

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ

*Д. Б. Гогоберидзе, Ленинград*

До настоящего времени вопрос о дефектах кристаллов и их классификации еще недостаточно выяснен. В русской литературе по этому вопросу существует полный разнобой во взглядах и нет ни одной сколько-нибудь удовлетворительной системы классификации дефектов кристаллов, хотя попытки в этом направлении делались неоднократно<sup>1,2</sup>. В частности, и автор настоящей статьи предложил, хотя и очень неполную, схему классификации этих дефектов<sup>3</sup>.

Увеличение экспериментального материала, имеющегося в наших руках, позволило значительно более подробно изложить указанные вопросы и сделать попытку расширить классификацию дефектов кристаллов и подробнее характеризовать каждый из них. При этом предлагаемая классификация отнюдь не является исчерпывающей; однако, как нам кажется, она охватывает большинство часто встречающихся дефектов. Наши исследования показали, что очень часто дефекты одного и того же характера могут возникнуть в силу различных причин; так, например, дефекты совершенно сходного характера могут возникать в результате неправильностей роста и механической деформации.

В силу этого нам казалось бы неправильным и даже невозможным при классификации дефектов кристаллов исходить из генетического принципа. Наоборот, геометрический характер изменений в кристалле, сопровождающих тот или иной дефект, является вполне определенным, и поэтому необходимо строить классификацию именно на этом признаке. Так мы и поступаем. Соответственно этому мы начинаем нашу классификацию с дефектов поверхностного характера, а затем переходим к объемным. При этом мы пытались по возможности меньше отклоняться от общепринятой терминологии.

### 1. КОМБИНАЦИОННАЯ ШТРИХОВКА<sup>1)</sup>

На плоскостях роста и на гранях вицинальных пирамид часто наблюдается появление своеобразной штриховки, являющейся, как считает Грот, результатом того, что соответствующая грань не вполне плоска и образована как бы рядом уступов. Так, например, на кристаллах кварца на гранях призмы комбинационная штриховка

<sup>1)</sup> Название заимствовано у Грота<sup>4</sup>.

образована плоскостями ромбоэдров, чередующихся с плоскостями призмы (рис. 1). Иногда эти штрихи все параллельны друг другу. В таком случае в гониометре они дают один общий рефлекс; мы такую штриховку будем называть параллельной (она встречается у кальцита). Иногда же эти штрихи наклонны друг к другу; такую штриховку будем называть непараллельной. Нужно, однако, заметить, что очень часто на кристалле бывает очень трудно установить комбинацией каких именно плоскостей является комбинационная штриховка, так как иногда плоскости в комбинационной штриховке особенно в непараллельной, заметно отличаются от „соответственных“ плоскостей в кристалле. Непараллельная штриховка дает не один, а несколько рефлексов в гониометре. Специальное исследование, проведенное нами по методу Лауэ<sup>3</sup>, позволяет утверждать, что параллельная комбинационная штриховка в кальците не связана с нарушением кристаллической решетки и является чисто поверхностным образованием. Комбинационная штриховка — это характерный дефект, связанный с условиями роста, а именно, большей частью с концентрационными потоками.



Рис. 1. Кристалл кварца с параллельной комбинационной штриховкой. Видна выступающая часть со скосом на обе стороны

Нам удалось наблюдать на одном из кристаллов кавказского кальцита комбинационную штриховку. Она наблюдалась также и на гранях так называемого отрицательного кристалла (как известно, отрицательным кристаллом называется пустота внутри обычного кристалла, имеющая правильную форму и ограниченная кристаллографически возможными плоскостями). Так как обычно считают, что отрицательный кристалл возникает в результате растворения или комбинации растворения с ростом, то, повидимому, условия, способствующие возникновению штриховки, могут иметь место не только при росте, но и при растворении, или, вернее, при комбинации роста и растворения, благодаря которой образуется подобный отрицательный кристалл.

Интересно отметить, что иногда при наличии даже параллельной комбинационной штриховки можно наблюдать, как одна какая-либо часть кристалла выступает над плоскостью и имеет скос в обе стороны, как это хорошо заметно на рис. 1.

Аншелес<sup>5</sup> указывает, что на гранях растущих кристаллов гипосульфита комбинационная штриховка начинается от ребер к середине грани, так что вся грань приобретает как бы изогнутую форму.

## 2. РЯБЬ

На спайном сколе кристаллов NaCl, кальцита и гипса иногда можно наблюдать еще заметные неровности. Эти неровности не сказываются на рентгенограмме и не вызывают появления двойного лучепреломления. Наличие или отсутствие ряби не отражается заметно на спектрограмме, снятой с помощью данного кристалла, при колебании и даже при неподвижном кристалле. Образование ряби можно вызвать механическим путем; при раскалывании даже очень совершенных кристаллов NaCl она почти неизбежна, а иногда появляется также и при раскалывании кальцита.

Направление неровностей ряби не связано с каким-либо определенным кристаллографическим направлением. Большей частью она представляет собой ряд изогнутых линий, расходящихся веером по плоскости куба из той вершины кристалла, на которую опирался нож при колке. Заметить рябь можно с трудом и только в отраженном от кристалла свете.

## 3. НАПЛЫВЫ

На спайных слоях кристаллов каменной соли часто можно наблюдать характерные изогнутые линии, приводящие к тому, что плоскость теряет свою правильность.

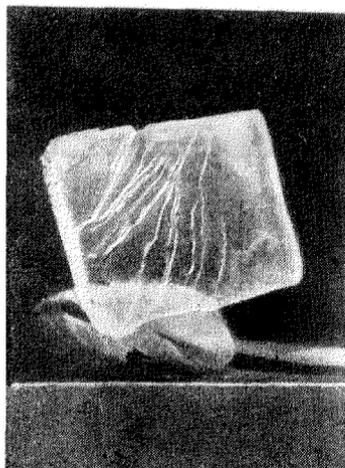


Рис. 2. Наплывы на спайном сколе кристалла NaCl

Эти неправильности появляются в процессе роста и вызываются, повидимому, концентрационными потоками при росте. На рис. 2 приведена фотография таких наплывов на сколе кристалла NaCl. Кроме кристаллов NaCl они наблюдаются и на многих других кристаллах [кальцит (исландский шпат), гипс, барит и т. п.]. Наплывы являются объемными дефектами кристалла, как это показывают лауэграммы, снятые с таких кристаллов (ясно видно изменение пятен).

Если сколоть с кристалла NaCl с наплывами очень тонкую пластинку (толщиной 0,3—0,2 мм), то легко заметить, что, постепенно изменяясь, наплывы идут в глубину кристалла. Это еще более наглядно доказывает, что наплывы имеют объемный характер.

Нами<sup>6,7</sup> был разработан метод, позволяющий фотографировать в отраженном рентгеновском свете поверхность кристалла, причем на полученной таким образом рефлексограмме четко заметны все дефекты решетки у поверхности. При этом на снимке все размеры на кристалле вдоль направления пучка уменьшаются в отношении косинуса брэгговского угла, а поперечные размеры остаются неизменными. В результате этого изображение получается слегка искажен-

ным по сравнению с оптическим, но установить связь между ними очень легко. Съемка подобных рефлексограмм ведется с помощью монохроматического, слабо расходящегося пучка рентгеновских лучей в сильно асимметричном спектрографе. Расстояние от источника рентгеновских лучей до кристалла должно быть значительно больше, чем расстояние от кристалла до пластинки.

Нами были сняты подобные рефлексограммы с кристалла NaCl, имевшего четко выраженные наплывы. На этих снимках ясно видно изображение наплывов. Если такой кристалл, имеющий наплывы, сошлифовать, то при этом неоднородность строения рефлексограммы за счет наплывов не исчезает, что еще раз указывает на их объемный характер.

#### 4. ВИЦИНАЛИ

Вициналами называются неправильности на внешних гранях некоторых кристаллов, например, квасцов, кварца и др., появляющиеся в процессе роста и при этом такие, что их форма зависит от симметрии той грани, на которой они возникают. Большой частью вицинали представляют собой пирамиду, иногда вырожденную, т. е. с неполным числом граней, появляющуюся на основной грани кристалла. При этом на одной грани может образоваться как одна, так и несколько вицинальных пирамид. Установлено, что вицинали образовывались также и в том случае, если на грань растущего кристалла попадет какое-либо постороннее тело. Так, например, мелкие кристаллы пирита вызывают образование вициналей на грани кварца<sup>8</sup>.

Отражением рентгеновского луча от поверхности кристаллической грани можно воспользоваться, чтобы выяснить, являются ли вицинали поверхностным образованием или связаны с нарушением решетки.

Для кристаллов кварца это было проделано нами. Для того чтобы показать, что изображение вицинали на рентгеновском рефлексе не зависит от выступания вицинали в этом месте над ровной поверхностью грани, мы отшлифовали поверхность грани так, что она стала совершенно гладкой и матовой, и после этого сняли рентгенограмму поверхности. На подобных снимках вициналь видна достаточно четко. Можно поэтому предполагать, что на изученных кристаллах кварца вицинали не являются чисто поверхностным образованием, но связаны с нарушением решетки (ср.<sup>9-11</sup>).

На основании этих опытов, проделанных на кварце, нельзя, конечно, категорически утверждать то же самое и для других кристаллов и, в частности, квасцов, которые были исследованы Шубниковым и Бруновским<sup>11</sup>.

#### 5. ГРУБАЯ МОЗАИЧНАЯ СТРУКТУРА<sup>1)</sup> (ВИЦИНАЛОИДЫ)

Грубой мозаичной структурой<sup>12</sup> мы называем сложное строение кристалла, образованного как бы из ряда отдельных крупных бло-

<sup>1)</sup> Термин „мозаичная структура“ давно уже в ходу у физиков для обозначения дефектов подобного типа. Термин „вициналоиды“ применяют некоторые минералоги.

ков, повернутых друг относительно друга под углами порядка нескольких (немногих) градусов.

Мозаичные кристаллы NaCl обычно характеризуются неодинаковой блочной структурой на различных гранях куба. Однако, на каждой паре противоположных граней эта структура почти одинакова и при достаточно тонких кристаллах становится идентичной. Обычно на четырех из шести граней куба в каменной соли мозаика проявляется в виде блоков удлиненной формы с общей осью поворота, а на двух других гранях — в виде блоков неправильной формы (рис. 3).

Мозаичная структура есть результат нарушений, получающихся при росте. Согласно опытам Леонгарда и Тиммейера<sup>13</sup>, проведенным на кристаллах селитры, мозаичная структура тем сильнее выражена, чем больше скорость роста. При кристаллизации цинка<sup>14</sup> мы также наблюдали, что мозаичная структура выражена тем сильнее, чем больше скорость кристаллизации и чем грязнее материал.

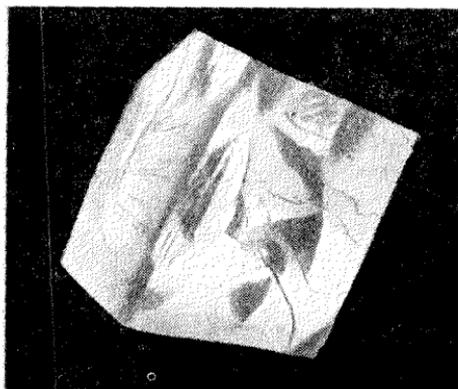


Рис. 3. Снимок мозаики NaCl с неправильными блоками

Согласно наблюдениям М. В. Классен-Неклюдовой при отжиге мозаичных кристаллов NaCl иногда можно наблюдать помутнение границ между отдельными блоками, что позволяет их легко заметить. Это наблюдение указывает, что границы между блоками являются областями с несколько нарушенной решеткой, в которых особенно легко могут происходить диффузионные процессы.

Нами было проведено подробное изучение влияния различных дефектов в кристаллах на строение пятен лауэграмм<sup>15</sup>. Пятно лауэграммы хорошего кристалла большой толщины распадается обычно на две части. Если же воспользоваться несовершенными кристаллами, например, имеющими внутреннюю трещину, то эта трещина вызывает внутри кристалла образование новой поверхности, где решетка нарушена и в результате этого строение пятна лауэграмм усложняется; кроме двух пятнышек появляется еще отражение<sup>11</sup> от плоскостей вблизи трещины и пятно состоит уже из трех пятнышек.

Совершенно такое же влияние, как трещина, оказывает на строение пятна лауэграммы наличие границы между блоками мозаики. И в этом случае тонкая прослойка нарушенной решетки вызывает появление добавочного пятнышка в результате того, что отражение от нарушенной решетки гораздо интенсивнее, чем от нормальной. Это обстоятельство еще раз подтверждает сказанное о наличии по границе блоков мозаики слоев нарушенной решетки.

Мы снимали также рефлексограммы (рентгеновские) от мозаичных кристаллов. Эти рефлексограммы показали (как это впрочем с несомненностью вытекало уже из наших предыдущих работ), что блоки мозаики ограничены плоскостями куба, повернутыми друг относительно друга на некоторый угол порядка  $3-4^\circ$ . Сошлифовывая с мозаичного кристалла NaCl тонкий слой (шкуркой), мы можем совершенно сравнить поверхность кристалла. На ней не будет никаких неровностей, за исключением царапин от шлифовки. Несмотря на это, мы все же получим на рефлексограмме изображение блоков мозаики, хотя и более размытое, чем в нешлифованном кристалле. При полировке четкость изображения блоков на рефлексограмме вновь частично восстанавливается. Это указывает на то, что при полировке происходит как бы укладка сорванных с места маленьких частиц NaCl в том же порядке, который имеет решетка самого кристалла. В случае мозаики эти частицы при полировке, повидимому, укладываются на блоках в порядке решетки каждого из них.

При пластической деформации сжатия в NaCl, как известно<sup>16</sup>, возникают аналогичные образования. Они были названы (не очень удачно)<sup>1)</sup> обнаружившими их физиками „двойниками по иррациональным плоскостям“. Эти двойники, или блоки деформации, совершенно аналогичны блокам мозаичной структуры, с той только разницей, что блоки в мозаике обычно крупнее и углы поворота у них больше.

Нередко аналогичные блоки деформации образуются также и при раскальвании кристаллов NaCl, в особенности в том случае, если нож, которым раскальвается кристалл, не особенно острый. При этом, если лезвие ножа (тупого) образует угол, близкий к  $45^\circ$ , с ребром кристалла, то на плоскости скола образуется неправильная мозаичная структура типа, показанного на рис. 3. Если же лезвие ножа расположено параллельно ребру куба, то возникает иная система блоков. При этом нередко наблюдается образование характерных „выклинивающихся двойников“, т. е. блоков, угол поворота которых постепенно уменьшается и, наконец, становится равным нулю; однако, величина блоков и углы поворота меньше, чем у мозаичной структуры.

#### 6. ДВОЙНИКИ

Двойниками называются такие кристаллы, в которых две части решетки расположены зеркально симметрично друг другу относительно некоторой плоскости, называемой плоскостью двойникования. При этом необязательно, чтобы плоскость двойникования служила границей раздела между двойниками; такой границей может служить

<sup>1)</sup> Говоря, что название „двойники по иррациональным плоскостям“ не очень удачно, мы имеем в виду то обстоятельство, что возможность образования двойников такого типа, в которых плоскость и направление двойникования иррациональны, не предусматривается классической теорией двойникования. Мы со своей стороны предпочитаем называть их блоками деформации.

и любая другая поверхность, совсем не схожая с плоскостью двойникования.

Углы поворота одной части решетки относительно другой ее части строго определены и вытекают из геометрических соображений.

Двойники могут возникать как при росте кристаллов (двойники роста), так и при механической деформации (двойники деформации). Однако, в результате деформации здесь могут возникнуть далеко не все формы, соответствующие двойникам роста, а только некоторые из них. Но, повидимому, при деформации не возникает форм, не имеющих места при росте. Согласно представлениям геометрической кристаллографии у двойников обязательно либо плоскость двойникования, либо направление двойникования должны быть рациональны.

В последнее время ряд авторов подробно изучил явление образования двойников деформации в кристаллах кальцита<sup>15,17</sup> и кварца<sup>18</sup>. Эти исследования показали, что при деформации двойникования не происходит очень сильного нарушения решетки. Лауэграмма сдвойникового кварца или кальцита, снятая таким образом, чтобы пучок рентгеновских лучей проходил по границе нормального кристалла и двойника, захватывая как тот, так и другой, представляет собой наложение двух рентгенограмм обычного типа, повернутых друг относительно друга. При двойниковании ничего сходного с явлениями астеризма не наблюдается.

Повидимому в решетке двойника никаких других изменений кроме поворота не происходит. Только на границе нормального кристалла и двойника в кальците наблюдается известное нарушение решетки, происходящее в результате наличия упругих натяжений<sup>19</sup>. В результате этого по плоскости раздела между нормальным кристаллом и двойником имеется слой с избыточной свободной энергией. Понятно, что прочность по этому слою должна быть значительно меньше, и, следовательно, в кристалле должна появиться новая плоскость вторичной спайности, или, вернее, отдельности, по границе нормального кристалла и двойника. Как показали наши опыты, такое явление действительно наблюдается. Канер<sup>19</sup> рассчитал величину этого избытка свободной энергии и пришел к заключению, что он должен обуславливать работу разделения по плоскости двойникования даже несколько меньшую, чем по плоскости спайности (100).

Если рассмотреть перемещение атомных групп в кальците при двойниковании, то мы заметим, что ионы Са и  $\text{CO}_3$  (если их рассматривать как точки) продольно перемещаются (испытывают сдвиг) параллельно плоскости двойникования, вдоль его направления. Если же учесть, что ион  $\text{CO}_3$  представляет собой треугольник, в вершинах которого расположены атомы О, а в центре атом С, то окажется, что плоскость этого треугольника в двойнике изменила свое положение по сравнению с положением в нормальном кристалле (образует с ней угол в  $38^\circ$ ). Таким образом, в кальците перемещение атомов не ограничивается одним перемещением, а представляет собой, вообще говоря, особого рода поворот.

С аналогичным явлением мы встречаемся у кварца, где одним сдвигом перемещение атомов при двойниковании объяснить нельзя. Теория двойникования обязана считаться с этим фактом. Между тем ни геометрическая теория Боаса и Шмида<sup>20</sup>, ни теория Конторовой и Френкеля<sup>21</sup> этого не учитывают и потому не дают полной картины явления.

### 7. ИЗГИБ ПЛОСКОСТЕЙ

У многих кристаллов наблюдается своеобразный дефект роста, заключающийся в изгибе (иногда винтообразном) его плоскостей. Подобные дефекты наблюдаются у кварца (в виде винтообразного изгиба плоскости призмы вокруг гексагональной оси), у гипса [в виде винтообразного изгиба плоскости (010)], у NaCl и у ряда других кристаллов.

При механическом воздействии, как показали наши опыты над гипсом, может возникнуть изгиб атомных плоскостей, аналогичный изгибу, наблюдающемуся как результат неправильностей роста в том же веществе.

В кристаллах NaCl, в особенности при деформации при повышенной температуре, также может возникнуть винтообразный изгиб атомных плоскостей<sup>6</sup>.

### 8. СУБИНДИВИДЫ (НАШЛЕПКИ)

Нередко на гранях кристаллов можно наблюдать как бы отдельные маленькие кристаллы, налипшие на его гранях таким образом, что его грани и ребра не параллельны граням и ребрам основного кристалла. В этом случае мы большей частью имеем дело с кристалликом, решетка которого не параллельна решетке основного кристалла. Иногда эта решетка находится в двойниковом положении относительно него, а большей частью — это просто кристаллик, ориентированный случайным образом относительно основного кристалла. В этом случае мы в сущности уже не имеем монокристалла (рис. 1).

Встречаются, однако, и такие нашлепки, в которых решетка нашлепки параллельна или почти параллельна решетке основного кристалла. Нашлепки образовались в результате прирастания маленького кристалла на грань большого растущего кристалла. Если величина нашлепки велика настолько, что она близка к размерам основного кристалла, то говорят, что мы имеем незакономерный сросток субиндивидов. Незакономерным сростком являются также и такие образования, как сферолиты и дендриты различных типов.

Сферолиты и дендриты являются как бы переходной ступенью между монокристаллами и поликристаллами, так как в этом случае мы имеем ряд сравнительно крупных кристаллов, сросшихся под небольшими углами друг с другом. Однако, эти кристаллы еще расположены друг относительно друга с некоторой правильностью; поэтому-то мы здесь их и упоминаем, хотя, конечно, дендриты и особенно сферолиты не могут быть рассматриваемы как неправиль-

ности монокристаллов, а как сростки различных кристаллов под углом друг к другу.

#### 9. ТОНКАЯ МОЗАИЧНАЯ СТРУКТУРА

Несколько особняком среди других дефектов стоит тонкая мозаичная структура кристаллов.

Когда Лауэ<sup>22</sup> впервые опубликовал теорию интерференции рентгеновских лучей, то оказалось, что эта теория не давала достаточно хорошего совпадения с опытом относительно целого ряда величин и, в частности, что спадание интенсивности отражения в зависимости от порядка, вычисленное теоретически, получалось меньшее, чем то, которое давал опыт. С целью избежать этого несогласия Дарвин<sup>23</sup> предположил, что обычный реальный кристалл не является идеальной решеткой, а что расположение атомов в нем отличается от идеального. Для того чтобы упростить расчет, было сделано предположение, что кристалл состоит из отдельных вполне совершенных мелких блоков, повернутых друг относительно друга на некоторые малые углы. Эти микроблоки были названы тонкой мозаичной структурой, и допущение их существования позволило объяснить несоответствие между теоретически ожидаемой и наблюдаемой на опыте шириной спектральных линий и зависимостью интенсивности спектральной линии от порядка отражения.

Физически, однако, более естественно предположение о том, что кристалл состоит не из отдельных идеальных блоков, повернутых друг относительно друга, но в том, что атомы, лежащие по различным кристаллографическим плоскостям, разным образом смещены друг относительно друга. Попытки построить теорию на этой основе делаются за последнее время, и некоторые из них нам кажутся очень удачными<sup>24</sup>.

Таким образом, нам кажется, что на самом деле предположение о тонкой мозаичной структуре — это просто метод, позволяющий облегчить математическую часть расчетов; однако, мы не настаиваем на этом. Во всяком случае тонкой мозаичной структурой мы назовем причину, вызывающую увеличение собственной ширины спектральной линии и изменение спадания интенсивности с порядком отражения, по сравнению с идеальным кристаллом. Подобные явления были подробно изучены в известных работах Джемса<sup>25</sup> и др., а с помощью двойного спектрометра Аллисоном и Комптоном<sup>26</sup> и их последователями.

Аналогичный эффект наблюдается в рефлексogramмах, где шлифовка вызывает сильное размытие картины и вместе с тем большое увеличение тонкой мозаичной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шефталя, Классификация акцесорий, доложено в Институте им. Федорова, 1938 г.
2. Аншелес, Открытое письмо Шефталю по поводу его доклада.
3. Гогоберидзе, Записки Всерос. минер. об-ва, 1938.
4. Грот, Физическая кристаллография, Спб, изд-во Риккерта, 311, 1897.

5. Аншелес, Ученые записки ЛГУ, вып. 5, № 21, 1939.
6. Гогоберидзе, ЖЭТФ, **10**, 96, 1940.
7. Гогоберидзе, ЖЭТФ, **10**, 232, 1940.
8. Лемлейн, Доклад на Федоровском дне в мае 1938 г.
9. Аншелес, ЖРФХО, часть физическая, **60**, 27, 1928.
10. Anschelies, Z. Krist., (A) **95**, 150, 1936.
11. Schubnikow u. Brinowski, Z. Krist., **77**, 337, 1931.
12. Гогоберидзе, Механическое двойникование, ДНТВУ, 1938.
13. Leonhard u. Timmeier, Z. Physik, **102**, 781, 1936.
14. Неопубликованная работа автора.
15. Гогоберидзе, Строение пятен лауэ-рентгенограмм, Журнал технич. физики, **9**, 205, 1939.
16. Обреимов и Бриллиантов, ЖЭТФ, **5**, 330, 1935; **7**, 978, 1937; **9**, 592, 1939.
17. Якутович и Яковлева, Журнал технич. физики, **6**, 1936.
18. Шубников, Труды Ломоносовского института, вып. 3, стр. 5 и 67.
19. Канер, ЖЭТФ, **9**, 218, 1939.
20. Schmid u. Boas, Kristallplastizität Springer, 1934.
21. Коиторова и Френкель, ЖЭТФ, **8**, 89, 1340, 1349, 1938.
22. Laue, Enciklop. Exakt. Naturwiss. Wellenoptik, **5**, 3, 1915.
23. Darwin, Phil. Mag., **27**, 315, 175, 1914; **43**, 800, 1922.
24. Boas, Z. Krist., **97**, 354, 1937.
25. Tams and Brindles, Proc. Roy. Soc., London, A **149**, 121, 1928.
26. Compton and Allison, X-Rays in Theory and Experiment, New York, Van Nostrand Co, 1935.