

04,13

Ограниченные поры в кристалле LiF

© Н.Е. Быковский

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: bykovskijne@lebedev.ru

Поступила в Редакцию 7 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2024 г.

Принята к публикации 14 ноября 2024 г.

Представлены различные виды ограниченных пор, от плоских прямоугольных, до булавовидных с навершием в виде усеченного октаэдра, обнаруженных в кристалле LiF, и предложен механизм их образования и направленного роста, в основном, вдоль плоскостей спайности навстречу градиенту растягивающих напряжений

Ключевые слова: поры; плоскости спайности, ориентация граней

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59322.296

1. Введение

В настоящей работе речь пойдет о наблюдаемых в кристалле LiF ограниченных порах. Кратко механизм образования пор изложен в работе [1], основные положения из которой приведем ниже. В настоящее время распространение получила концепция, основанная на представлениях о формировании зародышей пор из газа вакансий, образующихся под воздействием приложенной нагрузки, описание которой изложено в [2–6]. В ней говорится, что на первом этапе под действием растягивающей нагрузки в кристалле возникает избыток вакансий, приводящий к началу формирования зародышей пор. После нуклеации наступает стадия роста — поры увеличиваются в размерах за счет притока вакансий из объема кристалла. На следующем этапе происходит их коалесценция и коагуляция, в результате которых микропоры, поглощая друг друга, сливаются в макропоры. Но в данных работах, в основном, речь идет о сферических порах. Хорошо известно, что при малых нагрузках со временем из растущих сферических пор они могут стать ограниченными для минимизации поверхностной энергии [7,8]. В этом случае одним из механизмов их роста может стать классический механизм Бартона–Кабреры–Франка [9], при котором вакансии попадают на террасу на поверхности поры, диффундируют по ней и встраиваются в ступени и изломы на ее поверхности. При этом механизме перемещение ступеней и рост пор лимитируется не объемной диффузией, а поверхностной. Так как ступени расположены вдоль пересечения плоскостей с поверхностью поры, то и выход вакансий происходит вдоль этих плоскостей, ликвидируя одни и образуя на них новые ступени. Происходит процесс обратный процессу роста кристалла. Поглощение вакансий ступенями — механизм увеличения поверхности граней пор. Исследованию вакансионного роста ограниченной поры в кристалле посвящена работа [10]. В ней предполагается, что рост обусловлен диффузией

избыточных вакансий, возникающих в объеме кристалла под воздействием механических растягивающих напряжений. В работе найдено распределение вакансий в кристалле около ступени и скорость ее перемещения. Установлена связь между нормальной скоростью роста поры и приложенным механическим напряжением. В случае интенсивного выхода вакансий на поверхность пор они не успевают диффундировать по поверхности пор, встраиваясь в ступени и изломы на их поверхности из-за различных скоростей объемной и поверхностной диффузии, что приводит к формированию сферических или эллиптических пор. Встраивание вакансий в изломы на поверхности пор вызывает движение ступеней и постепенное увеличение объема поры.

2. Ориентация кристалла по плоскостям спайности

Имеющийся у нас в распоряжении образец кристаллического LiF размерами $\varnothing 40 \times 5$ мм был вырезан вдоль плоскости (001), о чем можно судить по пересекающимся под прямыми углами линиям растрескивания на его входной поверхности в области его облучения наносекундными лазерными импульсами (рис. 1). Вертикальные и горизонтальные тонкие трещины образовывались по плоскостям спайности вдоль плоскостей (100) и (010) за счет неоднородного нагрева образца лазерным излучением. Кроме того, вокруг двух образовавшихся кратеров, показанных на левой части рис. 1, наблюдается диагональное крестообразное растрескивание, наблюдаемое и на правой части рис. 1 и происходящее в глубине образца вдоль линий пересечения плоскостей 111, которое развернуто относительно плоскостей (100) и (010) на угол 45° .

Так как это растрескивание происходит не вдоль плоскости, а вдоль пересечения плоскостей, то трещины, образующиеся на разных глубинах, могут смещаться

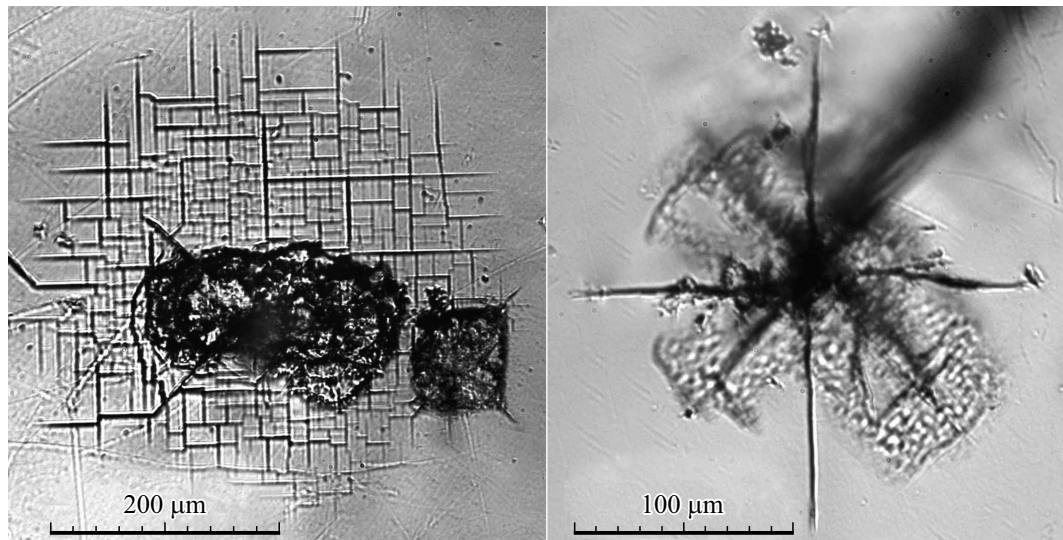


Рис. 1. Слева — растрескивание поверхности кристалла LiF под действием лазерного импульса наносекундной длительности, а справа — вертикальный крест — растрескивание вдоль поверхности, а диагональный — растрескивание под поверхностью. $I \approx 10^9 \text{ W/cm}^2$, $\lambda = 920 \text{ nm}$, $\tau \approx 25 \text{ ns}$.

относительно друг друга, что делает линии растрескивания более размытыми. Правый рисунок соответствует случаю фокусировки вглубь кристалла. При этом, кроме растрескивания вдоль плоскостей (100) и (010) на поверхности в виде тонких крестообразных линий, и диагонального растрескивания в глубине образца вдоль пересечения плоскостей {111}, происходит одновременное растрескивание в поперечной плоскости (001). Выход вакансий на поверхность этих поперечных трещин увеличивает зазор между их поверхностями, и за счет этого увеличивает коэффициент отражения от них. В результате образуется неоднородная крестообразная светлая область, которую можно назвать плоской неограниченной порой. Все это указывает на то, что кристалл был вырезан вдоль плоскости (001), и объясняет нам расположение и направленность образующихся в нем пор, о которых дальше пойдет речь.

3. Образование и наблюдение ограниченных пор

При обследовании образца в некоторых областях на его краях, которые не были подвергнуты лазерному облучению, были обнаружены россыпи различного вида и размера пор, цепочки и сами поры которых были вытянуты в определенных направлениях (рис. 2). Вряд ли это связано с изначальной дефектностью кристалла, так как во всем остальном объеме кристалла никаких пор не наблюдалось.

История предыдущих исследований этого образца нам неизвестна, поэтому можно сделать предположение, что в этих местах кристалл был сильно пережат, и после снятия напряжений отрицательные сдвиговые напряже-

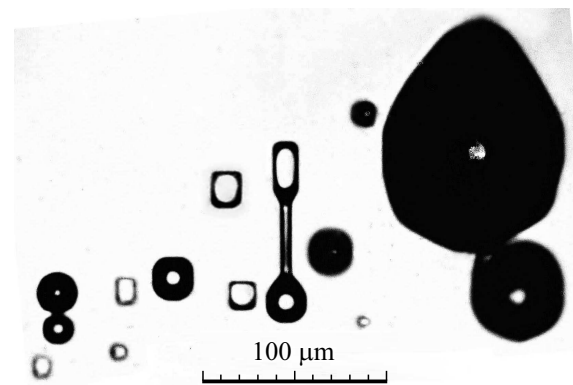


Рис. 2. Скопление различного вида ограниченных пор, обнаруженных в кристалле LiF.

ния привели к образованию дислокаций и точечных дефектов по Френкелю, и их локализации в областях пересечения плоскостей спайности. Можно предположить, что затравками для образования этих пор послужили микротрещины вдоль плоскостей спайности кристалла, которые возникают под действием растягивающих напряжений вдоль пересечения плоскостей (100) и (010) с плоскостью (001). В случае больших напряжений образуется целая сеть трещин, пересекающихся под прямыми углами, наблюдаемых на рис. 1. Растрескивание в плоскости (001), а не в плоскости (111), связано с меньшей энергией связи между соседними плоскостями {100}, расстояние между которыми равно a , в то время как расстояние между плоскостями (111) равно $a/\sqrt{3}$. Именно вдоль этих линий пересечения концентрируются сидячие дислокации (частичные дислокации

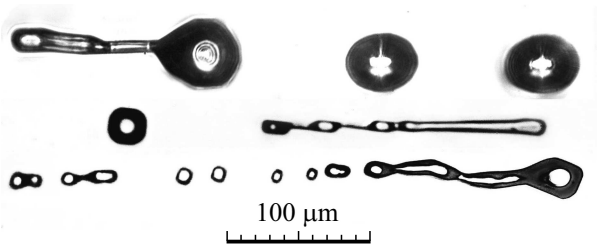


Рис. 3. Цепочки пор, вытянутых в направлении источника напряжений.

Франка), которые могут преобразовываться в призматические дислокационные петли вакансионного типа, и которые при достаточном выходе на них вакансий могут преобразовываться в пору. Процесс выхода вакансий на поверхность поры энергетически выгоден, поскольку ведет к уменьшению суммарной поверхности вакансий и соответствующему уменьшению поверхностной энергии. Энергия, затраченная на образование дефектов, остается в кристаллической решетке, и после снятия внешних напряжений стремится минимизировать внутренние. Похоже, что именно такие поры наблюдаются в виде вытянутых прямоугольников на рис. 2 и 3. Некоторые из них были плоскими и имели прямоугольную форму, и часто выстраивались вдоль одной или близко расположенных прямых, направленных вдоль направлений $[100]$ и $[010]$.

4. Стабильность пор

Однако для формирования поры и ее стабильности необходимо обеспечить наличие в достаточном количестве стабилизирующих пору атомов газа. В случае галогенида лития выход на поверхность поры вакансий уменьшает в ней число атомов лития, и увеличивает число атомов фтора, которые объединяясь в молекулы, поддерживают внутри поры давление, не позволяя ей захлопнуться. Образованные в галогенидах поры достаточно стабильны, и в течение нескольких лет не было обнаружено в них каких либо изменений. В работе [11] подобные сферические поры, образованные в кристаллах KCl при воздействии на кристалл микросекундным лазером на CO_2 , были подвергнуты нагреву до 700°C в течение 15 часов, и их размер уменьшился меньше чем наполовину. Скорее всего, этому способствовала диффузия молекул галогена в объем кристалла, ускоренная за счет высокой температуры.

5. Ориентация пор и их граней

То, что сами поры и их цепочки вытянуты вдоль определенных направлений, говорит о том, что именно в этих направлениях существовал градиент напряжений, вдоль которого образовывались точечные дефекты и возникал направленный поток вакансий. Это позволяет

лишний раз предположить, что когда-то этот образец был подвергнут по краям сильному продолжительному сжатию (возможно, его перетянули при закреплении), а после снятия напряжений возникли растягивающие напряжения, способствующие образованию зародышей пор вдоль осей зоны и потоку на них вакансий. Так как распространение вакансий происходит вдоль кристаллографических плоскостей, идущих под различными углами, то чем дальше от источника нагрузки, тем уже направленный поток вакансий на растущую пору и ее рост происходит преимущественно навстречу потоку в одной плоскости в виде прямоугольников. При приближении к источнику напряжений к выходу вакансий на пору начинают все больше подключаться плоскости, направленные под другими углами к ее поверхности. Это способствует ее росту и в других направлениях, что по мере приближения ее к источнику напряжений преобразует ее в объемную пору. Но это способствует тому, что головная растущая пора начинает перехватывать вакансии, которые могли бы выйти на более дальние поры, экранируя их. В результате последовательно расположенные поры при приближении к головной поглощают все меньше вакансий и становятся все тоньше. Если последовательность пор за счет выхода на них вакансий сливается в одну длинную пору, в голове которой большая объемная пора, то такая пора становится похожей на булаву, различные варианты которых показаны на рис. 2, 3 и 4. Чем ближе к центру растягивающих напряжений, тем быстрее происходит преобразование цепочки плоских прямоугольных пор в булавовидные или грушевидные объемные ограниченные поры. Хвосты пор (ручки булав) направлены в сторону меньших напряжений. Так как на первом этапе вакансии выходят на растянутые вдоль оси зоны трещины наиболее интенсивно вдоль плоскостей параллельных этим трещинам (001), то на втором этапе более интенсивный выход вакансий по другим плоскостям преобразует их, и более мелкие поры, в объемные, ограниченные (при одинаковой концентрации вакансий в среде их выход в продольном и сферическом случае отличается как

$$\frac{4\pi r^2}{\pi r^2} = 4,$$

где r — радиус поры). То, что хвосты булавовидных пор иногда испытывают изломы и выходят на край основной головной поры, говорит, что они развиваются от различных затравочных центров и объединяются в одну составную пору в результате направленной коагуляции.

Подобные пузыри (поры) размером до $45\ \mu\text{m}$ в большом количестве образовывались в щелочно-галогидных кристаллах NaCl и KCl в работе [11] при воздействии на них микросекундными импульсами CO_2 лазера ($\tau \sim 5\ \text{ms}$, $I \sim 10^6 - 10^7\ \text{W/cm}^2$). Но в специально выращенных кристаллах с чрезвычайно малым содержанием примесей поры отсутствовали даже при двойном превышении энергии накачки, что однозначно связывает их происхождение с дефектами кристаллической

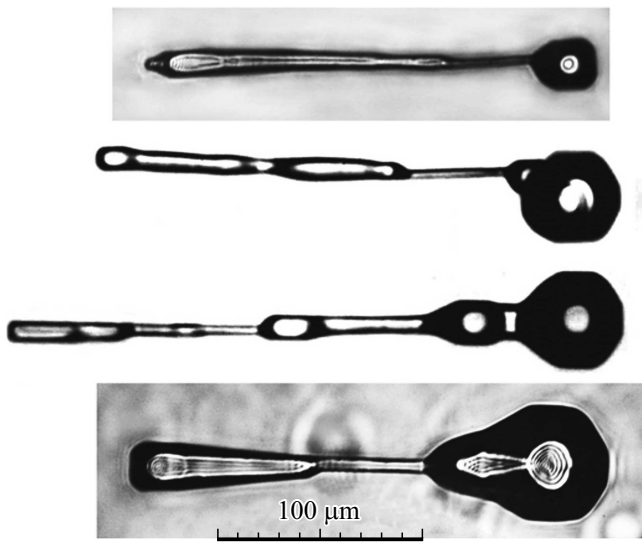


Рис. 4. Различные варианты булаво-видных пор, вытянутых в направлении источника напряжений.

решетки [11]. Как правило, наблюдаемые в цитируемой работе поры имели форму, грушевидно утолщающуюся навстречу лазерному излучению. Скорее всего, это было результатом оптического пробоя, инициируемого вынужденным продольно-радиальным рассеянием [12] на внутренних микронеоднородностях. В случае радиального рассеяния в области их возбуждения образуется огромное количество точечных дефектов, и выход вакансий на образующиеся в результате оптического пробоя трещины приводит к образованию сферических пор. Так как радиальное рассеяние, развиваясь от микронеоднородности, увеличивает свой эффективный радиус навстречу накачке, то и образующиеся поры за счет выхода на них большего количества вакансий увеличивают свой диаметр при росте навстречу накачке.

В настоящей статье грушевидные поры в LiF, как это видно из представленных на рис. 2, 3 и 4, тоже увеличивали свой диаметр навстречу источнику повышенных напряжений, от которых тоже зависит концентрация вакансий.

Вакансии перемещаются из области с пониженной энергии связи между атомами, в область с повышенной энергией. Максимальная энергия связи у атомов в поверхностном слое, которая увеличивается с уменьшением радиуса кривизны поверхности. Изменение плотности поверхностной энергии происходит как $\Delta W = \sigma \Delta S$, где ΔS — изменение площади поверхности. Такая поверхность присуща порам, и выход на их поверхность вакансий, увеличивая размер пор, уменьшает кривизну их поверхности вместе с энергией связи атомов в поверхностном слое.

С ростом размера пор и выхода на них вакансий по всевозможным кристаллографическим направлениям, они все больше приобретают ограниченную форму.

Количество граней образующихся пор, их форма и ориентация определяется ориентацией и количеством кристаллографических плоскостей, по которым происходит выход на их поверхность вакансий.

В зависимости от интенсивности выхода вакансий на поверхность поры по различным плоскостям огранки поры может быть несимметричной. Несимметричность может проявляться как в поперечном направлении, так и в продольном, за счет экранировки, делая ее форму грушевидной. Зависимость огранки пор от скорости выхода вакансий объясняется тем, что скорость диффузии вакансий по ступеням и изломам на поверхности поры меньше, чем вдоль выходящих на нее плоскостей, поэтому при интенсивном выходе вакансий образуются, как правило, сферические поры. В случае оптимальных условий роста образующиеся в ГЦК решетке поры принимают форму усеченного октаэдра, которую принимает и кристалл в процессе своего роста. Это вызвано тем, что точно такую форму имеет зона Бриллюэна, которая определяет энергетические границы кристаллической ячейки. В принципе зона Бриллюэна — это математическая модель электронной структуры кристалла, которая определяет положение и энергию связи контактирующих в кристалле атомов, от которых зависит форма кристалла и полости внутри него.

Выход вакансий на поверхность поры происходит вдоль кристаллографических плоскостей, выходящих на ее границы. В случае гранецентрированной кубической решетки их выход на поверхность поры происходит по восьми направлениям в плоскостях $\{111\}$ и по шести в плоскостях $\{100\}$, что и определяет ее форму.

Как видно на рис. 4 у крупных ограненных пор шесть четырехугольных граней направлены вдоль плоскостей $\{100\}$, а восемь шестиугольных вдоль плоскостей 111 . Таким образом, в результате мы получаем октаэдр с обрезанными вершинами — многократно увеличенную копию зоны Бриллюэна для этой решетки. (Так как поры прорастали вдоль плоскости (001) , то их удалось снять только в профиль, перпендикулярно поверхности.)

Рост граней поры происходит перпендикулярно выходящим на нее плоскостям, в то время, как рост стоек поры происходит вдоль создаваемых в кристалле напряжений. Это хорошо заметно на рис. 5, на котором тонкими линиями показана ориентация плоскостей, вдоль которых выстраиваются перпендикулярные грани поры. Третья такая плоскость (001) является плоскостью рисунка. Толстой стрелкой показано направление градиента напряжений. Подобное можно заметить и на нижней поре на рис. 3, на котором прямоугольные грани пор не совпадают с направлением их роста. Таким образом, несимметричный выход вакансий на поверхность пор проявляется в искажениях их формы. При этом размер образующихся пор возрастает в направлении больших напряжений. Размер ограненных пор в поперечном и продольном направлениях определяется скоростью диффузии вакансий в этих направлениях, которая зависит от распределении их концентрации, в

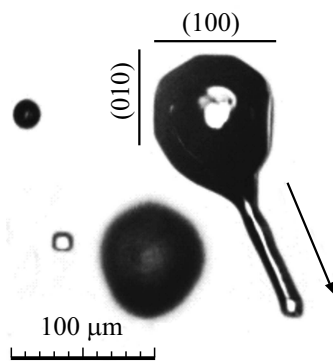


Рис. 5. Зависимость огранки пор от направления выходящих на нее кристаллографических плоскостей и направления потока вакансий.

свою очередь, зависящей от растягивающих напряжений в этих направлениях. На рис. 2 представлены различные виды ограниченных пор, образующихся в области неравномерных растягивающих напряжений.

Чем меньше поры, тем меньше длина террас, по которым происходит выход вакансий, и тем слабее происходит их огранка.

Так как плоскости спайности являются гранями кристаллической решетки, то последовательный выход на образующиеся в порах ступени вакансий преимущественно вдоль этих плоскостей способствует росту ограниченных пор. Естественно, чем выше спайность кристаллической решетки, тем отчетливее проявляется огранка пор. Спайность кристалла определяется разницей связи атомов внутри их равномерного слоя (плоскости), и энергией связи атомов между этими слоями.

В настоящей работе наибольшая интенсивность выхода вакансий наблюдалась вдоль плоскости (001). Но сама проблема роста пор остается достаточно актуальной. Изучению скорости выхода вакансий посвящена недавняя работа [13], в которой на основании существенного различия в смещениях атомов по разным кристаллографическим направлениям моделировалась скорость роста пор для различных кристаллографических направлений с учетом поля упругих деформаций в алюминии, который тоже имеет ГЦК решетку, и было показано, что она существенно отличается в направлении [100] от направлений [110] и [111].

6. Заключение

В работе сделана попытка объяснить механизм образования и роста различного вида ограниченных пор, наблюдаемых в кристалле LiF. Предложенный механизм объясняет динамику их роста от последовательности плоских прямоугольных пор, до булавовидных пор с наверху в виде усеченного октаэдра. Показано, что огранка пор искажается при несовпадении вектора рас-

тягивающих напряжений с ориентацией кристаллографических плоскостей.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.В. Редьков, ФТТ **61**, 12, 2385 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48559.41ks [Переводная версия: 10.1134/S1063783419120448]
- [2] П.Г. Черемской, В.П. Бетехин, В.В. Слезов. Микропоры в твердом теле. Энергоатомиздат, М. (1990) / 376 с.
- [3] С.А. Кукушкин. Успехи механики **2**, 24 (2003).
- [4] S.A. Kukushkin. J. Appl. Phys. **98**, 033503 (2005). doi.org/10.1063/1.1957131
- [5] А.А. Вакуленко, А.А. Кукушкин. ФТТ **40**, 1259 (1998).
- [6] С.А. Кукушкин, С.В. Кузьмичев. ФТТ **50**, 1390 (2008).
- [7] M. Kitayama, A.M. Glaeser. J. Mater. Synthesis Proc. **6**, 161 (1998).
- [8] А.В. Редьков, А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, К.П. Котляр, А.И. Лихачёв, А.В. Нащекин, И.П. Сошников. ФТТ **61**, 433 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47232.265 [Переводная версия: 10.1134/S1063783419030272]
- [9] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank. Philos. Trans. R. Soc. A **243**, 299 (1951).
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.В. Редьков. Изв. РАН. МТТ. **1**, 94 (2020). DOI: 10.31857/S0572329920010158
- [11] В.Е. Роголин. Лазерно-оптические системы и технологии, ФГУП „НПО Астрофизика“, М., 2009, с. 70–77.
- [12] Н.Е. Быковский. Оптика и спектроскопия. **129**, 7, 876 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.07.51079.266-20. [N.E. Bykovskii Optics and Spectroscopy, **129** (7), 876 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21070043]
- [13] А.В. Назаров, А.П. Мельников, А.А. Михеев. Физика металлов и металловедение **124**, 9, 785 (2023).

Редактор Ю.Э. Кутаев