

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

63  
64

# РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Том VII

*Отдельный оттиск*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1967

А. Р. Ланг и В. Ф. Миусков

## ДЕФЕКТЫ В ПРИРОДНОМ И СИНТЕТИЧЕСКОМ КВАРЦЕ

### ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы альфа-кварца заслуживают изучения ввиду их технического и геологического значения. Дополнительный интерес возник с началом производства синтетического кварца: полезно сравнить синтетические и природные кристаллы. Лишь очень немногие другие природные кристаллы (например, алмаз и кальцит) обладают столь же высоким совершенством решетки, как кристаллы кварца, по крайней мере в отношении отдельных образцов. Как объект, приближающийся к идеалу «совершенного кристалла», кварц представляет подходящий материал для изучения тех дифракционных явлений, которые проявляются совершенными кристаллами и иллюстрируют динамическую теорию дифракции. Изучение кристаллов кварца позволяет также понять, как индивидуальные дефекты решетки влияют на дифракционную картину совершенной кристаллической матрицы. Поскольку структура кварца более сложна, чем структуры тех почти совершенных кристаллов (главным образом кристаллов со структурой алмаза), которым посвящено большинство рентгеновских топографических исследований, то можно ожидать, что изучение кварца позволит выявить дифракционные признаки более широкого класса дефектов решетки, чем обнаруживаемые в более простых структурах. Действительно, более ранние рентгеновские топографические исследования кварца [1, 2] выявили многообразные слоистые дефекты или «дефектные поверхности». Многие из этих поверхностей нельзя обнаружить оптически, а также нельзя выявить их выходы на поверхность образца обработкой обычными травителями. Эти дефекты оставались бы не обнаруженными, если бы не применение рентгеновской топографии.

В данной статье дан обзор дефектов решетки кварца, которые можно наблюдать методом рентгеновского дифракционного контраста. Данные были получены при изучении истории роста природных и синтетических кристаллов. Эта история поразительно наглядно выявляется присутствием «слоев роста», аналогичных геологическим слоям, которые показывают поверхности кристаллизации материала на различных стадиях роста кристалла. В этой статье описаны также конфигурации дислокаций, дефектные поверхности и двойники.

Ниже будут рассмотрены слоистые структуры роста и дислокации, затем будет дано общее описание дефектных поверхностей, далее будет обсуждена структура границ двойников по дофинейскому и бразильскому законам и, наконец, будут приведены некоторые данные по синтетическому кварцу.

Описание структуры и двойникования кварца можно найти в монографиях, например в работе Фронделя [3]. Однако необходимо упомянуть о некоторой неоднозначности индексирования плоскостей кварца в осях Миллера — Бравэ. Некоторые рентгенокристаллографы дают установку в осях Миллера — Бравэ главного ромбоэдра  $r$  так, чтобы он получил индексы

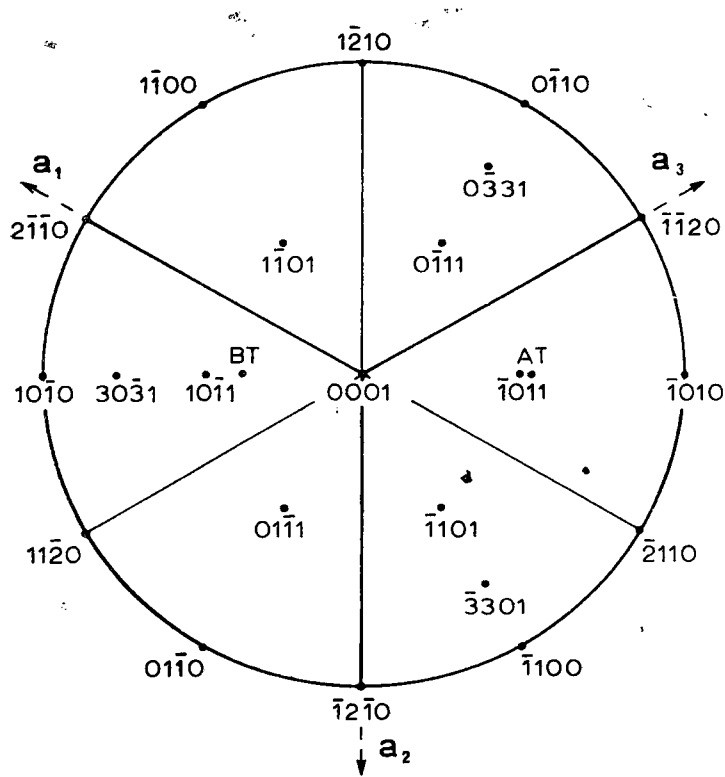


Рис. 1. Стереографическая проекция кварца, параллельная оси *c*. Указаны полюсы главных плоскостей, применяемых при рентгеновской топографии, и ориентация срезов АТ и ВТ

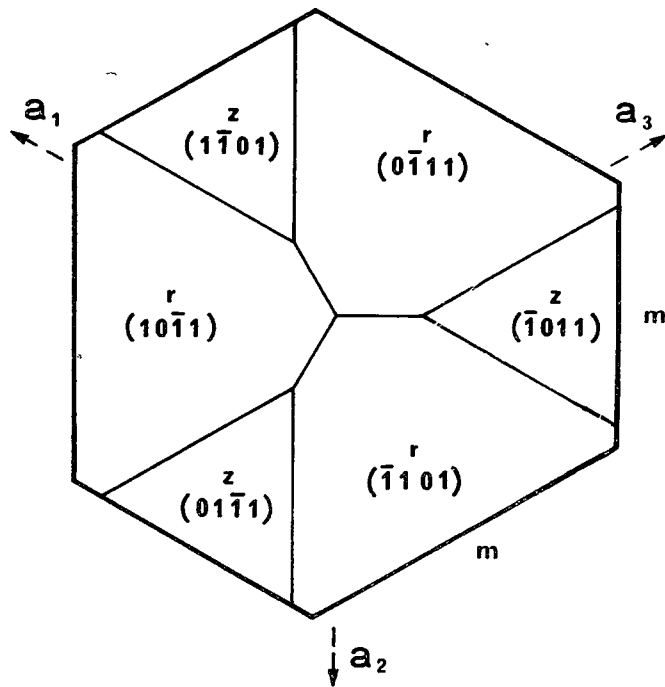


Рис. 2. Идеализированное сечение кристаллов кварца, параллельное базисной плоскости и показывающее деление на секторы роста главного и меньшего ромбоэдров

{  
0  
1  
Я  
П  
Н  
И  
С  
Ч  
И  
Ц  
Р  
Ц  
И  
Ч  
Н  
Р  
С  
Г  
П  
В  
Н  
Е  
Н  
С  
Л  
П  
Н  
С  
К  
Р  
З  
Р  
У  
Д  
Н  
Н  
Я  
Е  
Л  
С  
Г  
П  
Д  
В  
В  
Н  
С  
Р  
М

$\{01\bar{1}1\}$  вместо  $\{10\bar{1}1\}$ , как следовало бы согласно общепринятой практике описания морфологии кристаллов. История этих противоречий и мнемоническое правило для правильного ориентирования осей Миллера — Браве по отношению к структуре изложены в работе [4]. На рис. 1 и 2 и в дальнейшем изложении принята правильная ориентация: главный ромбоэдр  $r$  имеет индексы  $\{10\bar{1}1\}$ , а малый ромбоэдр  $z$  — индексы  $\{01\bar{1}1\}$ .

На рис. 1 приведена стереографическая проекция на базисной плоскости, показывающая некоторые из главных плоскостей, используемых в качестве брэгговских плоскостей в рентгеновской топографии. Большинство исследований по природному кварцу проводилось на пластинках ориентации  $AT$  или  $BT$ . Первая из них образует угол  $3^\circ$  с  $z$ , а вторая — угол  $11^\circ$  с  $r$ . Рис. 2 можно рассматривать или как вид сверху вдоль оси  $c$  кристалла кварца простого габитуса (на верхней части присутствуют только грани  $r$  и  $z$ ), или как подразделение на секторы роста большого и малого ромбоэдров, что может наблюдаться на срезе кристалла нормально к оси  $c$ . Для сравнения с рентгеновскими топограммами здесь применяется второе представление (рис. 2). В срезе кристалла кварца по базисной плоскости границы секторов роста  $r - z$  в идеальном случае будут параллельными  $\{10\bar{1}0\}$ , а границы секторов роста  $r - r$  параллельными  $\{11\bar{2}0\}$ . Слои роста, параллельные граням  $r$  или  $z$ , пересекают срез по линиям, параллельным сторонам шестиугольника.

### СЛОИ РОСТА

Как и большинство других кристаллов, кварц обнаруживает полосы повышенной дифракционной способности в слоях, расположенных в поверхностях, которые были внешними гранями кристалла на каких-то стадиях его роста. Эти полосы являются ценным свидетельством истории роста; например, они могут показать, как относительное развитие и относительные скорости роста различных граней меняются в процессе образования кристалла.

На рис. 3 и 4 представлены две довольно различающиеся топограммы, показывающие историю роста. На рис. 3 показано сильное проявление обычного явления, а именно непрерывные полосы повышенной дифрагирующей способности, которые обрисовывают слои роста. С другой стороны, на рис. 4 такие полосы не видны, но вместо них присутствуют ряды локализованных центров напряжений, которые выявляют следы поверхностей, параллельных  $r$  и  $z$ . Геометрию картин, представленных на рис. 3 и 4, можно понять с помощью рис. 1 и 2. При съемке топограмм рис. 3 и 4 кристалл рассматривался под углом около  $40^\circ$  к оси  $c$ , т. е. в направлении, составляющем несколько градусов с нормалью к плоскости среза  $BT$ . Таким образом, углы, показанные на рис. 2, оказываются несколько искаженными, но на рис. 3 и 4 легко обнаружить слои роста, параллельные  $\{1011\}$ , след которых вертикален, а также слои, параллельные  $\{1101\}$ , след которых проходит вверх и вправо. В нижней правой части рис. 3, т. е. в области, обозначенной  $G$ , наблюдается локальное очень значительное усиление дифракционного контраста вследствие слоистой структуры, параллельной  $\{1101\}$ . Изображения границ секторов  $r - z$  довольно сильно проявляются в верхней части рис. 3. Слабый след границы секторов  $r - z$  проходит на рис. 4 из верхней левой в нижнюю правую часть. (Рис. 3 и 4 содержат изображения дислокаций. На рис. 3 показана картина границ бразильского двойника, а на рис. 4 — границ дофинеянского двойника. Эти двойниковые границы будут рассмотрены ниже.)

Контраст при рентгеновской дифракции возникает за счет градиентов напряжений в образце. Причиной градиентов напряжений является локальное изменение размеров ячейки, обусловленное включением примеси в структуру. Таким образом, примеси, которые вызывают изменения размеров ячейки, по-видимому, распределены в образце рис. 3 более неравномерно, чем в образце рис. 4. Второй образец может быть более чистым. Для

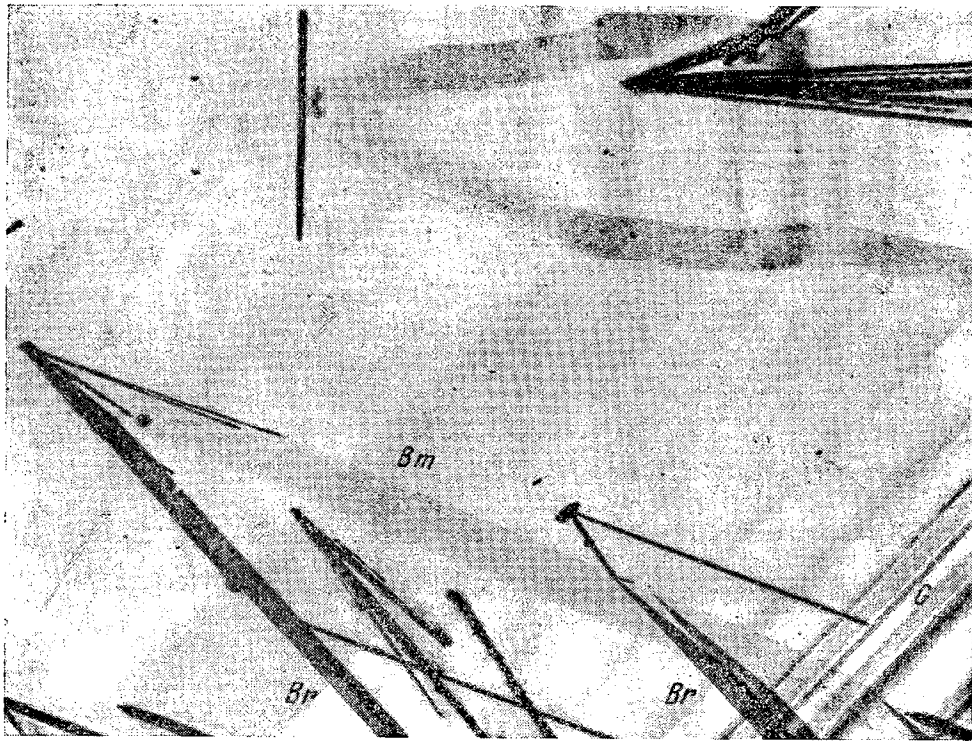


Рис. 3. Рентгеновская топограмма пластинки природного кварца (срез  $BT$ , толщина около 1 мм). Площадь поля зрения  $0,9 \times 1,1$  мм. Отражение  $10\bar{1}\bar{1}$ , излучение  $AgK_{\alpha}$ . Проекция дифракционного вектора горизонтальна, направление  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  на топограмме вертикально. Слои роста, параллельные  $(\bar{1}101)$ , обозначены  $G$ ; границы бразильского двойника  $Br$  параллельны  $(0\bar{1}11)$ , а  $Bm$  параллельны  $(0\bar{1}10)$



Рис. 4. Рентгеновская топограмма пластинки природного кварца толщиной около 1 мм (срез  $BT$ ). Поле зрения  $8 \times 8$  мм. Отражение  $22\bar{4}0$ , дифракционный вектор вертикален. Излучение  $MoK_{\alpha}$ . Присутствуют границы дофинеиских двойников

С  
Г  
В  
К  
Т  
Р  
К  
П  
М  
П  
О  
Б  
З  
Г  
С  
П  
С.  
Д  
М  
Ч.  
В  
К  
Ч.  
О  
К.  
В  
Р  
Н  
Д  
С  
К  
К:  
Р:  
Н:  
Э:  
В:  
С:  
З:  
П:  
Ц:  
В:  
Ш:  
Н:  
Н:  
Б:  
П:  
И:  
А:  
Н:  
К:

создания дифракционного контраста кривизна решетки играет большую роль, чем изменения межплоскостного расстояния. Эксперименты показывают, что изгибы решетки, возникающие в результате снятия напряжений в кристалле вдоль линий, по которым слои роста пересекают поверхность пластинки образца, являются главной причиной дифракционного контраста. Распирения и изгибы решетки могут быть измерены отдельно на двухкристальном спектрометре, который имеет большую чувствительность и в последнее время успешно применялся для изучения кварца [5]. Топограммы, приводимые в этой работе, были получены по методу «проекционной топографии» [6], при которой расходимость падающего рентгеновского пучка охватывает значительно больший угловой интервал, чем угловой интервал отражения идеальным кристаллом, а также интервал изгибов решетки, наблюдаемый в изученных образцах. Однако эта методика позволяет определять знак поворота изгибов решетки, если образец значительно поглощает рентгеновские лучи. Необходимые данные получают из различия интенсивностей отражений  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  изогнутой области, а анализ сходен с применяемым при определении знака векторов Бюргера дислокаций [7, 8].

Сильная дополнительная интенсивность дифрагирующих лучей, обусловленная центрами напряжений, показанными на рис. 4, является свидетельством того, что эти центры окружены более значительными градиентами искажений, чем диффузные полосы, показанные на рис. 3. Как и в случае электронной микроскопии, дифракционное изображение поля искажений, вероятно, значительно больше, чем захваченная примесь, вызывающая искажение. В рассматриваемом случае искажение может быть обусловлено частицами, механически включенными в процессе роста, или выделениями, образовавшимися целиком после роста. Другое возможное объяснение заключается в том, что изображения сильных полей искажений, отчетливо видимые на топограммах, могут быть обусловлены ростом выделения, зарождающегося на включении, которое само по себе вызвало бы значительно меньший дифракционный контраст. Важные сведения о происхождении дефектов получают на основании их связей с дислокациями, которые рассматриваются ниже.

## ДИСЛОКАЦИИ

Срезы кварца, которые изучались топографически, обычно содержат некоторое число дислокаций, исходящих из точек в пределах образца. Дислокации могут быть единичными или образовывать небольшие пучки, которые расходятся из начальной точки и принимают направление приблизительно по нормали к локально растущей грани кристалла. Предположение о том, что эти дислокации возникают на дефектных частях решетки, охватывающих включения, захваченные в процессе роста, подтверждается частым присутствием дифракционного изображения локального поля напряжений в точке зарождения дислокаций наряду с изображением дислокации. Несколько примеров этого можно видеть на рис. 3, 4 и 5.

Некоторое сходство дислокаций, начинающихся в пластинке, с дислокациями, которые проходят через нее и место зарождения которых находится вне исследуемого образца, позволяет предположить, что подавляющее большинство, а может быть и все дислокации, обнаруженные в высококачественных кристаллах кварца, возникают на дефектах решетки вокруг посторонних малых или больших частиц, захваченных растущим кристаллом. Однако была отмечена взаимосвязь групп дислокаций с сочленениями дефектных поверхностей, которое может указывать на иное происхождение некоторых из этих дислокаций. С другой стороны, имеются данные, что в кварце, как и в алмазе, не все включения, проявляющиеся благодаря своим полям искажений, действительно генерируют дислокации.

Рис. 4 показывает, что дислокации возникают на некоторых центрах искажений (особенно в правой части поля зрения), а затем прорастают в кри-

сталл. Это показывает, что по крайней мере некоторые из этих центров искажений локализованы на дефектах, которые присутствуют на растущей поверхности кристалла, а затем захватываются кристаллом.

На рис. 3 следует отметить пучок дислокаций, которые возникают в секторе роста  $z$  в верхней правой части поля зрения; примечательно также изменение направления тех дислокаций, которые пересекают секторную границу от сектора роста  $z$  к сектору роста  $r$   $\{0\bar{1}11\}$ . Рис. 5 представляет увеличенное изображение нижней части рис. 3, снятое в другом брэгговском

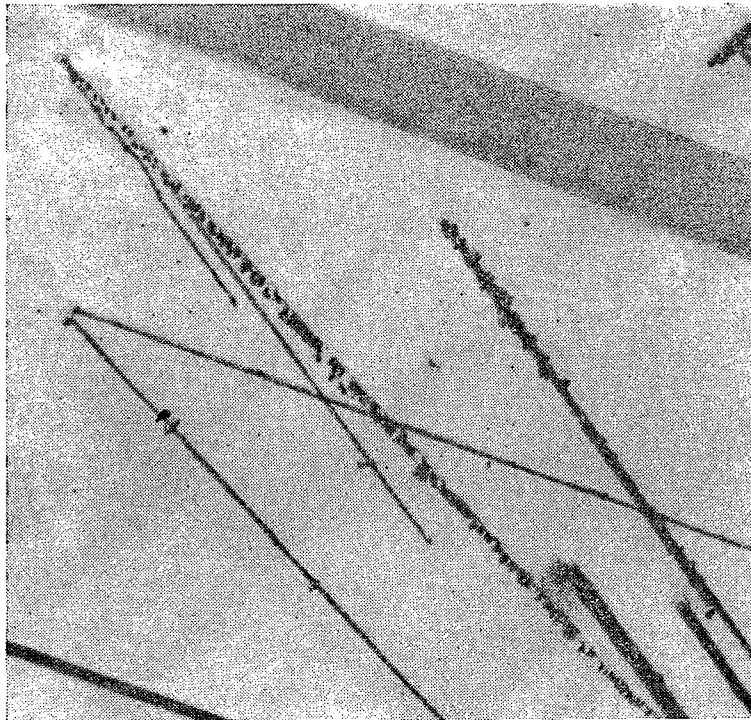


Рис. 5. Детали конфигурации дислокаций образца, показанного на рис. 3. Отражение  $\bar{1}101$ , излучение  $MoK_{\alpha}$ . Величина поля зрения  $2,5 \times 2,5$  мм

отражении. В верхней правой части рис. 5 следует отметить концентрацию напряжений, которая, по-видимому, не приводит к зарождению дислокации, а вблизи нее также большой дефект, расположенный параллельно слоям роста  $\{\bar{1}101\}$ , который действительно порождает дислокации. В нижней части рис. 3 имеется клинообразный бразильский двойник (ограниченный поверхностями  $Vm$  и  $Vr$ ). Этот двойник, как и несколько дислокаций, зарождается на центре напряжений вблизи левой границы поля зрения.

Ростовые дислокации в кварце могут быть «чистыми» или «грязными». Грязными дислокациями являются те, которые явно декорированы выделениями. С точки зрения рентгеновской топографии, чистые дислокации определяются как такие, видимость которых не очень сильно зависит от искажений, вызванных выделениями, и выделения на которых не могут быть обнаружены оптическими методами. Это не означает, что дислокация свободна от примесей в атомном масштабе (маловероятно, чтобы она была столь чистой). Иногда к исключительно сильному дифракционному контрасту приводят искажения в кварцевой матрице, обусловленные выделением примесей вдоль дислокаций. При более ранних рентгеновских топографических исследованиях кварца [2] проводилось различие между чистыми и грязными дислокациями, причем были изучены дислокации, которые лишь явно были декорированы на некоторой части их длины. Оказалось, что декорированные сегменты визуально выявляются как «иглы», которые были давно известны при оптическом изучении кварца. В тех же ранних исследованиях было