Дисклинации несоответствия на межфазных границах кристалл / кристалл и кристалл / стекло

© И.А. Овидько

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ovidko@def.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 1999 г.)
В окончательной редакции 2 апреля 1999 г.)

Разработаны теоретические представления о дефектах несоответствия нового типа — дисклинациях несоответствия — на межфазных границах кристалл / кристалл и кристалл / стекло. Показано, в частности, что образование дисклинаций несоответствия является эффективным физическим микромеханизмом релаксации напряжений несоответствия на межфазных границах кристалл / кристалл. Построена модель, описывающая дисклинации несоответствия на межфазных границах кристалл / стекло. Получены оценки энергетических характеристик межфазных границ с ансамблями дисклинаций несоответствия.

Напряжения несоответствия возникают в гетероэпитаксиальных системах из-за геометрического несоответствия кристаллических решеток пленки и подложки. В большинстве случаев (частичная) релаксация напряжений несоответствия происходит посредством образования дислокаций несоответствия (ДН), которые формируют плоские ряды, параллельные межфазной границе раздела, между пленкой и подложкой (например, [1–4]). В настоящей работе предлагается и теоретически исследуется альтернативный микромеханизм релаксации напряжений несоответствия, а именно образование особых внутренних поверхностей раздела (стенок ДН или большеугловых границ зерен) и образование дисклинаций в стыках межфазной границы кристалл / кристалл и (мало- или большеугловых) границ зерен пленки. Также в работе предлагается теоретическая модель, описывающая дисклинации несоответствия в композитных системах кристалл / стекло.

1. Дисклинации несоответствия в кристаллических пленках (определение)

В качестве модельной системы рассмотрим твердотельную систему, состоящую из тонкой упругоизотропной кристаллической пленки толщиной h и полубесконечной упругоизотропной кристаллической подложки. Для простоты ограничимся рассмотрением случая с одномерным несоответствием, характеризуемым параметром $f = (a_2 - a_1)/a_1 < 0$, где a_1 и a_2 — параметры кристаллических решеток подложки и пленки соответственно. Модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν полагаются одинаковыми для подложки и пленки.

Рассмотрим данную твердотельную систему в отсутствие ДН. Вследствие геометрического несоответствия между кристаллическими решетками пленки и подложки, пленка упруго искажена и характеризуется величиной упругой однородной деформации $\varepsilon^* = -f$. При $f < 0$ напряжения несоответствия в пленке являются растягивающими ($\varepsilon^* > 0$). В общем случае их эффективная релаксация возможна за счет введения в пленку таких дефектов, с которыми связано введение в пленку "лишнего" материала.

"Стандартный" микромеханизм релаксации напряжений несоответствия (или, другими словами, несоответствия f) реализуется через зарождение ДН, которые в состоянии термодинамического равновесия формируют плоский ряд, параллельный межфазной границе [1–5]. В рамках континуальной теории дефектов введение ДН означает введение в пленку "лишнего" материала в виде полуплоскостей, ограниченных линиями ДН (рис. 1, a).

Мы полагаем, что эффективной альтернативой данному микромеханизму релаксации напряжений несоответствия является введение в пленку "лишнего" материала в виде клиньев, ограниченных линиями (клиновых) дисклинаций, — дефектов ротационного типа (рис. 1, b). В дальнейшем будем называть такие дефекты дисклинациями несоответствия.

Особенности дисклинаций несоответствия определяются кристаллической структурой пленки. При этом линии дисклинаций несоответствия могут либо ограничивать конечные стенки дислокаций, либо ограничивать границы зерен в пленке. Далее проводится теоретический анализ первого и второго случаев.

2. Дисклинации несоответствия, ограничивающие стенки дислокаций несоответствия в кристаллических пленках

Следуя выводам общего рассмотрения полагаем, что альтернативой стандартному микромеханизму релаксации напряжений несоответствия через зарождение плоского ряда ДН (рис. 1, a) является релаксация напряжений несоответствия вследствие формирования стенок ДН, ограниченных линиями дисклинаций несоответствия (рис. 2). Реализация какого-либо из указанных микроме-

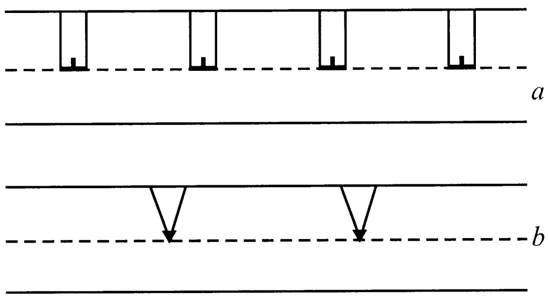

Рис. 1. Дефекты несоответствия на межфазной границе. a — дислокации несоответствия; b — дисклинации несоответствия.

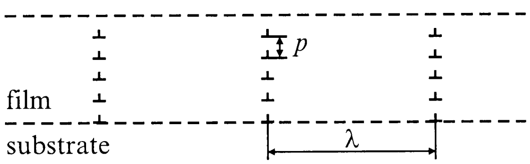

Рис. 2. Стенки дислокаций несоответствия в кристаллической пленке, ограниченные дисклинациями несоответствия.

ханизмов релаксации напряжений несоответствия зависит от кинетических факторов (связанных, в частности, с технологией нанесения пленки на подложку) и степени релаксации напряжений несоответствия в конечном равновесном состоянии.

Для оценки степени релаксации напряжений несоответствия в случае со стенками ДН (рис. 2) оценим плотность упругой энергии (на единицу площади межфазной границы) W системы пленка / подложка с периодически расположенными одинаковыми стенками ДН. При этом стенки полагаются правильными, т. е. величина b вектора Бюргерса одинакова для всех ДН; расстояние p между соседними ДН одинаково в каждой стенке. Особенностями стенки ДН (рис. 2) в равновесном состоянии являются эффективная экранировка полей ДН, составляющих стенку, и конечная длина стенки. Последнее обусловливает наличие дисклинации несоответствия — источника полей напряжений дисклинационного типа в месте обрыва стенки на межфазной границе.

В первом приближении (соответствующем приближению Мэтьюза [1,6]) плотность энергии W имеет три основные составляющие

$$W \approx W^f + W^\omega + W^d. \tag{1}$$

Здесь W^f — плотность собственной упругой энергии остаточного несоответствия, а W^d и W^ω — соответственно плотности упругих энергий дисклинаций несоответствия и стенок ДН.

Рассмотрим величину W^f. В общем случае (для пленок конечной толщины) ДН обеспечивают лишь частичную релаксацию несоответствия f, что обусловливает наличие остаточной однородной упругой деформации $\varepsilon = -\big(f - (B/\lambda)\big)$, где B — суммарный вектор Бюргерса ДН в стенке, λ — расстояние между стенками. B/λ — та часть исходного несоответствия, которая аккомодируется за счет образования ДН. Параметры стенки ДН в нашей модели (рис. 2) определяют соотношение $B = hb/p$ (где h/p — число ДН в стенке), что дает

$$\varepsilon = -\big(f - (hb/p\lambda)\big). \tag{2}$$

Подставляя (2) в известную формулу [1–4] для энергии однородной деформации пленки толщиной h, получаем следующее выражение для W^f:

$$W^f = 2G\,\frac{1+\nu}{1-\nu}\big(f - (hb/p\lambda)\big)^2 h. \tag{3}$$

Плотность энергии стенок ДН без учета вклада дисклинаций несоответствия задается известной в теории дислокаций (например, [7]) формулой

$$W^\omega = \frac{Gb^2h}{4\pi(1-\nu)p\lambda}\left(\ln\frac{R}{r_0} + Z\right). \tag{4}$$

Здесь R — радиус экранирования полей напряжений ДН в стенке ($R \approx p$); r_0 — радиус ядра ДН ($r_0 \approx a_2$); Z — фактор, учитывающий вклад ядра ДН в плотность упругой энергии ($Z \approx 1$).

В рамках исследуемой модели (рис. 2) все дисклинации несоответствия характеризуются одинаковой мощностью $\omega \approx b/p$ $(\ll 1)$, которая задается (стандартным образом [8]) параметрами стенки ДН как мощность дисклинации, ограничивающей дислокационную стенку. Поля напряжений дисклинаций, локализованных вблизи свободной поверхности (в нашем случае удаленных от свободной поверхности на расстояние h), экранируются такой поверхностью. Эффективный радиус экранировки полей дисклинации в нашей модели равен h. С учетом этого, используя известную формулу для плотности упругой энергии клиновой дисклинации в полупространстве [8], получаем следующее выражение для плотности собственной энергии дисклинаций несоответствия, распределенных с линейной плотностью λ^{-1} вдоль межфазной границы:

$$W^d \approx \frac{G\omega^2h^2}{4\pi(1-\nu)\lambda} \approx \frac{Gb^2h^2}{4\pi(1-\nu)p^2\lambda}. \tag{5}$$

Отметим, что упругое взаимодействие между дисклинациями несоответствия пренебрежимо мало, поскольку радиус экранировки полей дисклинациями h в рассматриваемой модели (рис. 2) меньше расстояния λ между дисклинациями несоответствия. Это позволяет нам не принимать в учет вклад такого взаимодействия в величину W.

Из (1)–(5) (с учетом соотношений $R \simeq p$ и $r_0 \approx a_2$) получаем следующее выражение для плотности упругой энергии гетероэпитаксиальной системы со стенками ДН:

$$W \approx 2G\frac{1+\nu}{1-\nu}\varepsilon^2 h + \frac{Gb(\varepsilon+f)}{4\pi(1-\nu)}\big[\ln(p/a_2) + Z\big] + \frac{Gbh(\varepsilon+f)}{4\pi(1-\nu)p}. \tag{6}$$

Из условия минимума W по ε находим равновесное значение остаточной упругой деформации в пленке

$$\varepsilon_{\mathrm{eq}} = \frac{b}{16\pi(1+\nu)h}\big[\ln(p/a_2) + Z + (h/p)\big]. \qquad (7)$$

Критическую толщину h_c, при которой энергетически выгодно (по сравнению с когерентным состоянием) присутствие стенок ДН, получим, положив в уравнение (7) величину $\varepsilon_{\mathrm{eq}} = f$,

$$h_c = \frac{bp[\ln(p/a_2) + Z]}{16\pi f(1+\nu)p - b}. \qquad (8)$$

Задаваемая формулой (6) величина плотности упругой энергии гетероэпитаксиальной системы со стенками ДН в случае $h/p > 1$ (что всегда выполняется в нашей модели) больше величины плотности упругой энергии W^0 гетероэпитаксиальной системы с плоским рядом ДН с тем же суммарным вектором Бюргерса (рис. 1, a), которая в приближении Мэтьюза задается известной (см. [1,6]) формулой

$$W^0 = 2G\frac{1+\nu}{1-\nu}\varepsilon^2 h + \frac{Gb(\varepsilon+f)}{4\pi(1-\nu)}\big[\ln(p/a_2) + Z\big]. \qquad (9)$$

Отсюда следует, что плоские ряды ДН (рис. 1, a) являются более равновесными конфигурациями, чем стенки ДН (рис. 2). Данный вывод подтверждается многочисленными экспериментальными данными (например, [1–4]) о наблюдении именно плоских рядов ДН в гетероэпитаксиальных системах при равновесных условиях.

Тем не менее, поскольку выход какой-либо дислокации из дислокационной стенки требует преодоления энергетического барьера [7], рассматриваемые здесь стенки ДН являются квазиравновесными и, следовательно, достаточно устойчивыми конфигурациями. Образование таких стенок ДН возможно при неравновесных условиях, в частности при слиянии зародышевых островковых пленок. Это объясняет экспериментальные данные (например, [2]) об образовании влияющих на физические свойства пленок специфических поверхностей раздела в пленках, образованных при слиянии островковых пленок.

Следует отметить, что наряду со стенками полных ДН, вообще говоря, возможно и образование стенок частичных ДН. Детальный анализ такого случая выходит за рамки настоящей работы.

3. Дисклинации несоответствия в поликристаллических и нанокристаллических пленках

Рассмотрим твердотельную систему, состоящую из поликристаллической или нанокристаллической пленки толщиной h и монокристаллической полубесконечной подложки (рис. 3). Следуя выводам общего рассмотрения микромеханизмов релаксации напряжений несоответствия (раздел 2), полагаем, что эффективная

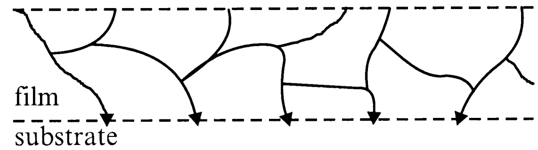

Рис. 3. Дисклинации несоответствия (треугольники) на границе между подложкой и поликристаллической (или нанокристаллической) пленкой.

релаксация таких напряжений в исследуемой гетероэпитаксиальной системе возможна за счет дисклинаций несоответствия, расположенных на стыках межфазной границы и межзеренных границ.

Оценим плотность упругой энергии $\tilde{W}$ системы пленка/подложка с ансамблем дисклинаций несоответствия на межфазной границе между подложкой и поликристаллической (нанокристаллической) пленкой с характерным размером зерна d. При этом для простоты ограничимся рассмотрением модели, в рамках которой все дисклинации несоответствия характеризуются одинаковой мощностью ω и расположены вдоль межфазной границы периодически с периодом d (рис. 3). В исследуемой ситуации плотность энергии $\tilde{W}$ в первом приближении имеет три основные составляющие:

$$\tilde{W} = \tilde{W}^f + \tilde{W}^d + \tilde{W}^{\mathrm{int}}, \qquad (10)$$

где $\tilde{W}^f$ — плотность собственной упругой энергии остаточного несоответствия, а $\tilde{W}^d$ и $\tilde{W}^{\mathrm{int}}$ — соответственно плотности собственной упругой энергии дисклинаций несоответствия и энергии взаимодействия дисклинаций. $\tilde{W}^f$ задается формулой

$$\tilde{W}^f = 2G\,\frac{1+\nu}{1-\nu}\,\tilde{\varepsilon}^2 h, \qquad (11)$$

где $\tilde{\varepsilon}$ — остаточная упругая деформация в пленке с дисклинациями несоответствия. Используя известную формулу для собственной упругой энергии клиновой дисклинации вблизи свободной поверхности [8], получим следующее выражение для плотности собственной упругой энергии дисклинаций несоответствия, распределенных вдоль межфазной границы с линейной плотностью d^{-1}:

$$\tilde{W}^d \approx \frac{G\omega^2 h^2}{4\pi(1-\nu)d}. \qquad (12)$$

Оценим теперь фигурирующую в формуле (10) плотность энергии упругого взаимодействия между дисклинациями несоответствия $\tilde{W}^{\mathrm{int}}$. Для этого используем известную формулу для энергии парного взаимодействия двух (i и j) параллельных клиновых дисклинаций, удаленных от свободной поверхности на расстояние h [8]

$$E_{ij} = \frac{G\omega_i\omega_j}{2\pi(1-\nu)}\left[h^2 + \frac{r_{ij}^2}{4}\ln\frac{r_{ij}^2}{4h^2 + r_{ij}^2}\right], \qquad (13)$$

где r_{ij} — расстояние между дисклинациями, ω_i и ω_j — мощности i-й и j-й дисклинаций соответственно,

i и j — целые числа, нумерующие дисклинации. В нашей модели имеем

$$r_{ij} = d\,|i-j|, \qquad \omega_i = \omega_j = \omega. \tag{14}$$

Рассмотрим N дисклинаций несоответствия, расположенных на конечном участке бесконечной (модельной) межфазной границы, имеющем длину Nd ($N \gg 1$). Поскольку поля напряжений дисклинаций, удаленных от свободной поверхности на расстояние h, эффективно экранируются с радиусом экранировки $\approx h$ [8], суммарная энергия взаимодействия i-й дисклинации с другими дисклинациями несоответствия с учетом (13), (14) определяется следующим образом:

$$E_i \approx \frac{G\omega^2}{2\pi(1-\nu)} \times \left[h^2 + 2\sum_k \frac{d^2k^2}{4}\ln\left(\frac{d^2k^2}{4h^2+d^2k^2}\right)\right], \tag{15}$$

где $k = |i-j| = 1, 2, \dots, [h/d]$, а $[h/d]$ — целая часть отношения h/d. Сумма энергий E_i для всех дисклинаций на выбранном участке межфазной границы, имеющем длину Nd, равна NE_i. Отсюда (с учетом (15)) получаем выражение для плотности энергии взаимодействия дисклинаций несоответствия

$$\tilde{W}^{\text{int}} = \frac{NE_i}{Nd} \approx \frac{G\omega^2}{2\pi(1-\nu)d} \times \left[h^2 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{[h/d]} d^2k^2 \ln\left(\frac{d^2k^2}{4h^2+d^2k^2}\right)\right]. \tag{16}$$

Рассмотрим более детально два важных частных случая, а именно пленки, характеризуемые отношением $d/h > 1$ и отношением $d/h \ll 1$.

1) Пленки с характеристическим отношением $d/h > 1$. В этом случае взаимодействие между дисклинациями несоответствия пренебрежимо мало, т. е. $\tilde{W}^{\text{int}} \ll \tilde{W}^f, \tilde{W}^d$. Тогда плотность упругой энергии $\tilde{W}$ исследуемой системы с учетом (10)–(12) задается следующим образом:

$$\tilde{W} \approx 2G\,\frac{1+\nu}{1-\nu}\tilde{\varepsilon}^2 h + \frac{G\omega^2h^2}{4\pi(1-\nu)d}. \tag{17}$$

Для выявления явной зависимости $\tilde{W}$ от $\tilde{\varepsilon}$ рассмотрим соотношение между дисклинационной мощностью ω и остаточной деформацией $\tilde{\varepsilon}$. Введение в пленку клиновой дисклинации мощностью ω эквивалентно введению в пленку "лишнего" материала в форме равнобедренного треугольника с основанием $2h\,\mathrm{tg}(\omega/2)$. (В исследуемом случае $\omega \ll 1$, и, как следствие, $3h\,\mathrm{tg}(\omega/2) \approx h\omega$). В результате дисклинации несоответствия, распределенные с линейной плотностью d^{-1} вдоль межфазной границы, аккомодируют часть исходного несоответствия, характеризуемую величиной $h\omega/d$. Следовательно, справедливо следующее соотношение между $\tilde{\varepsilon}$ и ω:

$$\tilde{\varepsilon} \approx -\big(f - (h\omega/d)\big). \tag{18}$$

С учетом (17), (18) из условия минимума $\tilde{W}$ по $\tilde{\varepsilon}$ находим равновесное значение остаточной упругой деформации в пленке

$$\tilde{\varepsilon}_1 \approx -\frac{fd}{8\pi(1+\nu)h+d}. \tag{19}$$

Критическую толщину $\tilde{h}_c$, начиная с которой энергетически предпочтительно присутствие дисклинаций несоответствия (по сравнению с их отсутствием), получим, положив $\tilde{\varepsilon}_1 = -f$ в формуле (19), т. е. $\tilde{h}_c = 0$. Таким образом, присутствие дисклинаций несоответствия в пленке с характеристическим отношением $d/h > 1$ энергетически выгодно для любой толщины $h > 0$.

2) Пленки с характеристическим отношением $d/h \ll 1$. (Этот случай, в частности, соответствует нанокристаллическим пленкам). Для таких пленок взаимодействие между дисклинациями несоответствия вносит значимый вклад в характеристики пленок. В связи с этим проведем оценку плотности энергии $\tilde{W}^{\text{int}}$ междисклинационного взаимодействия. Поскольку $d/h \ll 1$, суммирование в формуле (16) можно приближенно заменить интегрированием, в результате чего имеем

$$\tilde{W}^{\text{int}} \approx \frac{G\omega^2h^2}{2\pi(1-\nu)d}\left[1 + \frac{1}{2}\int_0^1 y^2 \ln\left(\frac{y^2}{4+y^2}\right)dy\right] \approx \frac{2G\omega^2h^2}{5\pi(1-\nu)d}, \tag{20}$$

где $y = kd/h$ при $h/d \ll 1$.

Из (10)–(12), (19), (20) находим плотность упругой энергии гетероэпитаксиальной системы с поликристаллической (нанокристаллической) пленкой, характеризуемой отношением $d/h \ll 1$

$$\tilde{W} \approx 2G\,\frac{1+\nu}{1-\nu}\tilde{\varepsilon}^2 h + \frac{13Gd(\tilde{\varepsilon}+f)^2}{20\pi(1-\nu)}. \tag{21}$$

Из условия минимума $\tilde{W}$ по $\tilde{\varepsilon}$ находим равновесное значение остаточной упругой деформации

$$\tilde{\varepsilon}_2 = -\frac{13fd}{40\pi(1+\nu)h+13d}. \tag{22}$$

Подставляя f вместо $\tilde{\varepsilon}_2$ в формуле (22), получаем, что критическая толщина $h_c = 0$. Таким образом, присутствие дисклинаций несоответствия в пленке с характеристическим отношением $d/h \ll 1$ энергетически выгодно с начала образования (нанесения) пленки.

Мы видим, что образование дисклинаций несоответствия на стыках межфазной границы и границ зерен поликристаллической (нанокристаллической) пленки является эффективным микромеханизмом релаксации напряжений несоответствия.

4. Дисклинации на межфазных границах кристалл / стекло

Композитные твердотельные (в том числе тонкопленочные) системы типа кристалл/,стекло, имеющие широкие области применения в различных высоких технологиях, являются предметом интенсивных исследований (например, [9–11]). Физические, химические и механические свойства таких композитов существенным образом зависят от межфазных границ кристалл / стекло, что обусловливает особенный интерес к изучению таких границ. Недавно в работе [12] была произведена оценка энергетических характеристик межфазных границ кристалл / стекло в рамках термодинамического подхода, не учитывающего геометрическое несоответствие между кристаллической и аморфной структурами. Вместе с тем хорошо известно, что геометрическое несоответствие определяющим образом влияет на характеристики межфазных границ даже в случае, когда такие границы разделяют кристаллические фазы со сходными структурами (например, [1–5]). Поскольку существенно различные (кристаллическая и аморфная) фазы разделяются межфазными границами кристалл / стекло, следует ожидать, что геометрическое несоответствие на таких границах обусловливает наличие сильных искажений в прилегающих к границам областях и наличие ансамблей дефектов несоответствия, характеризуемых высокими плотностями. В настоящем разделе предложено теоретическое описание дефектов несоответствия на межфазных границах кристалл / стекло и проведена оценка упругой энергии таких границ.

Для простоты ограничим наше рассмотрение ситуацией, в которой бóльшая часть граней структурных единиц (геометрических моделей атомных кластеров, характерных для данной структуры) стекла имеет ту же топологию, что и грани структурных единиц кристалла. Это позволяет рассматривать межфазную границу кристалл / стекло как полукогерентную границу, т. е. состоящую из когерентных (бездефектных) и некогерентных участков. При этом по аналогии с определением полукогерентных границ кристалл / кристалл [1–4] мы считаем, что на когерентных участках структурные единицы кристалла и стекла соединяются когерентно, т. е. без топологических дефектов, в то время как некогерентные участки представляют собой топологические дефекты межфазной границы. В рамках такого описания межфазные границы между металлическими стеклами и кристаллами с ГЦК и ОЦК решеткой могут служить характерным примером полукогерентных границ кристалл / стекло (поскольку, согласно [13–15], грани структурных единиц как металлических стекол, так и кристаллов с ГЦК (ОЦК) решеткой имеют топологию трехугольников и четырехугольников — граней тетраэдрических и октаэдрических пирамид, моделирующих характерные атомные кластеры стекол и кристаллов).

Определяющими структурными особенностями металлических и ковалентных стекол являются отсутствие

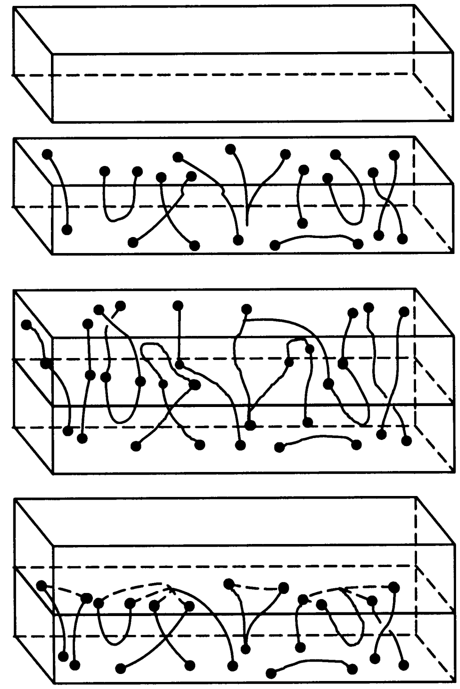

Рис. 4. Композит кристалл–стекло. *a* — стекло (внизу) с дисклинациями (сплошные линии) и кристалл (вверху) до образования композита; *b* — аморфизация кристаллической фазы; *c* — дисклинации несоответствия (штриховые линии) на межфазной границе.

дальнего трансляционного порядка, наличие среднемасштабной структурой гомогенности и "замороженных" локальных искажений структуры стекла [16]. Эти структурные особенности, а также основные физические и механические свойства стекол эффективно описываются в рамках так называемых дисклинационных моделей, которые трактуют стекла как твердые тела с неупорядоченно распределенными дисклинациями (например, [14–21]) — дефектами, нарушающими дальний трансляционный порядок и создающими локальные искажения в стеклах. Такие дисклинации обычно формируют низкоэнергетические конфигурации с экранированными полями напряжений [14–21]; это обусловливает среднемасштабную структурную гомогенность стекол.

Рассмотрим полукогерентную межфазную границу между кристаллом и стеклом, являющимся твердотельной системой с дисклинациями, которые беспорядочно распределены в объеме стекла и выходят на его поверхность, в частности на межфазную границу (рис. 4). Межфазная граница фактически находится внутри композита кристалл / стекло (рис. 4, *b*,*c*). В то же время, согласно закону сохранения дисклинационного заряда [8], дисклинации не могут оканчиваться внутри объема твердого тела: они либо выходят на свободную поверхность, либо образуют дисклинационные петли. С учетом этого мы приходим к следующему заключению: дисклинации, выходящие на межфазную границу, должны либо выходить через объем кристаллической фазы на свободную поверхность композита кристалл–стекло (рис. 4, b), либо образовывать петли с сегментами на межфазной границе (рис. 4, c).

Первый вариант (рис. 4, b) соответствует аморфизации кристалла. Второй вариант (рис. 4, c), который наиболее часто реализуется, приводит к образованию новых дисклинационных сегментов на межфазной границе, или другими словами к образованию особых дефектов несоответствия. Такие дефекты локализованы в плоскости межфазной границы и соединяют точки выхода (из объема стекла) дисклинаций на межфазную границу (рис. 4, c). Рассматриваемые дефекты несоответствия, являясь продолжениями линий дисклинаций, также представляют собой дисклинации с теми же векторами Франка (дисклинационными зарядами) $\boldsymbol{\omega}$, что характеризуют дисклинации, выходящие на межфазную границу. При этом, однако, линии особых дефектов несоответствия находятся под ненулевым углом (наклонены) по отношению к линиям исходных дисклинаций и, следовательно, к (их и своим) векторам Франка. Это определяет отличие особых дефектов несоответствия как дисклинаций от типа исходных "объемных" дисклинаций (дисклинаций в объеме аморфной фазы), продолжениями линий которых они являются. В частности, клиновые объемные дисклинации трансформируются в дисклинации кручения на межфазной границе.

Оценим плотность (на единицу площади межфазной границы) упругой энергии W^{sp} особых дефектов несоответствия — дисклинаций несоответствия. В большинстве случаев объемные дисклинации в стеклах неупорядоченно распределены, характеризуются малыми расстояниями между собой и имеют поля напряжений, которые экранируют (на малых расстояниях) за счет междисклинационного взаимодействия [14–21]. Как следствие, дисклинации несоответствия (являющиеся продолжнениями линий объемных дисклинаций) на межфазной границе кристалл/стекло обычно также образуют неупорядоченный ансамбль, характеризуемый высокой плотностью дисклинаций и состоящий из низкоэнергетических конфигураций с экранированными полями напряжений. Такие ансамбли дисклинаций несоответствия создают упругие искажения в слое, прилегающем к плоскости межфазной границы и имеющем толщину λ', равную характеристическому масштабу экранирования упругих полей дисклинационных конфигураций в стекле. При этом величина плотности упругой энергии такого слоя на единицу его объема близка к величине плотности энергии упругих искажений E^a в аморфной фазе. Следовательно, плотность упругой энергии дисклинаций несоответствия W^{sp} на единицу площади межфазной границы приближенно определяется следующим образом:

$$W^{\mathrm{sp}} \approx \lambda' E^a. \tag{23}$$

Согласно экспериментальным данным [22] по дифракции нейтронов в металлических стеклах, характеристический масштаб неоднородностей "замороженных" искажений $\approx 1.5\,\mathrm{nm}$. В соответствии с представлениями дисклинационного описания структуры стекол [14–21], этот масштаб равен характеристическому масштабу экранирования упругих полей дисклинационных конфигураций λ', т. е. $\lambda' \approx 1.5\,\mathrm{nm} \approx 5\tilde{a}$, (где $\tilde{a}$ — среднее межатомное расстояние в стекле). Величина $E^a \approx G/(83-63)$, где G — модуль сдвига (см. [23] и имеющиеся в ней ссылки). При этом из формулы (23) получаем следующую приближенную оценку: $W^{\mathrm{sp}} \approx (0.06-0.08)G\tilde{a}$.

Наряду со вкладом W^{sp} в плотность общей упругой энергии W^{tot} межфазной границы вносит также плотность энергии W^{dil}, связанная с несоответствием дилатационного характера. Дело в том, что различие между параметрами решетки a_x и a_y кристаллической фазы в плоскости межфазной границы, с одной стороны, и межатомными расстояниями в стекле, с другой стороны, обусловливает наличие напряжений дилатационного несоответствия, подобно ситуации с межфазной границей кристалл/кристалл. В первом приближении в модельной системе кристалл–стекло с бесконечными размерами дилатационное несоответствие характеризуется (средними) параметрами несоответствия $f_x = 2(\tilde{a}-a_x)/(\tilde{a}+a_x)$ и $f_y = 2(\tilde{a}-a_y)/(\tilde{a}+a_y)$ (где $\tilde{a}$ — среднее межатомное расстояние в стекле), которые в дальнейшем для простоты полагаются равными, $f_x = f_y$. Рассмотрим ситуацию, когда дилатационное несоответствие полностью аккомодируется за счет зарождения на межфазной границе перпендикулярных рядов дислокаций несоответствия с векторами Бюргерса $b' = a_x = a_y$ (стандартный микромеханизм релаксации дилатационного несоответствия). При этом соответствующая плотность упругой энергии W^{dil} в приближении Мэтьюза задается следующим образом:

$$W^{\mathrm{dil}} \approx \frac{Gb'f}{2\pi(1-\nu)}\left(\ln\frac{b'}{fr_0}+1\right), \tag{24}$$

где r_0 — радиус ядра дислокаций несоответствия ($r_0 \simeq b'$), а b'/f — среднее расстояние между дислокациями несоответствия в каждом из дислокационных рядов и соответственно эффективный радиус экранирования полей напряженности таких дислокаций. Для характерных значений параметров $\nu = 0.33$, $b' \approx \tilde{a} \approx 3\cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$, $f = 10^{-3}$ и 10^{-1} из (24) получаем соответственно $W^{\mathrm{dil}} \approx 0.002$ и $\approx 0.1G\tilde{a}$.

Итак, в рамках предлагаемой модели плотность общей упругой энергии $W^{\mathrm{tot}} = W^{\mathrm{sp}} + W^{\mathrm{dil}}$ межфазной границы кристалл/стекло имеет следующую оценку:

$$W^{\mathrm{tot}} \approx kG\tilde{a}, \tag{25}$$

где $k = 0.06-0.18$. Сравнение W^{tot} с величинами плотности энергии большеугловых границ зерен W^{gb} (например, [24]) показывает, что в общем случае W^{tot} может быть как больше, так и меньше W^{gb} в зависимости от геометрических и структурных параметров границ зерен.

Таким образом, представления о дисклинациях несоответствия являются эффективными при описании дефектных структур межфазных границ кристалл/кристалл и кристалл/стекло. Так, образование дисклинаций несоответствия в стыках межфазных границ кристалл/кристалл и (мало- и большеугловых) границ зерен представляет собой эффективный микромеханизм релаксации напряжений несоответствия, который несомненно должен учитываться при изучении структуры и свойств композитных систем кристалл/кристалл, особенно в системах монокристаллическая подложка–поликристаллическая (или нанокристаллическая) пленка. Также, согласно результатам проведенного выше теоретического исследования, дисклинации несоответствия являются неотъемлемыми элементами структуры межфазных границ кристалл/стекло. Наличие таких дисклинаций обусловлено присутствием дисклинаций в объеме стекла.

Следует отметить, что проведенные в настоящей работе расчеты характеристик межфазных границ кристалл/кристалл и кристалл/стекло носят приближенный характер и несомненно требуют уточнения в будущем. Вместе с тем развитые здесь модели представляются эффективной основой для направленных экспериментальных исследований и дальнейшего (более детального) теоретического анализа структуры межфазных границ.

Автор выражает признательность М.Ю. Гуткину, С.А. Кукушкину и А.Е. Романову за полезные обсуждения, связанные с предметом настоящей статьи.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 98-02-16075), Офиса морских исследований США (проект "The Fundamentals of Nanostructured Interfaces of Hybrid Multilayer Coatings") и Фонда Фольксвагена.

Список литературы

[1] Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Наук. думка, Киев (1983). 304 с.
[2] В.М. Иевлев, Л.И. Трусов, В.А. Холмянский. Структурные превращения в тонких пленках. Металлургия, М. (1988). 326 с.
[3] G. Mobus, E. Schummann, G. Dehm, M. Ruhle. Phys. Stat. Sol. (*a*) **150**, *1*, 77 (1995).
[4] S.C. Jain, A.H. Harker, R.A. Cowley. Philos. Mag. **A75**, *6*, 1461 (1997).
[5] I.A. Ovid'ko. In: Nanostructured Materials: Science and Technology, NATO ASI Ser. / Ed. by G.M. Chow, N.I. Noskova. Kluwer, Dordrecht (1998). P. 183–206.
[6] J.W. Matthews. J. Vacuum Sci. Tech. **12**, *1*, 126 (1975).
[7] Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972). 600 с.
[8] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. Дисклинация в кристаллах. Наука, Л. (1986). 224 с.
[9] X. Pan. J. Amer. Ceram. Soc. **79**, *11*, 2975 (1996).
[10] S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich. In: Metastable Phases and Microstructures. MRS Symp. Proc. Vol. 400 / Ed. by R. Bormann, G. Mazzone, R.D. Shull, R.S. Averback, R.F. Ziolo. MRS, Pittsburgh (1996). P. 261.
[11] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko. Nanostruct. Mater. **2**, *3*, 631 (1993).
[12] R. Benedictus, A. Bottger, E.J. Mittemeijer. Phys. Rev. **B54**, *13*, 9109 (1996).
[13] T. Ninomiya. In: Topological Disorder in Condensed Matter / Ed. by G. Toulouse. Springer, Berlin (1983). P. 40.
[14] И.А. Овидько. Дефекты в конденсированных средах: стеклах, кристаллах, квазикристаллах, жидких кристаллах, сверхтекучих жидкостях. Знание, Л. (1991). 246 с.
[15] И.А. Овидько. Металлофизика **11**, *2*, 35 (1989).
[16] N. Rivier. Adv. Phys. **36**, *2*, 95 (1987).
[17] N. Rivier. Phil. Mag. **40**, *4*, 859 (1979).
[18] J.-F. Sadoc, N. Rivier. Phil. Mag. **B55**, *5*, 537 (1987).
[19] M. Kleman, J.-F. Sadoc. J. Physique Lett. **40**, *21*, 569 (1979).
[20] D.R. Nelson. Phys. Rev. **B28**, *10*, 5515 (1983).
[21] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, A.E. Romanov. Rad. Eff. Def. Sol. **129**, *2*, 239 (1994).
[22] E. Nold, S. Steeb, P. Lamparter. Zeit. Natur. **A35**, *6*, 610 (1980).
[23] R.G. Morris. J. Appl. Phys. **50**, *5*, 3250 (1979).
[24] A.P. Sutton, R.W. Balluffi. Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford (1995). 820 p.