $r \{10\bar{1}1\}$. К грани $S \{11\bar{2}1\}$ примыкает слева снизу грань тригонального трапецоэдра $x \{51\bar{6}1\}$. Грань $S \{11\bar{2}1\}$ (рис. 7.8 б) имеет (если имеет) штриховку «направо вверх» при установке кристалла головкой вверх. Обычно грани

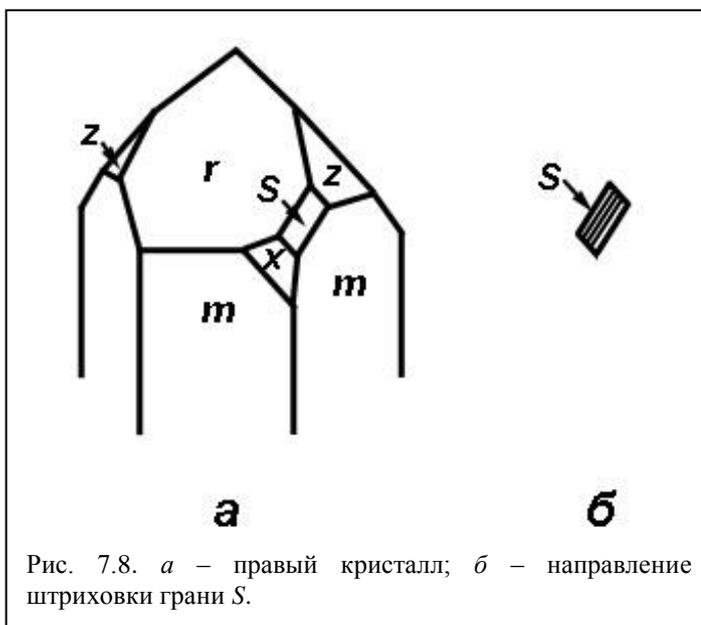
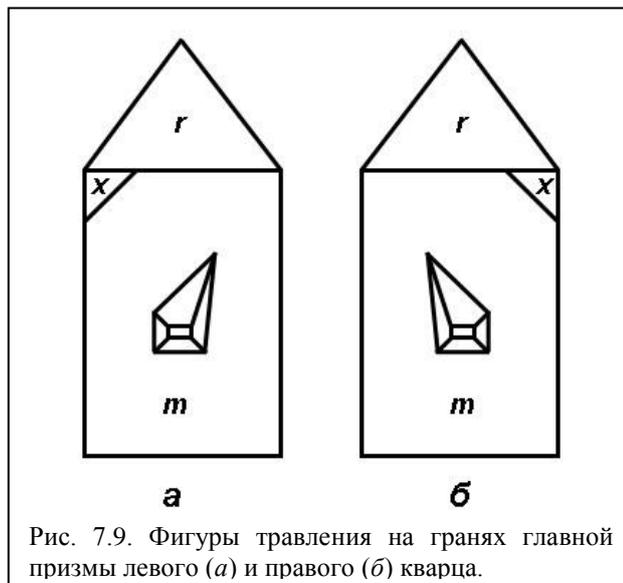


Рис. 7.8. а – правый кристалл; б – направление штриховки грани S .

положительного ромбоэдра $r \{10\bar{1}1\}$ развиты сильнее, чем грани отрицательного



ромбоэдра $z \{01\bar{1}1\}$.

У фигур травления на гранях главной призмы $\{10\bar{1}0\} \{01\bar{1}0\}$ (рис. 7.9) «носик» направлен в сторону положительного ромбоэдра $r \{10\bar{1}1\}$.

Пример двойниковых микросрастаний левого и правого кварца представлен на электронно-микроскопической фотографии (рис. 7.10).



Срастание двойников может приводить искажению морфологической симметрии кристалла. В результате срастания двух кристаллов левого или правого кварца по дофинеюскому закону (рис. 7.11 а) симметрия повышается до D_6 , а в результате срастания левого и правого кварца по бразильскому закону (рис. 7.11 б) симметрия становится D_{3d} . Срастание двух левых и двух правых кристаллов (рис. 7.11 в) приведет к псевдосимметрии D_{6h} .

По аналогии с точечными, линейными и поверхностными дефектами можно выделить группу объемных дефектов. Объемные дефекты не являются малыми во всех трех измерениях. Наиболее простыми и крупными объемными дефектами в кристаллах являются кристаллические и газовой-жидкие включения других фаз. Их размеры могут изменяться в широком диапазоне. Такие включения (особенно газовой-жидкие) несут

информацию о составе среды минералообразования. Форма включений также указывает на особенности процесса кристаллизации или последующей перекристаллизации минерала.

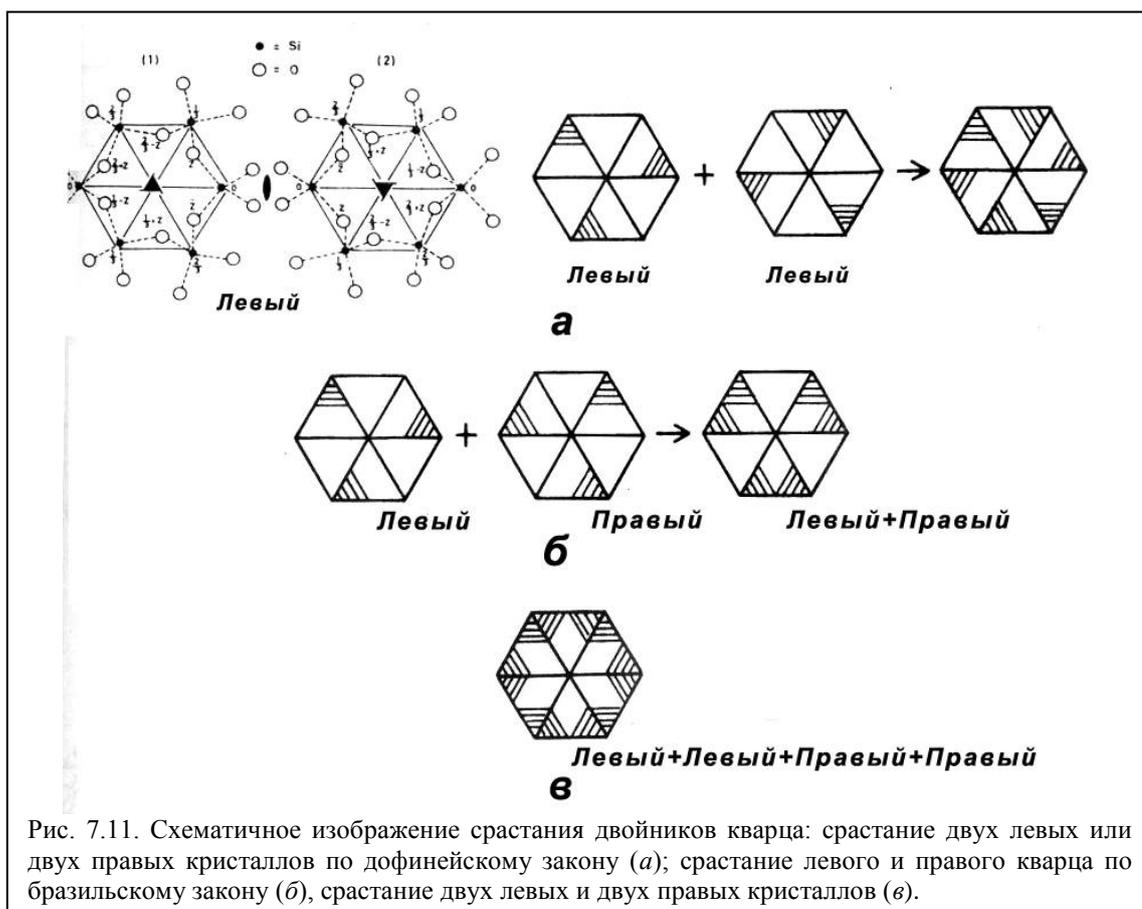


Рис. 7.11. Схематичное изображение срастания двойников кварца: срастание двух левых или двух правых кристаллов по дофинейскому закону (а); срастание левого и правого кварца по бразильскому закону (б), срастание двух левых и двух правых кристаллов (в).

Скопление большого числа вакансий, образующих поры, а также системы дислокаций, распределенные в малых объемах кристалла, приводят к искажению кристаллической структуры в больших объемах. Такие отклонения обладают большими размерами во всех направлениях и относятся к объемным дефектам.

Состав и форма кристаллических и газовой-жидких включений¹ зависят от состава минералообразующей среды, температуры кристаллизации минерала-хозяина, режима остывания породы, изолированности включения от вторичного внешнего воздействия. Классическим контейнером для изучения расплавных включений является оливин. Для оливина разработано много методик, позволяющих оценивать составы расплавов по составам стекол включения. Оливин кристаллизуется в широком диапазоне условий, обычно на ранних этапах формирования пород. Другим распространенным минералом, достаточно хорошо сохраняющим включения, является кварц. В базальтовых системах обычно предпочтение отдается расплавным включениям в оливине, в риолитовых – в кварце. В последние годы очень активно изучаются включения в цирконе. Циркон – очень устойчивый минерал и может сохранять расплавные и флюидные включения на протяжении миллиардов лет.

Морфология включений и их состав несут важнейшую информацию о параметрах среды минералообразования. При быстром остывании пород образуются стекловатые включения. При медленном остывании исходный магматический расплав или флюид будут постепенно изменяться и во включении последовательно будут образовываться

¹ Фотографии расплавных и газовой-жидких включений, приведенные на рис. 7.11-7.18, а также их интерпретация взяты из материалов лекционного курса П.Ю.Плечова «Методы изучения расплавных и флюидных включений».

новые фазы. Во всех герметичных включениях должен сформироваться газовый пузырек, что обусловлено физико-химическими процессами во включении и соотношением коэффициентов термического расширения расплава и твердого тела. Ниже приведены некоторые примеры расплавных и газовой-жидких включений.

На рис. 7.12 приведена фотография расплавно-жидкого включения в оливине (Ol). Внутри

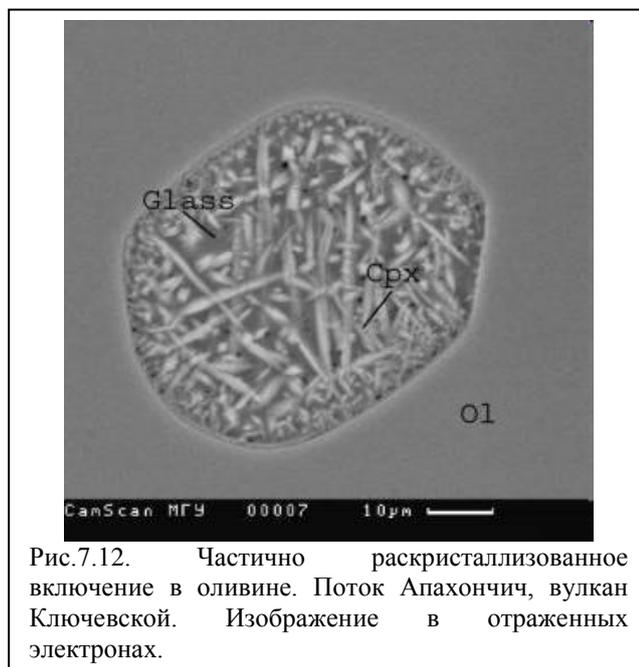


Рис.7.12. Частично раскристаллизованное включение в оливине. Поток Апахончич, вулкан Ключевской. Изображение в отраженных электронах.

включения кристаллизовался дочерний клинопироксен (Cpx), образовавший множество разно-ориентированных игольчатых кристаллов, между которыми находится остаточное стекло. Газовые пузырьки (черные точки на фотографии) очень маленькие и находятся в разных частях включения. Возможно, это означает, что кристаллизация шла быстро, во время излияния лавы на поверхность.

В породах того же вулкана в оливине обнаружено включение близкого состава (рис. 7.13), но с другой морфологией компонентов. Клинопироксен (Cpx) образовал во включении один большой дочерний кристалл, газовый пузырек хорошо сформирован. Во включении виден кристалл дочерней герцинитовой шпинели (Al-Sp).

В некоторых случаях в момент консервации включения в него могут быть захвачены уже имеющиеся в расплаве другие минералы. На рис. 7.14 приведена

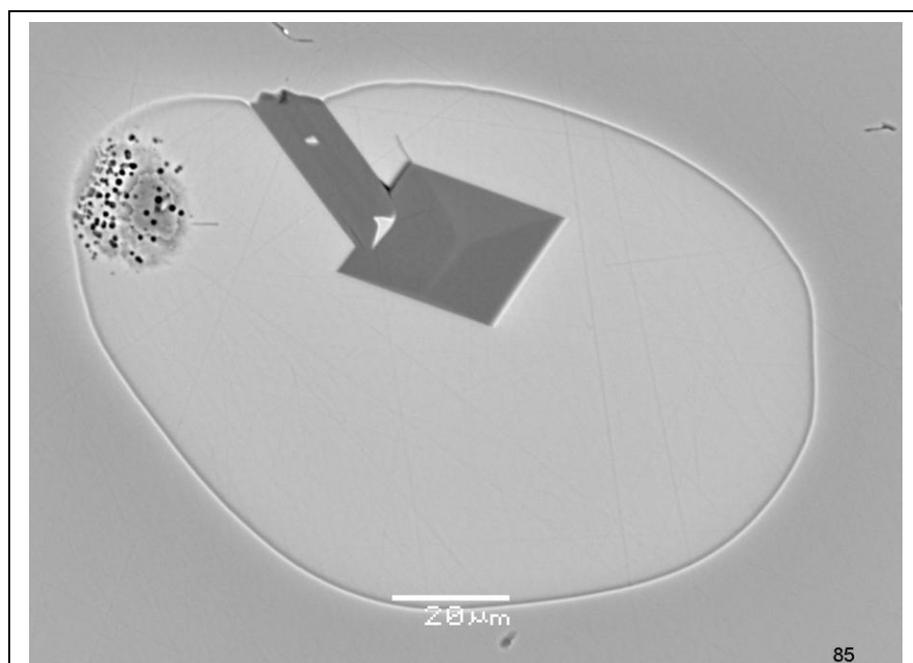


Рис.7.14. Включение гетерофазного захвата в оливине, состоящее из стекла и кристаллов-узников плагиоклаза. Базальты Седанкинского Дола, Камчатка.

фотография стекловатого расплавленного включения, в котором усадочный пузырек еще не полностью сформировался (его будущее местоположение можно определить по множеству мелких газовых пузырьков). Внутри включения находится два относительно больших кристалла плагиоклаза. В удлиненном кристаллике плагиоклаза и между двумя кристалликами содержится стекло, гораздо более яркое в отраженных электронах, чем стекло в самом включении, т.е. стекло в плагиоклазе отличается по составу от стекла во включении. Кристаллы плагиоклаза не могли вырасти внутри включения, а были захвачены вместе с расплавом, то есть включение является комбинированным или, по принятой классификации, включением гетерофазного захвата.

Кварц распространен в гораздо более низкотемпературных горных породах. Он является породообразующим минералом магматических пород кислого состава (риолитов, гранитов), метасоматических и гидротермальных образований, формируется в осадочном и гипергенном процессах. Первичные расплавленные включения в кварце при формировании, как правило, имеют округлую или овальную форму, сходную с формой включений в оливине. На рис. 7.15 приведена фотография законсервированного расплавленного включения, в котором еще не происходило кристаллизации дочерних фаз. Частично раскристаллизованное включение в кварце из топазовых гранитов приведено на рис. 7.16.

В кварце гидротермального генезиса очень часто встречаются газово-жидкие включения. Их форма нередко похожа на форму кристаллов кварца (рис. 7.17). Такую

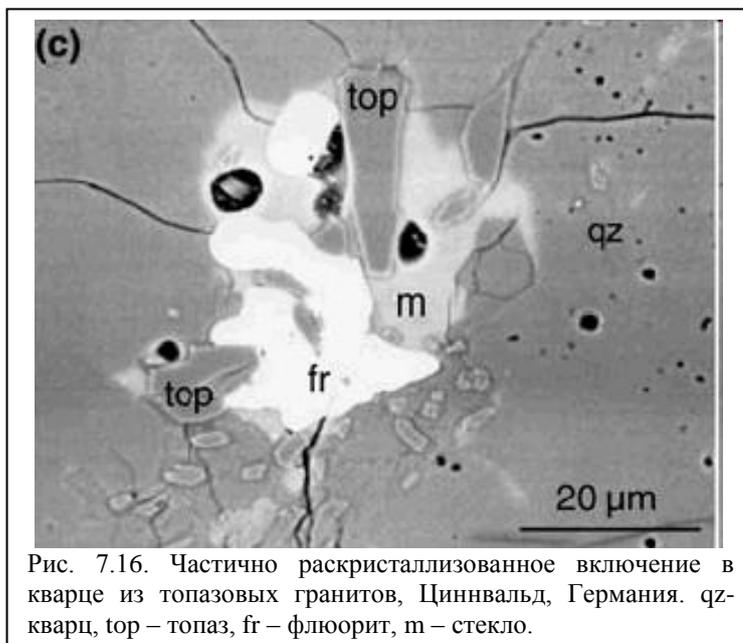


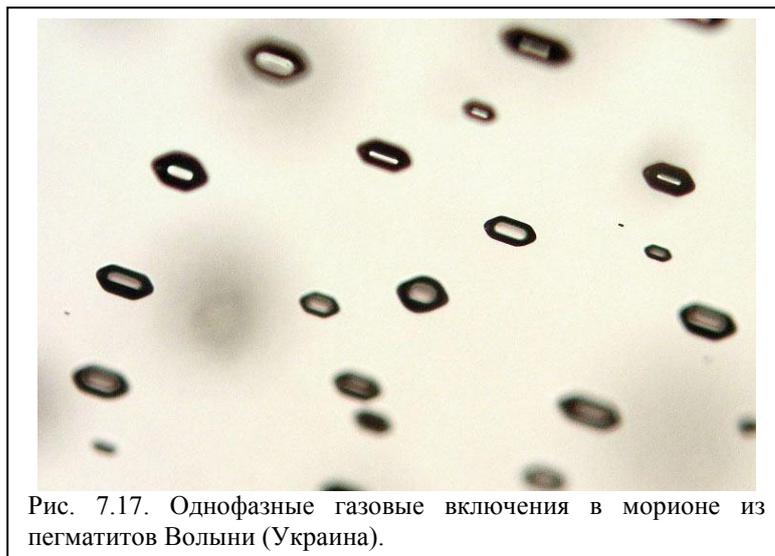
Рис. 7.16. Частично раскристаллизованное включение в кварце из топазовых гранитов, Циннвальд, Германия. qz-кварц, top – топаз, fr – флюорит, m – стекло.

форму включений принято называть отрицательным кристаллом. Приобретать ее



Рис.7.15. Стекловатое расплавленное включение в кварце из риолитов Кавказа.

включения могут как на стадии формирования, так и в посткристаллизационный период.



Чаще всего в кварце присутствуют однофазные и двухфазные флюидные включения. Однофазные включения, как правило, представлены газом (рис. 7.17), двухфазные – водным раствором и газом (рис. 7.18). Жильный кварц насыщен огромным количеством мелких однофазных и двухфазных включений. Флюид, законсервированный в таких включениях, слабо минерализован, и изучение таких включений позволяет уточнить условия минералообразования.

Наиболее распространенной дочерней фазой флюидных включений в кварце является галит. Он легко диагностируется по кубической форме и близкому к кварцу показателю преломления. На рис. 7.19 представлена фотография многофазного включения в кварце одного из месторождений Алдана.

В качестве примера можно привести результаты изучения нового функционального материала, пригодного, в частности, для микроэлектроники*. Если с точки зрения

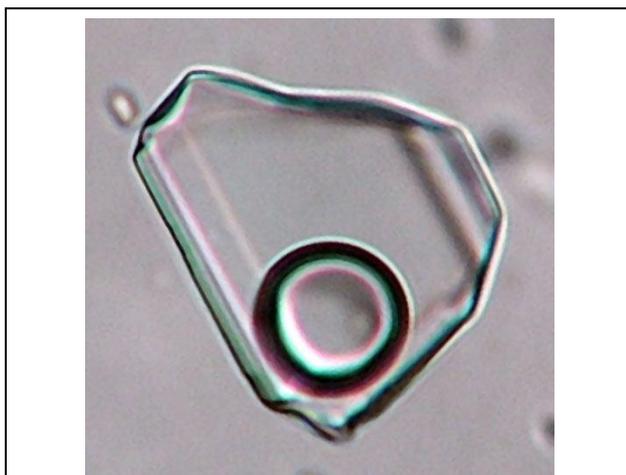


Рис. 7.18. Двухфазное включение слабоминерализованного водного раствора (водный раствор и газ) в кварце из рудной жилы золото-полиметаллического месторождения Банска Штьявница (Словакия).

генетической минералогии трехмерные дефекты несут полезную информацию, то при создании новых материалов желательно избежать образования любых типов дефектов, либо максимально снизить их концентрацию. Основой современной твердотельной

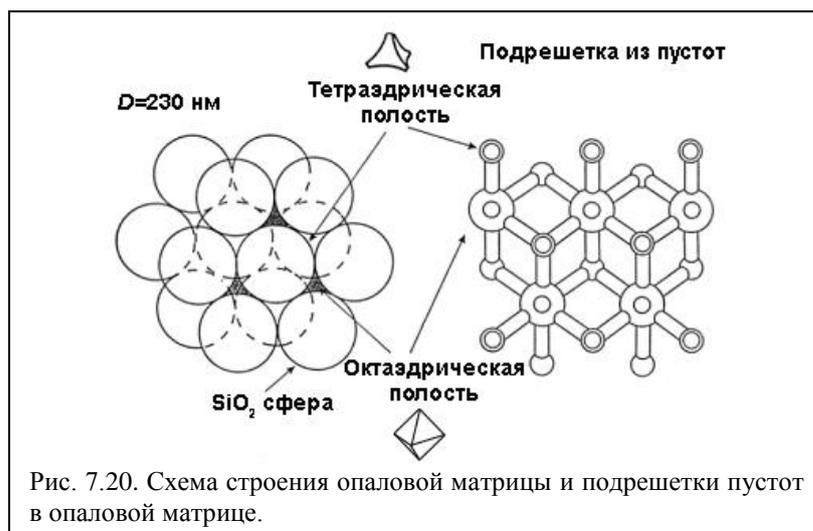


Рис. 7.19. Включение газонасыщенного рассола в кварце Алдана: водный раствор, кристаллы хлоридов, рудные минералы, жидкая и газообразная углекислота.

электроники являются планарные технологии, а для дальнейшего увеличения плотности элементов необходим переход к трехмерным наносистемам. Создание трехмерных высокоупорядоченных (на уровне кристаллических структур) наносистем оказалось довольно трудным делом. В цеолитах структурные пустоты невелики (1.0–1.5 нм), но структурно упорядочены. В других пористых системах различного типа размер пустот можно регулировать, но невозможно создать высокоупорядоченные системы. Оказалось, что природа создала нужный материал – благородный опал, который представляет собой плотноупакованные (в основном, по кубическому закону) наносферы кремнезема, размеры которых в различных образцах могут изменяться от 200 до 600 нм (рис. 7.20). Регулярная упаковка глобул кремнезема образует трехмерную решетку с указанной

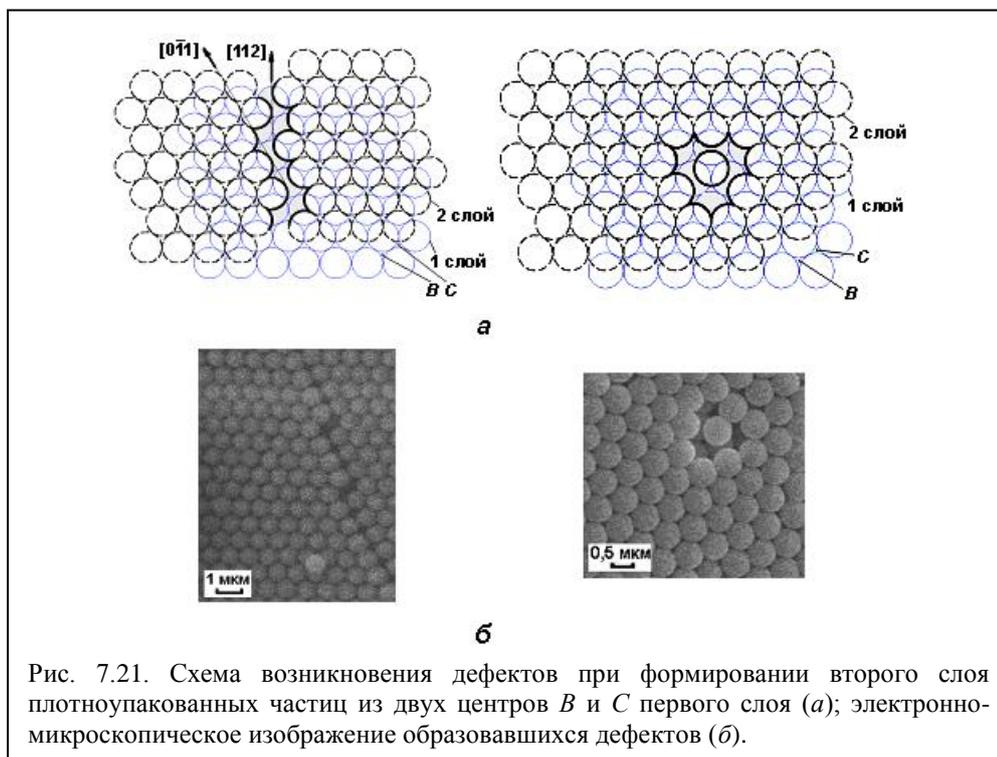
* Samoilovich M.I., Samoilovich S.M., Guryanov A.V., Tsvetkov M.Yu. Artificial opal structures for 3D-optoelectronics // Microelectronics Engineering. 2003. V. 69. P. 237–247

периодичностью. При данных диаметрах сфер объемные упаковки содержат структурные пустоты размерами 160–400 нм, которые могут быть частично или полностью заполнены



полупроводниковыми, сверхпроводящими, оптически активными, магнитными и другими материалами. Соответственно, в опаловидной матрице будет образована трехмерная сверхструктура из частиц материала заполнения (размер кластеров может варьироваться от 10 до 350 нм). Именно таким способом впервые были получены действительно трехмерные нанокомпозиты с характерной наноразмерной структурой.

Чем совершеннее плотнейшая упаковка сфер кремнезема, тем меньше дефектов возникнет в подрешетке из пустот. Каждая сфера *A* в плоском плотнейшем слое окружена шестью треугольными зазорами: два набора по три с двумя различными ориентациями вершин зазоров. Общее число треугольных зазоров между сферами в два раза больше числа сфер. Поэтому верхний слой сфер относительно нижнего может быть привязан либо к положениям *B*, либо к положениям *C* (рис. 7.21). Если очередной слой начинается одновременно из обоих положений *B* и *C*, то при его заполнении



возникают дефекты. Последующие слои наследуют дефекты нижнего слоя (кроме

вакансий), в результате возникают не только точечные, но и поверхностные и объемные дефекты (рис. 7.21), что существенно изменяет свойства материала.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается межзерновая малоугловая граница от большеугловой?
2. Как изменяется плотность дислокаций на границе при изменении угла между субзернами?
3. Чем отличается двойниковая граница от границы между случайно ориентированными зернами?
4. Что такое объемный дефект кристаллической решетки?
5. Является ли объемный дефект источником напряжений?