

7. Структурные дефекты кристаллов.

В предыдущих разделах мы многократно повторяли, что основным, определяющим признаком кристаллического состояния вещества является трехмерная периодичность расположения структурных единиц (атомов, молекул, ионов). Однако даже в самых совершенных реальных кристаллах строгая трехмерная периодичность отсутствует, всегда имеются те или иные отклонения от регулярного расположения частиц, те или иные искажения дальнего порядка. *Любые нарушения трехмерно-периодического строения кристаллов называются дефектами кристаллической структуры.* Это определение очень широкое, и дефекты кристаллов чрезвычайно разнообразны. Существуют разные классификации дефектов. Наиболее простая и наиболее популярная классификация – по размерности дефектов. *Размерность дефекта – это число измерений, в которых нарушения трехмерной периодичности простираются на макроскопические расстояния, т.е. расстояния l , много большие межатомных расстояний, a .* Соответственно, выделяют следующие типы дефектов: нульмерные, одномерные, двумерные, трехмерные.

Нульмерные (точечные) дефекты. Нарушения регулярной структуры кристалла во всех трех измерениях ограничены несколькими межатомными расстояниями. По характеру структурных нарушений нульмерные дефекты, в свою очередь, подразделяются на собственные, примесные и электронно-дырочные.

Собственные точечные дефекты – нарушения регулярного расположения собственных частиц кристалла, откуда и название. К одиночным собственным дефектам относятся вакансии и межузельные частицы. Вакансиями называется отсутствие частицы в узле решетки, который в идеальной структуре должен быть занят (рис.7.1). Вакансии обозначаются буквой V или пустым квадратиком □. Межузельной называется добавочная частица, расположенная в позиции, которая в идеальной структуре не занята. Межузельная частица обозначается буквой I. Часто образуются агрегаты вакансий и межузельных атомов – пары, тройки и т.п. В моноатомных структурах собственные точечные дефекты не имеют электрических зарядов (электронейтральны). В ионных структурах анионные и катионные вакансии, а также межузельные анионы и катионы электрически заряжены. Нарушение локальной электронейтральности резко повышает внутреннюю энергию кристалла и потому крайне невыгодно. Соблюдение электронейтральности достигается образованием пар «катионная – анионная вакансии» ($V^+ - V^-$) – *дефекты по Шоттки*, или же пар «вакансия – межузельный ион» ($V^+ - I^-$) или ($V^- - I^+$) – *дефекты по Френкелю*(рис.7.2а,б). Возможны и более крупные ассоциаты заряженных дефектов. Другие варианты компенсации нарушений электронейтральности (рис.7.2в, рис.7.3) будут рассмотрены дальше.

Собственные точечные дефекты образуются самопроизвольно из-за теплового движения атомов, и их равновесная концентрация возрастает с увеличением температуры. Вблизи температуры плавления концентрация вакансий в металлах достигает $10^{-3} - 10^{-4}$, а межузельных атомов – 10^{-8} . В существенно больших концентрациях собственные точечные дефекты образуются при пластической деформации кристаллов, а также под действием излучений – рентгеновского, гамма– или электронного.

Примесные точечные дефекты – это включенные в структуру кристалла чужеродные частицы – атомы, ионы, молекулы. По сути эти дефекты – не что иное как проявление изоморфизма (см. предыдущий раздел 6). Точно так же они подразделяются на *дефекты замещения*(собственная частица замещается на чужую) и *дефекты внедрения* (чужая частица внедряется в междоузлие).

Как и в случае собственных дефектов, обязательно должна соблюдаться локальная электронейтральность. Какими способами это достигается – мы подробно разбирали в разделе 6, рассматривая гетеровалентный изоморфизм. Напомним, что здесь возможны два варианта – связанное (сопряженное) замещение пар частиц с сохранением суммарной валентности, либо замещение с вычитанием (с образованием вакансий) или с добавлением (с внедрением межузельных

частиц). Последние варианты могут также рассматриваться как примесная компенсация зарядов собственных точечных дефектов (рис.7.2в). Например, заряд катионной вакансии в структуре NaCl может компенсироваться замещением иона Na^+ на ион Ca^{2+} .

Примесные дефекты образуются путем захвата чужеродных частиц растущим кристаллом из среды кристаллизации и отражают, таким образом, состав среды. Кроме того, при высоких температурах возможна твердофазная диффузия примесей в кристалл из окружающей среды или диффузионный обмен с соседними кристаллами иного состава.

Электронно-дырочные дефекты – это собственные или примесные точечные дефекты (*ловушки*), которые удерживают около себя свободные электроны e^- или дырки p^+ . Обращаем внимание, что не следует путать понятия *вакансия* и *дырка*. Вакансия есть отсутствие на своем месте структурной единицы (атома, иона, молекулы), дырка – отсутствие электрона. Электронно-дырочные дефекты образуются как результат компенсации нарушений локальной электронейтральности. Эти дефекты избирательно поглощают электромагнитные волны световых или радиочастот, и потому часто именуются *центрами поглощения* или просто *центрами*. Рассмотрим некоторые примеры подобных дефектов.

Электронный F-центр – анионная вакансия в структуре ионного кристалла (например, NaCl) плюс захваченный ею электрон, компенсирующий положительный заряд вакансии. Электрон движется вокруг вакансии и как бы «размазан» по соседним катионам (рис.Н.3а). Эти центры избирательно поглощают свет определенных длин волн, и исходно бесцветный кристалл приобретает окраску – желтую (NaCl) или синюю (KCl). *Дырочный V-центр* – катионная вакансия плюс дырка (рис.7.3б), *дырочный H-центр* – отрицательный ион в междуузлии, захвативший дырку (рис.7.3в). Существуют и более сложные электронно-дырочные дефекты. Эти дефекты образуются, как правило, при облучении кристаллов рентгеновскими лучами, γ -квантами, быстрыми электронами.

Очень характерны дырочные центры для кристаллов кварца. Кварц обычно содержит замещающие кремний Si^{4+} примесные ионы Al^{3+} , избыточный отрицательный заряд которых компенсируется щелочными ионами Na^+, Li^+ или протоном H^+ . Под действием облучения соседний ион кислорода теряет электрон, т.е. на нем локализуется дырка, а компенсирующий катион отходит от центра. Кварц приобретает радиационную дымчатую (Na^+) или желтую цитриновую (Li^++H^+) окраску. Если кремний замещен железом, возникает фиолетовая аметистовая окраска. Другой пример – зеленый калиевый полевой шпат – амазонит, в котором при облучении образуются сложные центры окраски $\text{Pb}^+(\text{O},\text{OH})^-\text{Fe}^{3+}$.

Одномерные (линейные) дефекты – это главным образом дислокации. Они имеют макроскопическую протяженность в одном измерении; в двух других измерениях нарушения регулярной кристаллической структуры обычно ограничиваются несколькими межатомными расстояниями. Реже, в случае особо мощных дислокаций, поперечник области нарушенной структуры может достигать сотен нанометров и даже первых микрон, но отношение длины одномерного дефекта к его поперечнику все равно очень велико.

Дислокация – это граница области неполного сдвига одной части кристалла относительно другой его части (лат. *dislocation* – смещение). Схема образования дислокации показана на рис.7.4а. Сделаем в кристалле неполный разрез по поверхности AA'В, ограниченный линией L. Теперь сдвинем одну часть кристалла относительно другой его части вдоль поверхности разреза на вектор **b**, кратный вектору решетки, и соединим («склеим») материал по разрезу (рис.7.4б, в). Так как сдвиг равен вектору решетки, все узловые ряды, пересекающие поверхность разреза с обеих сторон, в точности совпадут, т.е. структура полностью восстановится. Исключение составляет узкая область вдоль границы разреза L, показанная на схеме как пустотелая трубка. В этой области (*ядро дислокации*) сосредоточены нарушения регулярного расположения частиц – искаженные либо разорванные межатомные связи. Эта одномерная область и является дислокацией. Вектор сдвига **b** называется в теории дислокаций

вектором Бюргерса, а его модуль – мощностью дислокации. Мощность может варьировать от одного до нескольких тысяч межатомных расстояний (гигантские дислокации). В зависимости от ориентации вектора Бюргерса относительно линии дислокации различают краевые, винтовые и смешанные дислокации.

У *краевой дислокации* вектор Бюргерса перпендикулярен линии дислокации (рис.7.4б). При неполном сдвиге одна или несколько полуплоскостей (в зависимости от мощности дислокации) оказываются оборванными (рис.7.5б). Края лишних полуплоскостей и образуют краевую дислокацию – отсюда и ее название.

У *винтовой дислокации* вектор Бюргерса параллелен линии дислокации (рис.7.4в). Смыкание разорванных вдоль поверхности сдвига участков атомных плоскостей происходит со смещением на \mathbf{b} по нормали к плоскостям. В результате возникает одна гигантская плоскость, закрученная по винту вокруг линии дислокации (рис.7.5в), почему дислокация и называется винтовой.

У *смешанных дислокаций* вектор Бюргерса ориентирован под углом к линии дислокации. Это промежуточный тип дислокаций, обладающих и краевой, и винтовой компонентами. Дислокации могут быть прямолинейными, а могут менять направление, вплоть до замыкания в петли. Они могут выходить на поверхность кристалла, но не могут обрываться внутри кристалла. При любой форме дислокационной линии вектор Бюргерса не меняет ни величины, ни направления вдоль линии дислокации (*закон сохранения вектора Бюргерса*).

Плотность дислокаций в кристалле измеряется в числе дислокационных линий, пересекающих единицу площади контрольной поверхности. В хороших по качеству кристаллах плотность дислокаций составляет $10^2\text{--}10^3\text{ }1/\text{см}^2$, в кристаллах среднего качества – $10^5\text{--}10^7\text{ }1/\text{см}^2$, а в очень дефектных кристаллах – $10^{10}\text{--}10^{11}$ и выше. Бездислокационные кристаллы в природе не встречаются, а искусственное их получение требует чрезвычайных усилий. Наглядной характеристикой степени несовершенства структуры кристалла с дислокациями является суммарная длина дислокационных линий в единице объема кристалла. Так, для средней плотности дислокаций $10^5\text{ }1/\text{см}^2$ эта величина составляет 1 км на 1 см^3 !

Дислокации в кристаллах образуются при их пластической деформации и представляют собой элементарные сдвиги в кристалле, «кванты» пластической деформации. Путем образования, размножения и движения дислокаций и происходит пластическое течение твердого тела. Дислокации образуются под действием внешних сдвиговых напряжений (тектонические напряжения, механическая обработка материалов), но могут возникать и в отсутствии внешних напряжений, в процессе роста кристалла (*ростовые дислокации*). В этом случае причиной их образования являются внутренние напряжения, возникающие в кристалле из-за неоднородности его температуры или состава (раздел 8).

Двумерные (площадные) и трехмерные (объемные) дефекты. Эти дефекты рационально рассматривать совместно, так как в подавляющем большинстве случаев двумерные дефекты не существуют изолированно, а являются границами трехмерных дефектов. Трехмерные дефекты (вместе с их границами) – это изолированные, включенные в основной кристалл участки, имеющие собственный состав, структуру или ориентировку.

Области чужого материала в матрице кристалла-хозяина называются *включениями*. Они могут быть твердыми (включения других минералов или стекла), жидкими, газовыми или многофазными. Включения захватываются кристаллами при их росте, и тогда они несут важную информацию о составе и термодинамических параметрах среды кристаллизации. Включения также образуются при распаде твердых растворов или химических изменениях минералов (метасоматических реакциях).

К включениям можно также отнести области материала того же состава, что и кристалл-хозяин, но отличающиеся от него по структуре. Такие включения возникают в результате полиморфных превращений минералов после их образования или в процессе образования. Особенно часто

наблюдаются ламеллярные включения различных политипных модификаций в кристаллах слоистых силикатов или других минералов, склонных к политипии. От матрицы такие включения отделяются особыми двумерными дефектами, которые называются *дефекты упаковки* (см. раздел 6). Дефекты упаковки и прослои других политипов образуются в кристаллах, как и дислокации, в результате воздействия сдвиговых напряжений.

Наконец, к трехмерным дефектам относятся участки такого же состава и структуры, что и основной кристалл, но имеющие иную кристаллографическую ориентировку. Одну разновидность таких дефектов мы уже рассматривали в разделе 4.9 – это *двойники*. Напомним, что двойниковые субиндивиды разориентированы относительно матричного кристалла и друг относительно друга строго кристаллографически закономерно, углы разориентировки как правило велики – десятки градусов. Другая разновидность таких дефектов – субиндивиды *блочных кристаллов*. Они разориентированы незакономерно, и углы разориентировки малы – от минут до первых градусов. Размеры блоков варьируют от десятков нанометров (микроблочность) до миллиметров и даже сантиметров (макроблочность).

Блочность и двойникование – близкие явления, связанные с деформациями кристаллов. Различие заключается в механизме деформации. В случае двойникования это образование и упорядочение дефектов упаковки – аналогично политипным превращениям (рис.7.6а, б). Дефекты упаковки расширяются путем перемещения ограничивающих их частичных (*двойникующих*) дислокаций с вектором Бюргерса, не кратным вектору решетки (рис.7.7а, б). В случае блочности имеет место образование *дислокационных границ* – под действием сдвиговых напряжений или при высокотемпературном отжиге кристалла. Схема этого процесса показана на рис.7.8а, иллюстрирующем формирование простейшей дислокационной границы – стенки краевых дислокаций. Участки кристалла по обе стороны границы наклонены друг к другу под углом $\theta = b/h$, где b – модуль вектора Бюргерса, h – расстояние между дислокациями в стенке (рис.7.8б). Такая граница называется *границей наклона*. Ось разворота блоков лежит в плоскости границы. Другой тип дислокационной границы – *граница кручения*, с осью разворота блоков, перпендикулярной плоскости границы. Она представляет собой сетку пересекающихся винтовых дислокаций (рис.7.8в). На рис.7.8г показан разориентированный блок, ограниченный четырьмя границами наклона ABCD и двумя границами кручения, параллельными плоскости рисунка.

Если блоки и двойниковые субиндивиды образуются в кристалле после того, как он закончил рост, то они являются результатом только твердофазных процессов и называются *деформационным блокованием* или *деформационным (механическим) двойникование*. Если же деформации происходят во время роста кристалла, то возникающие твердофазно двойниковые субиндивиды или блоки далее развиваются путем роста непосредственно из маточной среды. Двойникование в таких случаях называют *ростовым*, и именно таким способом образуются рассмотренные в разделе 4.9 формы двойников. Для образования ростовой блочности используют особый термин – *расщепление кристаллов*. Это чрезвычайно распространенное явление при росте природных и синтетических кристаллов. Результатом расщепления являются очень разнообразные и часто экзотические формы роста – макромозаичные, параллельно-шестоватые, веерообразные и спиральные (рис.Н.9). Предельный случай расщепления – образование радиально-лучистых шаровидных агрегатов – *сферолитов* (рис.Н.10). Сферолиты характерны для таких, например, минералов, как малахит, хальцедон, гематит и многих других.

Подписи к рисункам к разделу «Дефекты»

Рис.7.1. Собственные точечные дефекты в одноатомной структуре: вакансия Vi межузельный атом I.

Рис.7.2. Собственные точечные дефекты в ионной структуре: а – дефект по Шоттки, б – дефект по Френкелю, в – вакансия и компенсирующая примесь.

Рис.7.3. Электронно-дырочные центры: а – F-центр (анионная вакансия и захваченный ею электрон e^-), б – V-центр (карионная вакансия и захваченная ею дырка p^+).

Рис.7.4. Схема образования дислокаций: а – неполный разрез AA'В'В, в кристалле, $L \parallel AA'$ - граница разреза (линия дислокации); б – краевая дислокация, вектор сдвига $b \perp L$; в – винтовая дислокация, вектор сдвига $b \parallel L$.

Рис.7.5. Схема расположения атомных плоскостей в идеальном кристалла (а), в кристалле с краевой (б) и с винтовой (в) дислокациями.

Рис.7.6. Нарушения порядка упаковки в гранецентрированной кубической решетке: а – идеальная упаковка, б – дефект упаковки (заштрихован), в – граница двойника. Треугольники вершиной вверх означают порядок упаковки ABCA..., вершиной вниз – CBAC...

Рис.7.7. Схема образования деформационного двойника:

а – двойниковый сдвиг, Р – плоскость двойникования, b – вектор сдвига (Бюргерса) дефекта упаковки; последовательность дефектов упаковки в параллельных плоскостях от двойниковой плоскости Р вверх переводит верхнюю часть кристалла в двойниковое положение относительно его нижней части; б – частичная (двойникоудающая) дислокация; штриховкой показан дефект упаковки.

Рис.7.8. Границы блоков: а – схема образования дислокационной стенки путем упорядочения краевых дислокаций; б – граница наклона – стенка краевых дислокаций; в – граница кручения – квадратная сетка винтовых дислокаций; г – разориентированный блок внутри кристалла, ограниченный четырьмя границами наклона ABCD и двумя границами кручения, параллельными плоскости рисунка.

Рис.7.9. Формы расщепленных кристаллов: а – макромозаичная, б – параллельно-шестоватая, в – спноподобная.

Рис.7.10. Схема образования сферолита путем расщепления кристалла.