

11,07

Образование нанокристаллов в монокристалле кварца под влиянием тепловых колебаний дислокаций

© В.И. Веттегрень, Р.И. Мамалимов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 января 2016 г.)

При помощи инфракрасной спектроскопии проведено исследование изменения структуры слоя на естественной поверхности роста монокристалла кварца толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ при повышении температуры. Обнаружено, что выше 500 К монокристалл в этом слое разбивается на нанокристаллы с линейными размерами \sim от 8 до $\sim 28 \text{ nm}$. Этот эффект объяснен „размораживанием“ поперечных колебаний дислокаций роста.

1. Введение

Кварц — наиболее распространенный минерал. Исследованию его структуры и свойств посвящено большое число работ. Известно, что при комнатной температуре и нормальном давлении он существует в виде α -фазы. Нагрев до 846 К вызывает фазовый переход первого рода из α - в β -фазу. Однако недавно [1–3] было установлено, что это верно только для объема и поверхностного слоя кварца толщиной меньше $0.1 \mu\text{m}$. Оказалось, что существует слой, расположенный на расстоянии от ~ 1 до $\sim 10 \mu\text{m}$ от естественной поверхности роста кристалла, в котором фазовый переход размыт, а именно уже при нагреве до температуры на $\sim 20 \text{ K}$ выше комнатной концентрация кристаллических ячеек α -кварца в этом слое начинает уменьшаться. Одновременно появляются ячейки β -фазы, концентрация которых растет по мере уменьшения концентрации α -фазы.

Известно [4,5], что поверхностные слои кристаллов кварца независимо от того, выращены ли эти кристаллы из раствора или из расплава, содержат винтовые дислокации роста, концентрация которых достигает 10^3 cm^{-2} . Около ядра дислокаций кристаллическая решетка искажена. Согласно [6–9], искажения кристаллической решетки уже при низкой температуре могут вызывать образование зародышей новой фазы с размерами $\geq 1 \mu\text{m}$. Фазовый переход начинается в наиболее искаженных областях кристалла и при повышении температуры распространяется на менее искаженные области. Это и приводит к уменьшению концентрации α -фазы [1–3].

Нас заинтересовал вопрос: не могут ли напряжения вокруг дислокаций привести к разбиению макрокристалла на нанокристаллы? Чтобы ответить на него, мы исследовали форму полос в спектрах затухания инфракрасного (ИК) излучения в поверхностном слое макрокристалла кварца.

2. Объект и метод исследования

Образцы имели вид плоскопараллельных пластинок с поперечными размерами $\sim 3 \times 3 \text{ cm}$. Их выпиливали

алмазной пилой на расстоянии $\sim 2 \text{ mm}$ от поверхности кристалла кварца, выращенного из раствора. Образцы помещались в приставку для записи спектров отражения SRM-8000 так, чтобы ИК луч падал на поверхность роста. Приставка с образцом устанавливалась в кюветное отделение Фурье-спектрометра IR-21 „Prestige“. Угол падения неполяризованного луча света на поверхность кристалла составлял 10° .

Устройство для варьирования температуры представляло собой нагреваемый нихромовой спиралью стальной цилиндр, к концу которого был прижат образец. Нагрев образца осуществлялся ступенями. На каждой из них перед измерением спектра отражения при заданной температуре осуществлялось термостатирование образца в течение 10 min . Температура поверхности образца контролировалась с помощью хромель-копелевой термопары, подсоединенной к цифровому вольтметру.

Для расчета спектра затухания $\varepsilon''(\nu)$, где ν — частота ИК-света, использовался метод, предложенный в [10].

3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 показана полоса 695.1 cm^{-1} в спектре затухания $\varepsilon''(\nu)$ ИК-излучения. Она приписана колебаниям симметрии E кристаллической ячейки α -кварца [11–13]. Видно, что при повышении температуры интенсивность полосы уменьшается из-за уменьшения концентрации α -фазы [1–3]. Одновременно максимум полосы смещается в сторону низких частот из-за изменения размеров кристаллической решетки (теплого расширения и внутренних напряжений) [1–3].

Амплитуда электрического вектора света, падающего на поверхность образца, затухает экспоненциально от поверхности вглубь. Эффективная толщина поверхностного слоя, о строении которого несет информацию спектр отражения, задана глубиной h , на которой амплитуда электрического вектора света уменьшается в $e \sim 2.7$ раз (e — основание натуральных логарифмов),

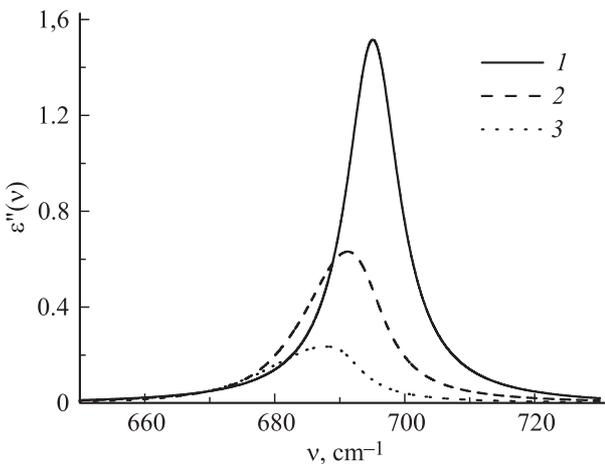


Рис. 1. Полоса 695.1 cm^{-1} в спектре $\varepsilon''(\nu)$ кварца при температурах 295 (1), 504 (2) и 812 К (3).

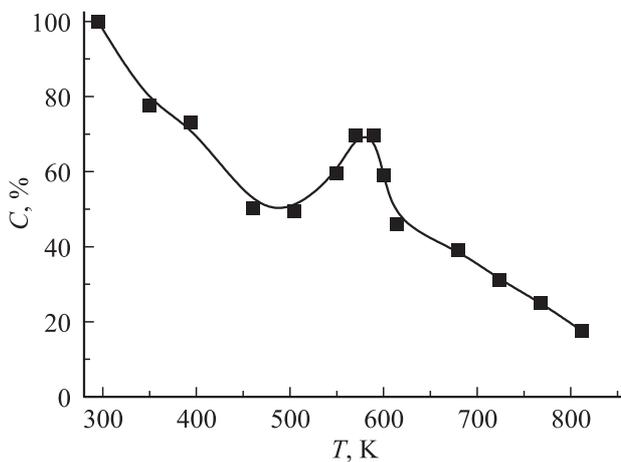


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации ячеек α -фазы кварца в поверхностном слое толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$.

а интенсивность света — в $e^2 \sim 8$ раз. Она вычислена по формуле [14]

$$h \approx \frac{1}{4\pi\nu k},$$

где k — показатель поглощения.

Расчеты с использованием этой формулы показали, что значение h в максимуме полосы 695.1 cm^{-1} составляет $\sim 10 \mu\text{m}$ [1–3].

Разделим интегральную интенсивность $A(T)$ при температуре T на интенсивность $A(298)$ при 298 К. Найденная таким образом величина $C = A(T)/A(298)$ представляет собой концентрацию ячеек α -фазы при температуре T в поверхностном слое толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$. Известно, что температура фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ составляет 846 К. Поэтому ожидалось, что при увеличении температуры до ~ 800 К содержание α -фазы будет приблизительно постоянным, а при приближении к 846 К начнет резко уменьшаться. Однако, как следует из рис. 2, в слое толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ фазовый переход

в этом слое размыт: концентрация α -фазы начинает уменьшаться уже при нагреве на 20 К и при 770 К уменьшается в ~ 4 раза. Одновременно, как было показано в [1–3], растет концентрация β -фазы.

Важно, что температурная зависимость концентрации немонотонна: до ~ 500 К концентрация ячеек α -фазы уменьшается, затем растет, при ~ 570 К достигает максимального значения, а затем вновь уменьшается. Анализ формы полосы 695.1 cm^{-1} показал, что в диапазоне температур от комнатной до 500 К эта полоса имеет дисперсионную, симметричную форму, характерную для макрокристаллов [15,16] (рис. 1), а именно зависимость затухания $\varepsilon''(\nu)$ от частоты ν описывается выражением

$$\varepsilon''(\nu) = \frac{\varepsilon_0''(\Gamma/2)^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Gamma/2)^2},$$

где $\varepsilon_0''(\nu)$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости в максимуме полосы, а Γ — ее ширина (на половине ε_0'').

Когда же температура превышает 500 К, полоса становится асимметричной (рис. 1). Известно, что полосы становятся асимметричными под влиянием фононного конфайнмента [17–19]. Он проявляется, когда длина пробега Λ фононов становится меньше размера L кристаллитов, т.е. когда они имеют наноразмеры. Отметим, что явление разбиения макрокристалла кварца на нанокристаллы в окрестности температуры фазового перехода в объеме кварца, т.е. около 846 К, ранее наблюдали методами электронной микроскопии и рассеяния нейтронов [20–24]. Наши измерения показали, что в поверхностном слое толщиной $10 \mu\text{m}$ это явление наблюдается уже при температуре 500 К, т.е. на ~ 250 К ниже, чем в объеме.

Оценим размеры нанокристаллов. Приближенное выражение для формы полос в спектрах нанокристаллов имеет вид [17–19]:

$$I(\nu) \cong \int \frac{|C(\mathbf{0}, \mathbf{q})| d\mathbf{q}}{(\nu_0 - \nu(\mathbf{q})) + (\Gamma/2)}, \quad (1)$$

где ν_0 — частота фонона, $\nu(\mathbf{q})$ — дисперсия, \mathbf{q} — волновой вектор фонона, $C(\mathbf{0}, \mathbf{q})$ — коэффициент Фурье волновой функции $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ фонона \mathbf{q}_0

$$C(\mathbf{0}, \mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

где \mathbf{r} — вектор, величина которого равна расстоянию от точки, в которой амплитуда колебаний имеет наибольшее значение.

Форма нанокристаллов неизвестна. Поэтому для грубой оценки будем полагать, что нанокристаллы имеют вид шара диаметром d . Тогда [17–19]

$$|C(\mathbf{0}, q)| = \exp\left(-\frac{qd}{16\pi}\right). \quad (2)$$

Для колебания 695.1 cm^{-1} был принят вид зависимости частоты от волнового вектора фонона, полученный ли-

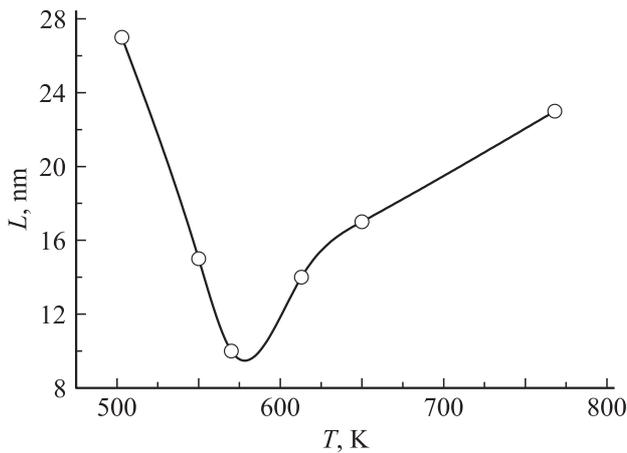


Рис. 3. Температурная зависимость размеров нанокристаллов в поверхностном слое толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$.

нейной аппроксимацией начального участка зависимости $\nu(q)$, полученной в работе [25] с использованием метода неупругого рассеяния нейтронов

$$\nu(q) \approx \nu_0 - 36aq, \quad (3)$$

где $a = 0.5 \text{ nm}$ — среднее межатомное расстояние для кварца [26].

Используя выражения (1)–(3), мы подбирали значения ν_0 и d , которые наилучшим образом описывают форму полосы 695.1 cm^{-1} . Оказалось, что размеры нанокристаллов кварца изменяются от ~ 8 до $\sim 28 \text{ nm}$ в зависимости от температуры (рис. 3).

Выясним причину, по которой разбиение макрокристалла наблюдается при температуре $\sim 500 \text{ K}$, т.е. на $\sim 250 \text{ K}$ ниже, чем в объеме. С этой целью определим величину внутренних напряжений в кристалле кварца при различных температурах. Сведения о величине напряжений можно получить, анализируя температурную зависимость смещения $\Delta\nu$ максимума полосы 695.1 cm^{-1} (рис. 1). Известно [16], что смещение частоты колебаний кристаллической решетки связано с ее деформацией $\varepsilon = \Delta V/V$ (V — объем, ΔV — его изменение) следующим образом:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = -G\varepsilon,$$

где ν_0 — частота фонона, а G — параметр Грюнайзена; для фонона, частота которого составляет 695.1 cm^{-1} , $G = 0.68$ [1].

Используя это выражение, по измеренному значению смещения максимума полосы мы нашли величину деформации ε кристаллической решетки при различных температурах (рис. 4). Сравним ее величину с тепловым расширением кристаллической решетки кварца, значения которого приведены в [27]. Из рис. 4 видно, что при нагреве выше 500 K размеры кристаллической решетки α -кварца в исследуемом слое изменяются не

только из-за теплового расширения. На них влияют еще и внутренние напряжения σ , которые приводят к уменьшению деформации. Чтобы оценить их величину σ , мы рассчитывали разницу $\Delta\varepsilon = \varepsilon_T$ между измеренной ε и тепловой деформацией ε_T и умножали ее на объемный модуль упругости D (значения D при соответствующих температурах взяты из работы [28]): $\sigma = D\Delta\varepsilon$.

Зависимость напряжения от температуры приведена на рис. 5. Видно, что выше 500 K в поверхностном слое кварца толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ появляются сжимающие напряжения, которые при $\sim 570 \text{ K}$ достигают наибольшей величины $\sim 270 \text{ MPa}$, а затем уменьшаются. По-видимому, эти напряжения сжатия возникают из-за колебаний дислокаций роста. Так, в работах [29,30] было обнаружено, что на температурных зависимостях внутреннего трения кварца в килогерцевом диапазоне частот в области $570\text{--}620 \text{ K}$ наблюдается максимум.

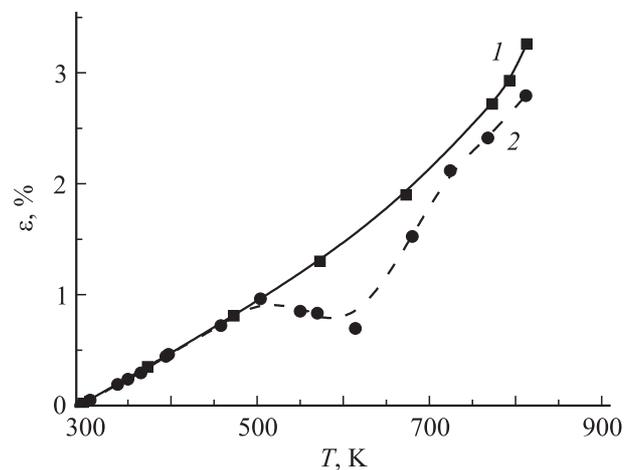


Рис. 4. Температурная зависимость деформации кристаллической решетки α -фазы кварца: 1 — в объеме, 2 — в поверхностном слое толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$.

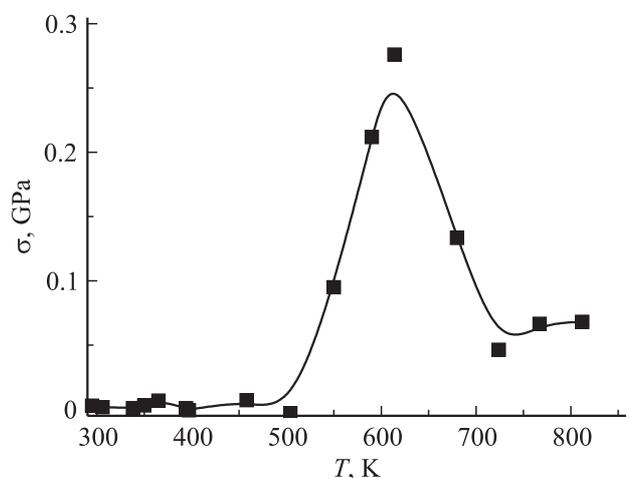


Рис. 5. Температурная зависимость напряжений сжатия кристаллической решетки α -кварца в поверхностном слое толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$.

Он был приписан колебаниям дислокационных петель длиной $\sim 2 \mu\text{m}$. Сжатие, вызванное колебаниями дислокаций, препятствует образованию кристаллических ячеек β -фазы, имеющих объем, больший, чем ячейки α -фазы [28]. Оно способствует росту концентрации α -фазы и увеличению размеров нанокристаллов.

4. Выводы

1. При нагреве до температуры на 20 К выше комнатной в поверхностном слое монокристалла кварца толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ происходит размытый фазовый переход: концентрация ячеек α -фазы начинает уменьшаться при увеличении температуры.

2. При $\sim 500 \text{ K}$ в рассматриваемом слое размораживаются колебания дислокационных петель, что приводит к появлению динамических напряжений сжатия, способствующих рождению ячеек α -фазы. Образующиеся в этих условиях кристаллы α -фазы имеют наноразмеры (от ~ 8 до $\sim 28 \text{ nm}$).

Список литературы

- [1] В.И. Веттегрень, Р.И. Мамалимов, Г.А. Соболев. ФТТ **55**, 10, 1987 (2013).
- [2] В.И. Веттегрень, Г.А. Соболев, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, Р.И. Мамалимов, В.Б. Кулик. ФТТ **56**, 6, 1180 (2014).
- [3] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, Р.И. Мамалимов, В.Б. Кулик. Геофиз. исследования **15**, 4, 5 (2014).
- [4] P.M. Dove, N. Han, J. De Yoreo. PNAS **102**, 15 357 (2005).
- [5] A.R. Lang, V.F. Miuscov. J. Appl. Phys. **38**, 2477 (1967).
- [6] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М. (1960). 235 с.
- [7] М.В. Белоусов, Б.Е. Вольф. Письма в ЖЭТФ **31**, 348 (1980).
- [8] M.T. Dove. Am. Mineral. **82**, 213 (1997).
- [9] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [10] A.B. Kuzmenko. Rev. Sci. Instrum. **76**, 083 108 (2005).
- [11] W.G. Spitzer, D.A. Kleinman. Phys. Rev. **121**, 1324 (1961).
- [12] K. Iishi, H. Yamacuchi. Am. Mineral. **60**, 907 (1975).
- [13] J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan. J. Chem. Phys. **60**, 1873 (1974).
- [14] M. Born, E. Wolf. Principles of optics. 7th ed. University Press, Cambridge (2003). 985 p.
- [15] I.P. Ipatova, A.A. Maradudin, R.F. Wallis. Phys. Rev. **155**, 882 (1967).
- [16] O. Madelung. Festkörpertheorie. Springer, Berlin (1972). 416 p.
- [17] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- [18] K.K. Tiong, P.M. Amirtharagj, F.H. Pollak, D.E. Aspness. Appl. Phys. Lett. **44**, 122 (1984).
- [19] H. Shen, F.H. Pollak. Appl. Phys. Lett. **45**, 692 (1984).
- [20] J. Van Landuyt, G. Van Tendello, S. Amelinckx. Ultramicroscopy **23**, 371 (1987).
- [21] P. Saint-Gregoire, I. Luk'yanchuk, E. Snoeck, C. Roucau, V. Janoves. Письма в ЖЭТФ **64**, 376 (1996).
- [22] P.J. Heaney, D.R. Veblen. Am. Mineral. **76**, 1459 (1991).
- [23] T.A. Adanyant, A.P. Levanyuks, M. Vallade, J.J. Lajzerowicz. Phys. C **16**, 6705 (1983).
- [24] P. Bastie, F. Mogeon, C.M.R. Zeyen. Phys. Rev. B **38**, 786 (1988).
- [25] D. Strauch, B. Dorner. J. Phys.: Condens. Matter. **5**, 6149 (1993).
- [26] L. Levien, C.T. Prewitt, D. Weidner. Am. Mineral. **65**, 920 (1980).
- [27] U. Raz, S. Girsperger, A.B. Thompson. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. **82**, 561 (2002).
- [28] D.L. Lakshtanov, S.V. Sinogeikin, J.D. Bass. Phys. Chem. Minerals **34**, 11 (2007).
- [29] Y. Hiki. Phys. Soc. Jpn. **15**, 586 (1960).
- [30] H.E. Bommei, W.P. Mason, A.W. Warner. Phys. Rev. **102**, 2, 64 (1956).