

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. С. ЖДАНОВ

**К ТЕОРИИ ДВОЙНИКОВ РОСТА В МЕТАЛЛАХ, СПЛАВАХ  
И СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ**

(Представлено академиком А. А. Бочваром 25 II 1952)

В отожженной меди и латуни кристаллы по большей части представляют собой двойники или полидвойниковые образования. На микрофотографии, приведенной в книге Г. А. Кашенко (<sup>1</sup>), рис. 36), хорошо видны двойники отжига (в латуни). Двойники кристаллизации (германий) и рекристаллизации могут наблюдаться и в других металлах и сплавах с гранецентрированной решеткой (кубическая плотная упаковка). А. А. Бочвар (<sup>2</sup>) обратил внимание на то, что в группе металлов и сплавов с гексагональной плотной упаковкой (магний, цинк и др.) не наблюдается появления двойников отжига. Возникновение двойников роста в металлах с кубической плотной упаковкой или алмазной решеткой и отсутствие их в металлах с гексагональной упаковкой можно понять, основываясь на статистической теории роста кристаллов, предлагающей возможность возникновения «ошибок» роста, и на некоторых результатах теории плотных шаровых упаковок.

В плотно упакованном плоском слое из равновеликих шаров плоской элементарной ячейкой является ромб *АААА* (см. рис. 1) с углами при вершинах в 120 и 60°. Центры атомов следующего слоя проектируются либо в точки типа *В*, либо типа *С*. Любая плотная шаровая упаковка однозначно характеризуется расположением атомов на вертикальных прямых, проходящих через точки *А*, *В*, *С* и лежащих в плоскостях симметрии упаковки (*РР* — след одной из плоскостей симметрии). На рис. 2 *а* и *б* жирными линиями, проходящими через центры ближайших атомов, изображены трехслойная (кубическая) и двухслойная (гексагональная) плотные упаковки; *d* — расстояние между ближайшими плотно упакованными плоскостями. В кубической упаковке все векторы, соединяющие ближайшие атомы, направлены в одну сторону (на рис. 2 *а* вправо — вверх). Возможно симметричное положение решетки с направлением этих векторов влево — вверх, отвечающее двойниковому положению решетки. В гексагональной плотной упаковке соответствующие векторы последовательно направлены вправо и влево (рис. 2 *б*). Вся решетка такого кристалла в атомарном масштабе построена по двойниковому закону. Симметрия узлов в обеих упаковках различна. Каждая из рассматриваемых структур построена из узлов только одного типа, и их можно записать, согласно Н. В. Белову (<sup>3</sup>), с помощью буквенных формул:

Гексагональная упаковка .. *ggggggg*...

Кубическая упаковка .. *kkkkkkkk*...

(1)

Обе формулы описывают идеальные случаи строго периодичных кри-

сталлов («чистые» структуры) без нарушений в законах чередования атомных слоев.

Энергии  $U$  кристаллических решеток с гексагональной и кубической плотными упаковками близки друг к другу, так как энергия взаимодействия соседних атомных слоев мало зависит от закона чередования слоев. Этим объясняется возникновение аллотропических модификаций у кобальта и церия. В процессе роста кристалла, построенного по типу плотной упаковки или со слоистой структурой, возможно возникновение ошибок роста, связанных с нарушением закона чередования слоев. Формулы кристаллов с нарушениями законов упаковки содержат буквы двух типов. Если вероятность ошибок роста мала, то концентрация посторонних букв невелика и формулы упаковок примут вид:

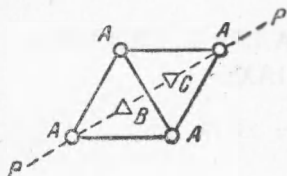


Рис. 1

Гексагональная упаковка с ошибками роста ..gggkggggggkgg...

Кубическая упаковка с ошибками роста ...kkkkkkkkkkk...

(2)

Переводя эти формулы на язык физической химии, можно сказать, что они отвечают случаю бинарных «растворов» частых структур («компонент»), выражаемых формулами (1).

Случай относительно слабо концентрированного «раствора» (1 ошибка на 10 атомных слоев) встречается в мелкокристаллическом гексагональном кобальте. Если вероятность ошибок роста велика и нет периодичности в их чередовании, то формулы сильно концентрированных «растворов» соответствуют переменным структурам, наблюдаемым при определенных условиях роста в слоистых кристаллах (йодид и бромид кадмия, карбид кремния и др.).

На рис. 3 даны схемы структур, описываемых формулами (2). Хотя в обоих случаях принцип образования нарушенных структур одинаков (ошибки роста), конечные результаты различны. В кубической упаковке каждая ошибка роста приводит к изменению направления вектора смещения в симметричное направление (рис. 3 а).

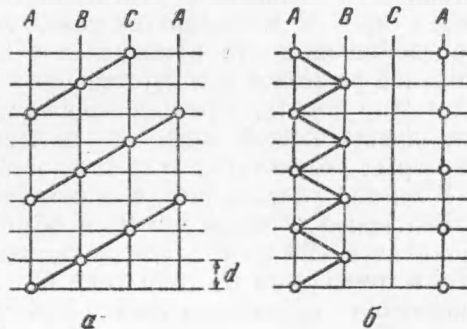


Рис. 2

Плоскости ошибок  $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots$  являются плоскостями двойникования, рассекающими кристалл на ряд последовательных двойников. Из теории следует, что: число двойников в кристалле равно  $(n + 1)$ , где  $n$  — число ошибок роста; индексы плоскостей двойникования  $\{111\}$ ; плоскости двойникования являются плоскостями роста. В кубическом кристалле имеется несколько семейств плоскостей  $\{111\}$ , поэтому возможно образование совокупности симметрично связанных двойников роста. При достаточно большой толщине двойниковых пачек возможно их обнаружить металлографически. В гексагональной упаковке плоскости ошибок  $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots$  также рассекают кристалл на ряд пачек (рис. 3 б). Соседние пачки сдвинуты параллельно относительно друг друга на одно междуатомное рассеяние. Ориентация решетки во всех пачках строго одинакова. Даже при большой толщине пачек гексагонального кристалла, в пределах разрешающей способности микроскопа, возможность их металлографического обнаружения по анизотропии отражения света исключается, и следовательно, ошибки роста остаются металлографически невидимыми.

Большая концентрация ошибок роста как в кубической, так и в гексагональной упаковке соответствует особому случаю разбиения кристалла в направлении роста на тонкие пачки. Это приводит к особому изменению картины рентгеновского рассеяния, проявляющемуся в расширении и диффузности некоторых линий на рентгенограмме при сохранении резкости остальных линий. Этим, вероятно, можно объяснить нередко наблюдаемое на рентгенограммах и электронограммах гранецентрированных металлов «аномальное» ослабление линии 200. Особенно отчетливо ошибки роста рентгенографически наблюдались в мелкокристаллическом кобальте, где удалось определить среднюю концентрацию ошибок и среднюю толщину пачек  $\sim 20 \text{ \AA}$  (4). В отожженной меди и латуни мы встречаемся со случаем малой вероятности ошибок роста, наиболее благоприятным для металлографического их обнаружения. Толщина отдельных пачек достигает  $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ , что соответствует одной ошибке на  $10^6$  слоев. Рентгенографический и металлографический методы исследования ошибок роста дополняют друг друга. Первый наиболее пригоден для исследования сильно концентрированных «растворов» ошибок (во всех случаях). Второй — для изучения предельно разбавленных растворов (при возникновении двойников).

Вопрос об ошибках роста имеет существенное значение для выращивания монокристаллов. Конечная величина вероятности ошибок чрезвычайно затрудняет получение сколько-нибудь значительных по размерам кристалликов. Рентгенологам и кристаллографам хорошо известны трудности нахождения или получения достаточно совершенных кристалликов веществ со слоистой структурой (графит, нодид кадмия, желтая кровяная соль и др.), даже если эти вещества получаются в больших количествах (карбид кремния). Металлофизики сталкиваются с аналогичными трудностями при выращивании монокристаллов некоторых металлов. Крупные монокристаллы алюминия при определенных условиях относительно легко получают рекристаллизацией, тогда как для меди этот метод не пригоден и приходится вести кристаллизацию из расплава. В разных металлах с одинаковой структурой при кристаллизации в одинаковых условиях (в твердой фазе) вероятности ошибок роста значительно отличаются. Для одного и того же металла эта вероятность существенно зависит от условий кристаллизации (в твердой фазе или из расплава). Вероятность ошибок роста зависит от разности энергий кристаллических решеток двух возможных структур и быстро падает с увеличением этой разности. Различие энергий гексагональной и кубической плотных упаковок в алюминии больше, чем в меди, для которой это различие, повидимому, возрастает с повышением температуры. В монокристаллах гексагональных металлов возможно наличие значительного количества ошибок роста, присутствие которых не поддается визуальному контролю. Это обстоятельство требует особого рассмотрения; при анализе свойств таких кристаллов следует иметь в виду, что качество последних может зависеть от концентрации ошибок.

Возможны случаи упорядоченных растворов ошибок (периодические структуры). Формулы с большой взаимной концентрацией букв  $g$  и  $k$  и правильным законом их чередования («стехиометрия») изображают шаровые упаковки с более высокой слоистостью. Таковы упаковки 10 поли-

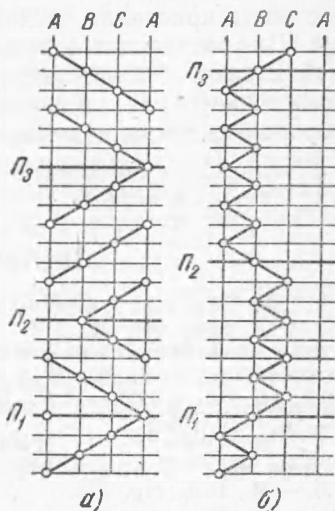


Рис. 3

типных модификаций карбида кремния (<sup>5-7</sup>). Формулы с малой концентрацией ошибок и с правильным их чередованием («сверхструктуры») отвечают особо интересному случаю с верхнего периодаичности, когда на фоне основной периодической структуры ошибки роста возникают регулярно и иногда на очень больших расстояниях. Явление сверхпериодичности рентгенографически было обнаружено в карбиде кремния (<sup>8</sup>) с числом слоев  $\sim 270$  и длиной сверхпериода около 680 Å. Наибольший из измеренных сверхпериодов в карбиде кремния охватывает  $\sim 594$  слоя с общей толщиной 1500 Å (<sup>9</sup>). Такие большие сверхпериоды в кристаллах можно исследовать уже оптическими методами. Действительно, радужная окраска кристаллов хлорноватистокислого калия вызывается микродвойникованием, в котором плоскости микродвойников периодически возникают на больших расстояниях, и обусловлена сверхпериодичностью. Длина сверхпериода в этих кристаллах (толщина микродвойников) по оптическим данным  $\sim 200$  Å (<sup>10</sup>). Сверхпериодичность возникает в процессе роста кристалла, механизм и условия которого недостаточно выяснены. Для раскрытия неясных сторон этого принципиально важного явления большое значение могли бы иметь металлографические и электронномикроскопические наблюдения возможности появления регулярных (сверхпериодичных) двойников отжига в металлах и сплавах.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
29 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Кашенко, Основы металловедения, Л.—М., 1950, стр. 67. <sup>2</sup> А. А. Бочвар, Металловедение, М., 1945, стр. 56. <sup>3</sup> Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, изд. АН СССР, 1947, стр. 10. <sup>4</sup> А. Вильсон, Оптика рентгеновских лучей, М., 1951, стр. 78. <sup>5</sup> Г. С. Жданов и З. В. Минервина, ЖТЭФ 15, 655 (1945). <sup>6</sup> Е. Б. Гасилова, М. С. Белецкий и М. И. Сохор, ДАН, 82, № 1 (1952). <sup>7</sup> Е. Б. Гасилова и М. И. Сохор, ДАН, 82, № 2 (1952). <sup>8</sup> Г. С. Жданов и З. В. Минервина, ЖЭТФ, 17, 3 (1947). <sup>9</sup> G. Nonjo, S. Miyake and S. Tomito, Acta Cryst., 3, 396 (1950). <sup>10</sup> Р. Вуд, Физическая оптика, Л.—М., 1936, стр. 215.