

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Пензенский Государственный Университет»

Факультет приборостроения, информационных технологий и  
электроники

Кафедра «Физика»

Курсовая работа по дисциплине:

«Основы кристаллофизики»

на тему: «Дефекты в кристаллах»

Выполнила: ст. гр. 14ПФ1

Куленкова А.О.

Проверил: к.ф.-м.н. профессор

Грозная Е.В.

Принято к защите 11.12.17 СВМ

Дата, подпись преподавателя

Оценка удов СВМ

Оценка, подпись преподавателя

Пенза, 2017 год

**Министерство образования и науки РФ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего образования**

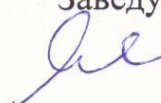
**«Пензенский государственный университет»**

**Факультет приборостроения, информационных технологий и**  
**электроники**

**Кафедра «Физика»**

**«УТВЕРЖДАЮ»**

**Заведующий кафедрой**



**М.Б.Семенов**

**(подпись, инициалы, фамилия)**

**«1»  2017г.**

**ЗАДАНИЕ**

**по курсовой работе студента**

**Куленкова Анастасия Олеговна**

**по дисциплине «Основы кристаллофизики»**

**Группа 14ПФ1**

**1.Тема работы: Дефекты в кристаллах**

**2.Руководитель к.т.н. Грозная Е.В.**

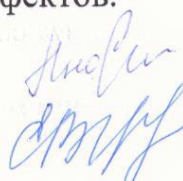
**3.Срок сдачи студентом законченной работы 1.12.2017**

**4.Перечень подлежащих разработке вопросов:**

- Рассмотреть экспериментальные методы выявления дефектов.**
- Ознакомиться определением дефекты в кристаллах.**
- Изучить классификации дефектов.**

**Подпись студента**

**Подпись преподавателя**



## Содержание

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                          | 3  |
| 1. Дефекты в кристаллах .....                           | 4  |
| 2. Классификация дефектов .....                         | 5  |
| 2.1 Точечные дефекты .....                              | 5  |
| 2.2 Линейные (одномерные) дефекты .....                 | 8  |
| 2.3 Поверхностные дефекты .....                         | 11 |
| 2.3.1 Двойниковые границы .....                         | 12 |
| 2.3.2 Линии слоев роста. Комбинационная штриховка ..... | 13 |
| 2.3.3 Вицинали .....                                    | 15 |
| 2.4 Объемные (трехмерные) дефекты .....                 | 16 |
| 3. Выявление дефектов .....                             | 17 |
| 3.1 Физико-химические основы травления .....            | 17 |
| 4. Экспериментальная часть .....                        | 23 |
| 4.1 Наблюдение фигур травления .....                    | 23 |
| Заключение .....                                        | 25 |
| Литература .....                                        | 26 |

## **ВВЕДЕНИЕ**

Из-за возрастающих требований к чистоте и совершенству кристаллов, поскольку дефекты оказывают вредное влияние на характеристики электронных приборов, воздействуют на пластичность и диффузионные свойства, а также играют существенную роль в процессе роста кристаллов, интерес к изучению дефектов особенно возрос. Дефекты возникают вследствие нарушения правильности расположения частиц, которые в свою очередь слагают структуру реальных кристаллов. То есть любое отклонение от их идеальной структуры ведет к дефектности в кристаллах. Их разнообразие, а также взаимодействие между собой приводит к многообразию структурных несовершенств кристалла. Внешние условия также являются определяющим фактором, благодаря которым кристаллы не только изменяют свою внешнюю форму, но и отображаются на гранях в виде штриховки, фигур травления и т.д. Для любого исследователя дефект – это источник информации о событиях, происшедших с данным кристаллом.

Простейшим методом экспериментального обнаружения дефектов является избирательное травление. Сущность метода заключается в обработке поверхности кристалла специально подобранным химическим реактивом, в результате действия которого на поверхности образуются мелкие ямки (фигуры травления). Фигуры травления образуются в тех местах, где структура кристалла нарушена.

За последнее время травление не только вошло в инструментарий разных научных направлений, например, таких как минералогия, археология, материаловедение, рост кристаллов, пластическая деформация материалов, физика полупроводников, ядерная и космическая физика, а также внесло существенный вклад в развитие технологии приборов.

## 1. ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

В процессе зарождения и роста кристаллов множество факторов приводит к нарушению расположения частиц в кристаллической решетке. Отклонения от закона построения идеального кристалла порождают *дефекты* [1]. Их качество и количество зависят от природы кристалла, от условий, при которых происходил его рост. В начале XX столетия стал быстро возрастать интерес к природе и свойствам дефектов, что связано, в первую очередь, с попытками получения совершенных кристаллов, используемых в науке и технике. Дефекты, присутствующие в кристаллах всегда, существенно влияют на те, или иные физические свойства. При этом их концентрация зависит от температуры: так, если при температуре абсолютного нуля кристалл практически бездефектен, то уже при нормальных условиях один дефект приходится на  $10^9$  атомов, при  $T = 350^\circ \text{C}$  один дефект на каждые 105, а при  $T = 650^\circ \text{C}$  на каждые  $10^2$  атома.

Знание природы и распределения дефектов в кристаллах необходимо, поскольку они оказывают вредное влияние на характеристики электронных приборов, воздействуют на пластичность и прочность кристаллов, на их электронную и ионную проводимость и диффузионные свойства и т.д. Так, электросопротивление металлов при низких температурах меняется на несколько порядков в зависимости от блочности, плотности дислокаций и примесей. Велико влияние точечных дефектов на электропроводность кристаллов; электрические свойства полупроводников почти полностью определяются примесями. Примесные атомы, фазовые выделения и другие особенности реальной структуры кристалла определяют все явления пластичности и прочности кристаллов. Оптическое поглощение чаще всего оказывается примесным. Дефекты структуры кварца (дислокации, примеси ионов  $\text{OH}^-$ ) в несколько раз меняют добротность элементов стабилизации

радиочастот и ухудшают оптическое пропускание в инфракрасной области. Движение заряженных точечных дефектов определяет ионную проводимость в кристаллах при наложении электрического поля. В конце концов, дефекты могут оказывать влияние и на внешний облик кристаллов. Поэтому структурные дефекты и свойства, на которые они влияют, следует рассматривать в совокупности[2].

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ

Дефекты в реальном кристалле можно разделить на химические примеси, нестехиометрию состава и собственно дефекты решетки.

По Ван – Бюрену [1], все дефекты можно разделить на:

- **нульмерные, или точечные, дефекты**, к которым относятся вакансии, межузельные атомы, сочетания этих дефектов, центры окраски ит.п.;
- **одномерные, или линейные, дефекты-дислокации**;
- **двумерные, или поверхностные, дефекты**: границы зерен и двойников, межфазные границы, страты роста, границы зон роста;
- **трехмерные, или объемные, дефекты**: лакуны (пустоты), включения второй фазы ит.д.

Самые общие несовершенства в кристаллах представлены на рис.1.

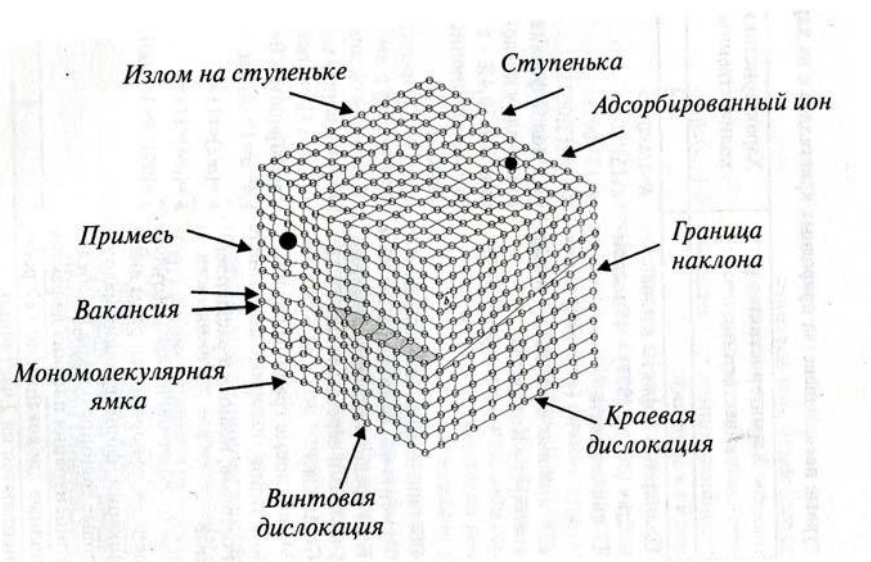


Рис. 1. Основные несовершенства конечного кристалла [2]

### 2.1. Точечные дефекты

Точечным (нульмерным) дефектом называется искажение структуры,

малое во всех трех измерениях [1, 2]. Точечные дефекты подразделяются на собственные и примесные. К собственным дефектам относятся вакансии (дефекты Шоттки) и междоузельные атомы, френкелевские пары (вакансия+междоузельный атом), а

также небольшие комплексы упомянутых дефектов. Концентрация точечных дефектов, присутствующих в кристалле, имеет максимум в точке плавления и уменьшается с понижением температуры.

*Вакансия* – это узел решетки, в котором отсутствует атом или ион. В чисто ионных кристаллах условие нейтральности требует равного количества анионных и катионных вакансий. Пара вакансий разных знаков получила название *дефекта Шоттки* [1]. В процессе роста кристалла на границе раздела, например твердой фазы и расплава, равновесная концентрация вакансий составляет около 0,1 ат.%. При остывании твердого тела она становится выше равновесной. В металлах с плотнейшей упаковкой их содержание после закалки от температуры, близкой к  $T_0$ , достигает  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Для борьбы с вакансиями кристалл вблизи границы раздела следует поддерживать при температуре, обеспечивающей их смещение к этой границе или к свободной поверхности. Аналогичные соображения распространяются и на межузельные атомы. Малая скорость роста обеспечивает низкую концентрацию вакансий и в то же время облегчает их движение к свободной поверхности кристалла или границе раздела.

Нередко встречается в кристаллах *межузельный* (внедренный) атом. Подобный дефект возникает при смещении атома или иона из узла основной решетки. Нейтральность последней в этом случае обеспечивается добавочным электроном, вакансией на месте иона того же знака или примесным ионом. Если вакансии возможны в любых структурах, то межузельные атомы возникают легче в кристаллах со значительными межатомными расстояниями (бор, углерод, азот).

Во всех минералах существуют линейно ориентированные скопления точечных дефектов, возникших на пути движения осколков ядер радиоактивных элементов, называемых треками. Точечные дефекты в кристаллах возникают в процессе его роста, остывания, а также при пластической деформации и облучении кристалла быстрыми частицами. Сочетание вакансии и межузельного атома называют *дефектом Френкеля*.

Дефекты, создаваемые электронами с их способностью переходить из зоны проводимости и обратно, получили название тонких дефектов. В квантовой механике расположение отдельных электронов могут возникать вследствие нарушения периодичности кристалла. Узловые положения электронов называются F-центрами. Например, в щелочных галогенидах F-центром является электрон, заместивший ион галогена в узле решетки. Появление F-центров порождает окраску кристалла и новую полосу поглощения. Исследуя поляризованную люминесценцию,

обнаруженную при изучении окрашенных кристаллов синтезированного флюорита, П. П. Феофилов [1] отождествил центры видимой окраски с  $F_2$ -центрами, т.е. парами электронов, локализовавшихся в соседних вакантных анионных узлах. Во флюорите  $\text{CaF}_2$  имеют три взаимно перпендикулярных направления, в которых могут ориентироваться  $F_2$ -центры, а именно вдоль осей симметрии четвертого порядка (рис.2). Коротковолновая полоса поглощения (ультрафиолетовая часть спектра)

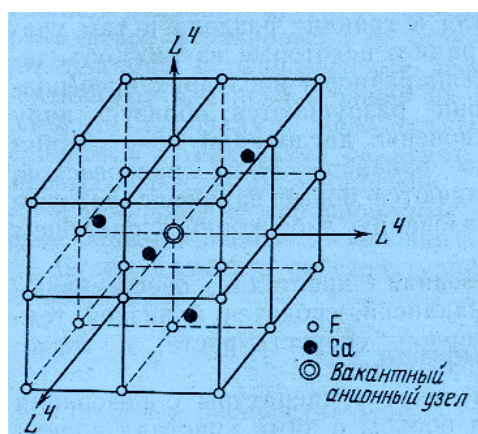


Рис. 2. Дефектная структура  $\text{CaF}_2$  [1]

приписывается F-центром [1].

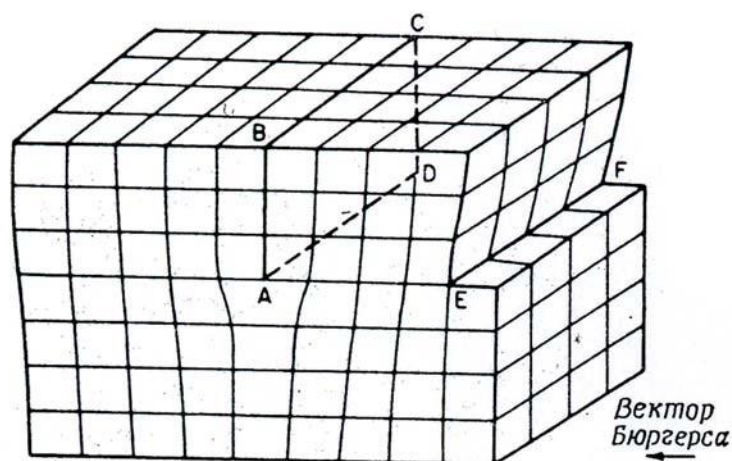
Отвод электронов из вакантных узлов можно осуществить с помощью акцепторов (гетеровалентные элементы). Такими для  $\text{CaF}_2$  служат редкоземельные: Sm, Eu, Gd и т.д. Некоторые трехвалентные ионы редкоземельных элементов, изоморфно замещающие ион кальция в структуре флюорита, захватывают электроны и переходят в двухвалентное состояние. Свои электронно-акцепторные свойства эти редкоземельные ионы могут проявлять только в сильно восстановленной среде, препятствующей изоморфному замещению фтора кислородом. Таким образом, трехвалентные редкоземельные элементы создают «потенциальные ямы», куда устремляются лишние электроны в кристалле  $\text{CaF}_2$ , их места занимают ионы фтора, благодаря чему кристаллы растут неокрашенными.

*Примесные дефекты* – это атомы (ионы) примесного элемента в позиции замещения или внедрения по отношению к атомам основного элемента. Характер внедрения избыточных атомов или ионов может быть различным в соответствии с тем, будет ли избыточным атом, строящий структуру основного вещества (например, Zn в ZnS, Na в NaCl), но занимающий в структуре межузловую позицию, или, же избыточным будет атом - примесь (например, Cu, Ag в ZnS, TR в шеелите, флюорите и т.д.). При изоморфизме внедрения у ряда соединений (например,  $Al_2O_3$ , активированной Pt и Mn) возникает фосфоресценция (долгосвечение), тогда как

активация изоморфными примесями ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  хром, ванадием) вызывает флюоресценцию. Имеет место и изоморфизм доменного происхождения, когда не основные элементы входят в отдельные области (домены) структуры основного элемента (трехвалентное железо в рутиле  $\text{TiO}_2$ ). Собственные дефекты могут образовывать комплексы с примесными, например, вакансии + примесь. Более сложные группы точечных дефектов, объединенных в большие кластеры, меняют свое качество, переходя по мере увеличения их размера в разряд плоских или объемных дефектов (поры, включения) [2].

## 2.2. Линейные (одномерные) дефекты.

**Линейные дефекты** (дислокации, цепочки вакансий, межузельных атомов и т. д.) – это нарушения структуры, малые в двух измерениях, но сравнительно протяженные в третьем. Главную роль среди дефектов этого вида играют дислокации, основными типами которых являются **краевая** и **винтовая дислокации**. Согласно основоположнику теории дислокаций Г. П. Тейлору, дислокация представляет собой край недостроенной атомной плоскости (экстраплоскости), обрывающейся внутри кристалла [3].



Дислокацию Тейлора принято называть краевой. **Краевую дислокацию** можно представить как результат внедрения в решетку кристалла лишней атомной полуплоскости; край такой

Рис. 3. Краевая дислокация в простой кубической решетке [3].

полуплоскости соответствует линии дислокации (рис. 3). Край полуплоскости образует линию – *дислокационную ось*, которая простирается вдоль всего кристалла (линия *AD*). Если плоскость введена в кристалл сверху, полученную дислокацию называют положительной. Если же плоскость введена снизу, то

дислокация отрицательная. Так как при повороте кристалла положительные дислокации могут становиться отрицательными и наоборот, то такое деление фактически произвольно. **Винтовая дислокация** обеспечивает неисчезающую ступеньку для спирального роста за счет сдвига одной части кристаллов относительно другой (рис. 4). В результате на поверхности образуется ступенька, которая проходит от точки *D* до кристаллической поверхности. Эту дислокацию можно описать как спираль на поверхности. Дислокация называется *правовинтовой* (или положительной), если при наблюдении дислокационной линии сверху спираль

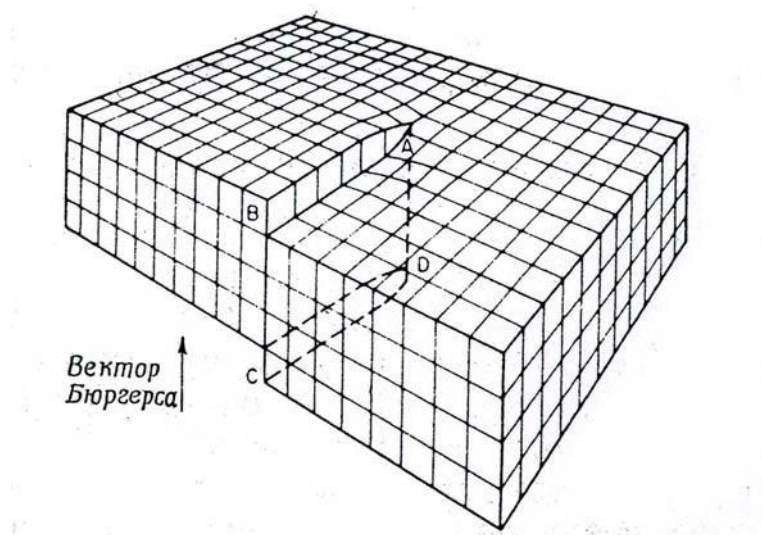


Рис. 4. Винтовая дислокация в простой кубической решетке

[3].приближается к наблюдателю при ее вращении по часовой стрелке, в противном случае – дислокация называется *левовинтовой* (или отрицательной).

Контур в любой плоскости кристаллической решетки, проведенный атома  
к  
атому таким образом, что образует замкнутую петлю, называется *контуром Бюргерса*. При наличии внутри этого контура дислокации он оказывается незамкнутым. Вектор, замыкающий контур Бюргерса называется *вектором Бюргерса дислокации*  $b$ . В случае краевой дислокации этот вектор перпендикулярен дислокационной оси, а винтовой – параллелен. Величина вектора Бюргерса не зависит от типа дислокации.

Дислокации не могут обрываться внутри кристалла, а могут лишь выходить на его поверхность и на границы зерен. Внутри кристалла дислокации образуют либо замкнутые петли, либо разветвляются на другие дислокации. Взаимодействие между упругими полями дислокаций одного знака приводит к взаимному отталкиванию. Дислокации с противоположными векторами Бюргера притягиваются друг к другу. Противодействие внешних и внутренних напряжений в кристаллах

заставляет дислокации перемещаться, и нередко беспорядочно расположенные дислокации перегруппировываются в правильные шеренги (ряды или стенки). Перемещения дислокаций с образованием полосчатой тонкой структуры, снижающей качество кристалла, называется *полигонизацией*[1].

Дислокации характеризуются плотностью – числом дислокаций, пересекающих  $1\text{ см}^2$  данной поверхности. Эта плотность обычно порядка  $10\text{-}10^5\text{ см}^{-2}$ . Деформированные кристаллы содержат  $10^6\text{-}10^{12}\text{ см}^{-2}$  дислокаций. Их концентрацию можно снизить повышением температуры кристалла, помогающим перераспределению дислокаций и уменьшению их числа. Такой прием снятия напряжений в кристаллах в практике получил название «отжиг». Однако присутствие в кристаллах примеси, взаимодействуя с дислокациями, закрепляют последние, вследствие чего подвижность их снижается. Количество примесей вблизи ядра дислокаций обычно повышено, и такое скопление называют «облаком Коттрела»[1].

Причины возникновения дислокаций следует искать в самой природе кристаллизации. Они могут образовываться в результате присоединения к поверхности кристалла целых комплексов с некоторым несовпадением, а также путем накопления дислокационных межузельных атомов и вакансий. При этом атомы дают дислокации одного знака, в вакансии – противоположного. В процессе роста кристалла из дислокации расплава выклиниваются и наследуются в зависимости от угла между линией дислокации и направлением роста. Иначе говоря, для каждого кристалла существует направление преимущественного роста, при котором отмечается наименьшая плотность дислокаций, если оно совпадает с направлением температурного градиента. Поэтому кристаллы корунда, например, растут в направлении, параллельном оптической оси, так как плотность дислокаций на плоскостях призмы во всех случаях выше, чем на плоскостях базиса.

Возможными источниками дислокаций могут служить особенности аппаратного оформления процесса кристаллизации. Несовершенство установки для выращивания кристаллов, допускающей колебания температуры,

скоростей роста кристалла, механические вибрации, асимметрию теплового поля у фронта кристаллизации в условиях вращения кристалла или тигля в расплаве способствует образованию дислокаций в кристалле.

Флуктуации условий роста вызывают в кристалле термические и механические напряжения. К последним особенно чувствительны кристаллические зародыши. Одно тепловое движение способно деформировать зародыши,

благодаря чему возникают дислокации, которые затем переходят в растущий кристалл.

Положительная и отрицательная винтовые дислокации дают начало *спиралям роста*, закручивающимся соответственно по часовой стрелке и против. Дислокация всегда характеризуется избыточной энергией, которая суммируется из энергии оборванных или искаженных связей в ядре дислокации и энергии слабых напряжений вокруг нее. За счет избыточной энергии в области ядра дислокации вещество обладает повышенной химической активностью и поэтому рост, окисление плавление и растворение всегда начинаются на дефектах и идут более интенсивно вдоль них[1].

Выходя на поверхность, винтовая дислокация создает незарастающую ступень. По мере адсорбции на поверхности элементов, определяющих рост, ступенька неограниченно продвигается вокруг дислокации. Ближе к дислокационной оси ступенька роста движется с большей угловой скоростью, чем на некотором удалении от нее, в результате чего образуется спиральный холм [3].

*Спиральные депрессии (ямка роста)* в отличие от спиральных холмиков характеризуются углом  $2-3^\circ$  отклонения контура спирали от кристаллографического направления. Механизм образования таких спиралей изучен недостаточно [1].

### **2.3. Поверхностные дефекты**

Плоские (двумерные) дефекты – это границы кристаллических зерен и двойников, межфазные границы, дефекты упаковок. Ряд исследователей относят к поверхностным дефектам, так же саму поверхность кристалла. Все виды плоских дефектов можно интерпретировать в рамках дислокационных представлений.

Одной из разновидностей поверхностных дефектов является дефект упаковки – нарушение последовательности слоев плотнейшей упаковки шаров. Для кубической плотнейшей упаковки  $ABCABCABC\dots$  обычный *дефект слойности* –  $ABCABABABC\dots$ , где ***ABA*** – дефект упаковки.

В гранецентрированной кубической структуре идеальной последовательностью плотноупакованных атомных сеток ABCABC... возможны следующие типы дефектов упаковки: (1) деформационный (дефект вычитания) – *ABCABABC...*; (2) двойной деформационный (дефект внедрения) – *ABCABCABACABCABC...*; (3) ростовой (двойниковый дефект) – *ABCABCABACBABC...*. В гексагональной плотноупакованной структуре (*ABABA...*) могут присутствовать дефекты упаковки следующих типов: (1) ростовой (дефект вычитания) – *ABABACAC...*; (2)

деформационный – *АВАВАСВСВС...* или *АВАВАСВАВА...*; (3) типа смещения слоя –

*АВАВСВАВ...*; (4) дефект внедрения – *АВАВСАВАВ...* [2].

### 2.3.1 Двойниковые границы.

Двойник - это кристаллический комплекс, две части которого соединяются либо двойниковой поверхностью, либо двойниковой осью [1]. Иногда одна часть из другой получается путем отражения и поворота. Граница, разделяющая две симметрично связанные части, - двойниковая поверхность - предполагается регулярной, т. е. образована в кристаллах одинаковыми сетками одной и той же простой формы, если совпадает, например, с плоскостью зеркального отражения и т. п. Если граница отклоняется от кристаллографической плоскости двойникового, она становится нерегулярной и содержит в себе двойникующие дислокации.

В ряде случаев к двойникованию приводит скопление дислокаций в кристалле. Образование двойников могут вызывать термические напряжения, примеси. Коленчатые двойники рутила  $\text{TiO}_2$  (рис.5), по - видимому, обязаны своим



(9

происхождение  
м изоморфному  
трехвалентному железу.  
Возникновению двойников  
способствует  
резкое  
изменение условий роста,  
вызывающее переход одной  
кристаллической  
модификации в другую.  
Например, двойники кварца  
при температуре выше  
 $573 \pm 2^\circ$  образуется  
гексагональный кварц; при

температуре ниже  
 $573 \pm 2^\circ \text{C}$  этот кварц  
 переходит в тригональные  
 кристаллы. Гексагональная  
 структура при переходе  
 распадется на множество  
 тригональных  
 участков. Наиболее  
 распространены дофинейские

Рис. 5. Рутил, коленчатый двойник 1 см.  
 Капыджик  
 (Капуджух) г., Зангезурский хр.,  
 Азербайджан

двойники кварца - сростки двух правых или двух левых кристаллов, где двойниковой осью служит их тройная ось симметрии.

Примеси, которые не ощущаются рентгеновскими методами, достаточно четко обнаруживаются во время раздвойнивания. В практике выращивания монокристаллов во избежание двойнивания кристаллизацию проводят медленно и равномерно в условиях максимальной чистоты [1].

### **2.3.2 Линии слоев роста. Комбинационная штриховка**

Линии слоев роста образуют довольно сложные фигуры на грани и бывают *криволинейными, зубчатыми, прямолинейными разной мощности*. Ступени спускаются в направлении падения пересыщения раствора. Криволинейные слои располагаются на гранях, где слабы силы связей. Если кристалл велик, то новый слой возникает раньше того времени, когда завершится старый слой - грань покрывается "эскалатором" движущихся ступеней.

Зубчатые слои способствуют захвату маточного раствора в большей мере, чем какие-либо другие причины. Обедненный раствор скапливается между зубцами и периодически захватывается кристаллом. Отдельные включения скапливаются в канале и образуют из параллельных каналов прослойки маточного раствора[1].

Одной из морфологической особенностью кристаллов являются фигуры роста

– штриховка на гранях, которая связана с определенным механизмом роста. Штриховка кубических кристаллов пирита (рис.6) издавна расшифровывается как

усложненная их огранка,  
выполненная фрагментами  
граней  
пентагондодекаэдра, а поверхность  
ромбододекаэдрического  
облик



Рис. 6. Пирит, месторождение Уансала, деп. Уануко, Перу (фото Дж. Беттс) <http://www.johnbetts-fineminerals.com/>

а кристалла граната представлена семейством

гране

й

тетрагонтриоктаэдров

$\{211$

$\}$ . Поверхности глубоких борозд на гранях призмы кварца отражают свет так же, как и грани ромбоэдра головки кристалла, это означает, что поверхность призмы состоит из

плоских элементов-фрагментов, соответствующих ромбоэдрам. Комбинационная штриховка характерна для кристаллов, претерпевших быструю смену условий кристаллизации, и мало вероятна при постепенном изменении внешних условий.

Комбинационная штриховка бывает нескольких видов: (1) штриховка роста, связанная со ступенчатостью граней; (2) штриховка скольжения (деформационная);

(3) двойниковая штриховка, отвечающая следам плоскостей двойникового

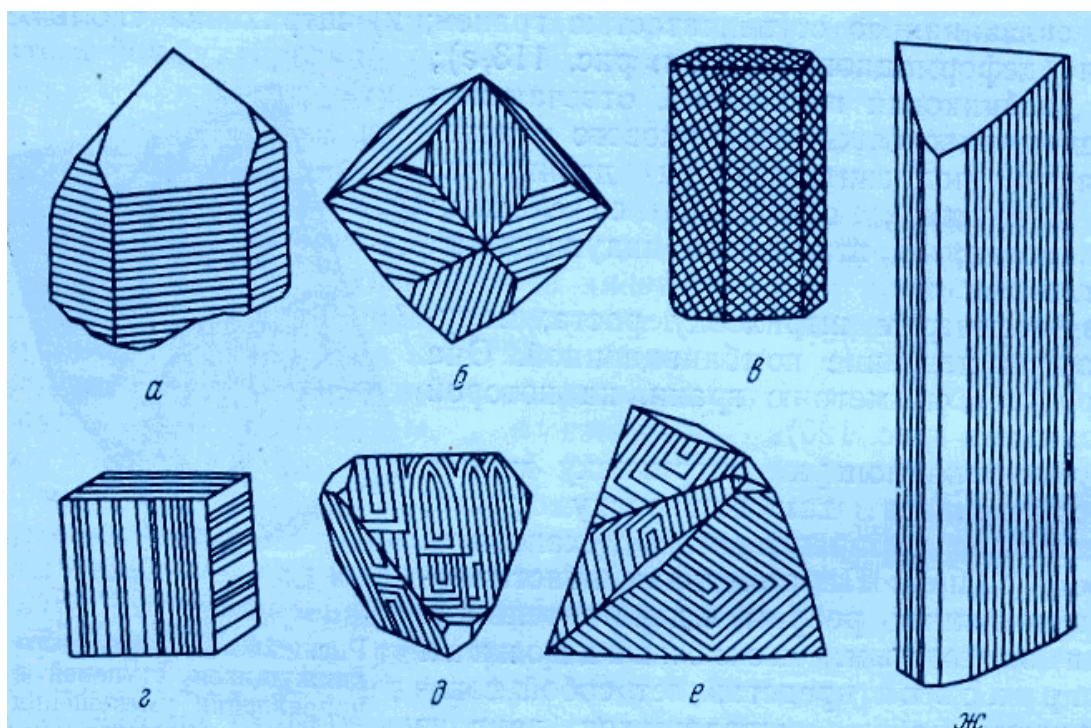


Рис. 7. Характерные штриховки на гранях кристаллов различных минералов: (а) – кварца; (б) – алмаза; (в) – корунда; (г) – пирита; (д, е) – халькопирита; (ж) – арсенопирита [1]

срастания в полисинтетических двойниках; (4) штриховка, связанная со следами спайности; (5) штриховка индукционная и т. д.

Комбинационная штриховка отражает симметрию грани, на которой возникает (рис. 7). Параллельная кристаллографическим ребрам она представляет собой совокупность ребер, которые выводятся друг из друга с помощью элементов

симметрии. В.И. Вернадский развил теорию, по которой сопоставлял комбинационную штриховку с теми трансформациями облика кристалла, когда он испытывает по ходу изменения условий кристаллизации. Если взять кубический кристалл квасцов, выращенный в присутствии примеси буры, поместить в чистый пересыщенный раствор, то при дальнейшем росте кристалл приобретает октаэдрическую форму. В результате перехода создается комбинационная штриховка. Продолжая выращивание кристалла при высоком пересыщении, можно

получить его в октаэдрической форме. Такая тенденция наблюдается тогда, когда на обломках или пришлифованных поверхностях кристаллов, помещенных в пересыщенный раствор, происходит регенерация кристаллической формы [1].

### **2.3.3 Вицинали**

Вицинали - очень пологие возвышенные участки над основной гранью. Они представляют собой либо грани с весьма сложными индексами, либо ограничены кривыми поверхностями полностью или частично [1]. На поверхность вициналей выходят тонкие слои, которые, если полигональны, то отражают симметрию грани. Некоторые вициналиальные образования выражены очень слабо и, обнаружить их можно только под микроскопом. В других случаях на гранях кристаллов вициналии настолько выступают, что видны невооруженным глазом.

А. В. Шубников показал, что на кристаллах квасцов вицинали образуются только на гранях октаэдра и невозможны на гранях куба. При бесконечно малом пересыщении раствора на кристалле квасцов может возникнуть идеальная грань октаэдра. Чем выше степень пересыщения, тем больше угол между вициналями.

Немецкие кристаллографы предполагали, что вицинали - это закономерные плоскости, выражающиеся определенными индексами, а также считали, что все простые и вицинальные грани относятся к одной идеальной, нигде не нарушенной пространственной решетке. В то время как Г. В. Вульф, Е. С. Федоров, О. М. Аншелес и др. придерживались иной точки зрения. Они считали, что кристалл - реальное физическое тело, а не отвлеченный многогранник. Кристаллы не бывают идеально однородными или гомогенными. Во время роста кристалла отдельные участки его граней не располагаются в строго параллельном положении. Поэтому грани кристалла, имеющие простые индексы, не всегда оказываются в идеальном положении, а

образуют вицинали. Таким образом, вицинали нужно рассматривать как истинные грани простых символов, отклонившиеся целиком или участками от своего идеального положения.

Идеальный рост кристалла предполагает, что на его гранях отлагаются ионы, атомы и молекулы в строго определенном порядке. Степень совершенства кристалла определяется величиной агрегатов из тех частиц, которые строят реальный кристалл. По мере увеличения пересыщения отношение тангенциальной скорости роста грани к нормальной сдвигается в сторону последней, вследствие

чего возникают вихлины как результат отставания последовательных слоев друг от друга. Крутизна холмика роста увеличивается по мере увеличения пересыщения.

#### ***2.4 Объемные (трехмерные) дефекты.***

Объемные дефекты – нарушения структуры, включающие в себя макроскопические ассоциации точечных дефектов (поры, пустоты, включения группировок частиц другой фазы, кристаллические и жидкие включения и т. п.). Блоки также можно рассматривать как объемные несовершенства кристаллов [1, 2]. Образование дефектов – это реакция кристаллов на внешние воздействия. Чтобы скомпенсировать это влияние, сохраняя свое физическое и термодинамическое состояние, кристалл усложняет свою структуру, что при определенных уровнях воздействия оказывается более выгодным, чем полное разрушение связей или аморфизация вещества.

### 3. ВЫЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ

В последнее время рост потребности в кристаллах с повышенным структурным совершенством для промышленных целей способствовал модификации и разработке множества методов выявления дефектов в кристаллах. Преимущества и недостатки известных на сегодняшний день методик, которые обычно используются для изучения дефектов, приведены в Табл.1.

Среди перечисленных методов микроскопического исследования поверхности кристаллов наиболее широко применяется избирательное травление поверхности благодаря надежности, скорости и простоте.

#### ***3.1 Физико - химические основы травления***

Для выявления дислокационной природы кристаллов в настоящее время широко используется избирательное травление их поверхности. Травление как избирательное растворение поверхности кристаллов с целью выявления симметрии, а иногда и химического состава этой поверхности впервые, предположительно, было использовано Даниэлем в 1816 г [4]. Впоследствии, этот метод стал широко использоваться физиками и минералогами как инструмент, позволявший решать спорные вопросы в симметрии кристаллов. После открытия рентгеновских лучей он отступил на задний план до тех пор, пока в середине прошлого века не была показана связь распределения ямок травления по поверхности с дефектностью структуры кристаллов. С 1953 г. травление стало методом изучения совершенства структуры. В основе такого подхода лежит связь между ямками травления и выходами на эту поверхность дефектов – винтовых и краевых дислокаций, точечных дефектов, границ зерен в моно- и поликристаллах. Поскольку в области дефектов ионы, атомы или молекулы обладают повышенной химической активностью, то в этих местах в первую очередь и начинается растворение на поверхности кристалла [5]. Существует три определенных периода развития этого метода. Начальный период, охватывающий 12 лет (1950-1961 гг.), характеризуется лавинообразным

ростом числа публикаций: от одной статьи в 1950 г. до 109 статей в 1961 г. за этот период травления оформился как инструмент описания структурных дефектов, что стимулировало развитие и усовершенствование методов выращивания, и к пониманию поведения дислокаций в пластически деформированных материалах. Именно в этот период приложено максимум усилий, чтобы поставить процесс

травления на научную основу. Следующий, относительно короткий период с 1962 по

1967 гг. наблюдается небольшой спад в развитии, потому что метод травления как

**Таблица 1. Обзор методов исследования кристаллов [3]**

| Метод исследования                       | Метод реализации                  | Наибольшая площадь поверхности образца | Типичная толщина образца                                 | Предел разрешения                        | Плотность дислокаций, пригодная для исследований | Преимущества                                                       | Недостатки                                                                                             |
|------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Избирательное травление                  | Оптическая микроскопия            | Несколько см <sup>2</sup>              | Поверхностный метод                                      | 1 -2 мкм                                 | $< 10^7$                                         | Быстрая оценка дефектов; не требуется сложное оборудование         | Результат зависит от ориентации поверхности; требуется соответствующее травление                       |
|                                          | Электронная микроскопия           | То же                                  | То же                                                    | ~ 0.5 мкм                                | $< 10^{10}$                                      | То же                                                              | То же                                                                                                  |
| Ускоренная безызлучательная рекомбинация | РЭМ НТ/ТП                         | Несколько мм <sup>2</sup>              | Поверхностный метод; проникновение несколько микрометров | Диффузионная длина не основных носителей | $< 10^6$                                         | Обнаружение электрически активных дефектов; является неразрушающим | Подготовка образца может изменить структуру дефекта; обнаружение только электрически активных дефектов |
|                                          | РЭМ НТ/БШ, РЭМ катодoluminescence | То же                                  | То же                                                    | То же                                    | $< 10^6$                                         | То же                                                              | Обнаружение только                                                                                     |

|                |                                                     |                  |                                                           |        |                                      |                                                                                                               |                                                                |
|----------------|-----------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
|                | нция,<br>фотолюминесцен<br>ция                      |                  |                                                           |        |                                      |                                                                                                               | электрически<br>активн<br>ых дефектов                          |
| Топографи<br>я | Рентгеновский<br>просвет<br>(по Лангу)              | Не<br>ограничена | < 1-2 мм                                                  | 10 мкм | < 10 <sup>5</sup>                    | Обзор<br>больших<br>площадей;<br>идентификац<br>ия дефектов;<br>чувствителе<br>н<br><br>к<br>напряжениям      | Малое<br><br>разрешен<br>ие;<br>большиеэкспозици<br>и          |
|                | Рентгеновский<br>просвет<br>(по Бергу –<br>Баретту) | То же            | Поверхност<br>ный метод;<br>проникнове<br>ние<br>~ 15 мкм | То же  | < 10 <sup>4</sup> - <10 <sup>6</sup> | Обзор<br>больших<br>площадей;<br>пригоден<br>для<br>я<br>царапин<br><br>и<br>дислокаций<br>несоответств<br>ия | Малое разрешение;<br>большие<br>экспозиции;<br>слабый контраст |
|                | Рентгеновское<br>отражение<br>(двухкристаль<br>ный) | То же            | То же                                                     | То же  | < 10 <sup>4</sup>                    | Обзор<br>больших<br>площадей;<br>чувствителе<br>н                                                             | Малое<br><br>разрешен<br>ие;<br>большиеэкспозици<br>и          |

|  |  |  |  |  |  |                  |  |
|--|--|--|--|--|--|------------------|--|
|  |  |  |  |  |  | к<br>напряжениям |  |
|--|--|--|--|--|--|------------------|--|

|               |                                      |                           |              |               |                     |                                                                                               |                                                                                                   |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------|---------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
|               | Синхротронное излучение (на просвет) | То же                     | 1-2 мм       | Несколько мкм | $< 10^6$ - $< 10^7$ | Очень чувствительны к малым разориентациям и различиям в постоянных решетки соседних образцов | Источник радиации                                                                                 |
|               | Нейтроны (на просвет)                | То же                     | несколько мм | 30 мкм        | $< 10^3$            | Возможность исследования толстых образцов                                                     | Малое разрешение                                                                                  |
| Декорирование | На просвет                           | Несколько см <sup>2</sup> | 10 мкм       | 0.5 мкм       | $< 10^7$            | Возможность исследования дислокационной структуры отожженного кристалла                       | Декорированные кристаллы нельзя использовать для последующего исследования; ограничен прозрачными |

|                                                                      |                                                     |                              |                                                                                       |         |               |                                                                       |                                                                                                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                      |                                                     |                              |                                                                                       |         |               |                                                                       | кристаллами;<br>необходимо<br>сть<br>декорирова<br>ния                                                                                                                        |
| Двойное<br>лучепрело<br>мл ение<br><br>н<br><br>а<br>напряжени<br>ях | На просвет                                          | Несколько<br>см <sup>2</sup> | До<br><br>несколь<br>ких мм                                                           | 3-4 мкм | $< 10^6$      | Быстрая<br>оценка<br>дефектов;<br>идентификац<br>ия дефектов          | Малое разрешение;<br>винтовые<br>дислокации не<br>обнаруживаются;<br>не<br>пригоден<br><br>дл<br>я кристаллов с<br>низкой твердостью<br><br>и<br>постоянной<br>фотоупругостью |
| Просвечив<br>аю щая<br>электронн<br>ая<br>микроско<br>пия            | Дифракцион<br>ный<br>контраст                       | $10^{-2} - 10^{-1}$          | $< 1$ мкм –<br>несколько<br>мкм (в<br>зависимости<br>отускоряющ<br>его<br>напряжения) | 5 нм    | $> 10^5$      | Очень<br><br>высок<br>ое<br>разрешение;<br>идентификац<br>ия дефектов | Длительный по<br>времени;<br>разрушающий                                                                                                                                      |
|                                                                      | Фазово –<br>контрастный<br>(отображение<br>решетки) | То же                        | То же                                                                                 | 0.2 нм  | Очень высокая | Очень<br><br>высок<br>ое<br>разрешение;                               | То же                                                                                                                                                                         |

|  |  |  |  |  |  |                                            |  |
|--|--|--|--|--|--|--------------------------------------------|--|
|  |  |  |  |  |  | идентификац<br>ия<br>отдельных<br>дефектов |  |
|--|--|--|--|--|--|--------------------------------------------|--|

инструмент описания дефектов достиг совершенства. Последний период (1968-1984 гг.) характеризуется четырехкратным числом публикаций, что связано главным образом с использованием метода травления для обнаружения ядерных треков и в технологии приборов [3].

С помощью подходящих травителей можно выявить дислокационную структуру в кристаллах, определить положение двойниковых границ, определить реальную симметрию кристаллов, которую можно выявить по фигурам растворения (травления). С помощью травления можно повысить прочность материалов, растворяя нарушенные слои поверхности. Так же травление широко используется при обработке искусственных стекол для матирования и придания им необходимой формы, создания на их поверхности орнаментов. Таким образом, области применения травления обширны и разнообразны. Именно поэтому разработка методов и изучение материалов для химического травления поверхностей занимают немаловажное место в такой области знаний как материаловедение.

С кинематической точки зрения ямки травления образуются в том случае, если нормальная (перпендикулярная к поверхности) скорость растворения  $V_n$  выше тангенциальной (параллельной поверхности)  $V_m$  (рис. 8 а). Наклон стенки ямки

травления – есть тангенс угла наклона  $\tan \alpha = \frac{V_n}{V_m}$ . Если скорости

примерно равны, то происходит относительно равномерное растворение поверхности кристалла, и ямки травления не образуются (8б).

При соотношении  $V_n \ll V_m$  атомарные слои удаляются один за другим и на микроскопическом уровне образуется гладкая поверхность. Этот процесс получил название *химического полирования*. Так как обе компоненты скорости могут изменяться в известных пределах, в ряде случаев становится возможным подобрать травящее воздействие соответственно желаемой цели, т.е. с одной стороны, путем добавления одной примеси обеспечить селективное травление на дислокациях с образованием ямок травления при оптимальном соотношении

$V_t/V_n$ , а с другой – путем удаления этих примесей создать полирующий эффект. Так, например, для химического полирования  $Al_2O_3$  применяется концентрированная кипящая серная кислота. При полировке же монокристаллов рутила ( $TiO_2$ ) или стронциевого титаната ( $SrTiO_3$ ) используются расплавленные щелочи (KOH, NaOH) и т.д.

Нормальная скорость растворения является функцией поверхностной энергии и устанавливается для определенного кристалла с ненарушенной поверхностью. Однако при наличии дислокаций  $V_n$  увеличивается. Подобрать подходящие

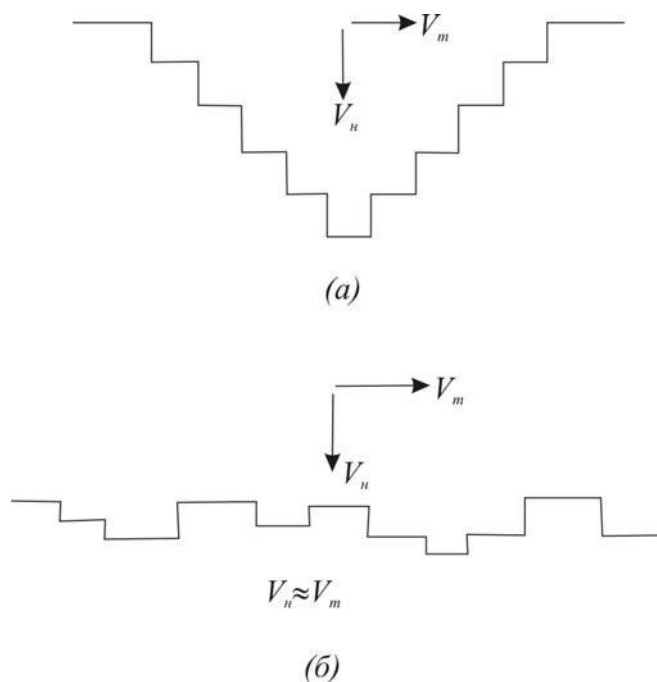


Рис. 8. Растворение грани кристалла: (а) образование ямок; (б) равномерное

ингибиторы (иногда в литературе можно встретить слово «яды»), можно снизить  $V_m$ , что приводит к образованию ямок травления. По сути ингибитор – это ни что иное как примесь, которая в рассматриваемом

случае

е подбирается таким образом

Фигура травления на гранях кристалла с целью выявления дислокаций можно получить путем подбора соответствующего о растворителя

(травителя),

который обеспечивал бы подходящее

соотношение

нормальной и тангенциальной скоростей

растворения

обрабатываемой поверхности. Чем меньше соотношение  $V_m/V_n$ , тем больше выбранный травитель подходит для выявления дефектности структуры. Уменьшения отношения нормальной и тангенциальной скоростей растворения можно добиться тремя способами: применение ингибитора для уменьшения  $V_m$ , увеличения  $V_n$  посредством высвобождения энергии ядра дислокации или с помощью примесей и, наконец, использование температурных зависимостей скоростей растворения.

Травитель должен удовлетворять ряду требований. В первую очередь, он должен незначительно растворять кристалл ( $0,07\text{--}0,02$  г на  $100\text{ см}^3$ ). Например, иттрий – алюминиевые гранаты травят в разбавленной ортофосфорной кислоте  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а основой для травления хлорида натрия  $\text{NaCl}$  служит вода. К растворителю необходимо добавить некоторое количество хорошо растворяющегося в нем активатора. При этом катион добавки к травителю желательно иметь близким к радиусу катиона кристалла. Ингибитор, адсорбируясь на поверхности растворяющегося кристалла, оседает на ступеньках растворения, экранируя (блокируя) их, и тем самым замедляет дальнейшее продвижение ступеньки вдоль поверхности. Подбирая концентрацию активатора, можно обеспечить оптимальное соотношение нормальной и тангенциальной скоростей растворения кристалла.

Помимо травления на дислокациях, используются термическое, ионное (травление посредством ионной бомбардировки) травление, сквозная коррозия (каналообразование), а так же химическое полирование.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проанализированная литература позволяет сделать вывод, что метод избирательного травления является наиболее доступным, то есть для проведения эксперимента не требуется сложное оборудование и уже после травления можно определить симметрию и дефектность кристалла. Благодаря этому методу можно повысить прочность материалов, так как травление происходит на поверхности нарушенного слоя. Изменяя скорости растворения, можно использовать данный метод при обработке искусственных стекол – матирование или для придания им необходимой формы, создания на их поверхности орнаментов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Киттель Ч. «Введение в физику твердого тела» / пер. с англ.; под ред. А. А. Гусева. – М.: Наука, 2012, 789 с.
2. Халл Д., «Введение в дислокации» пер. с англ., М.: Атомиздат 1968; 277 с.
3. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. А. «Физика твердого тела». Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школ, 1971, 244 с.
4. Кацнельсон А.А. Введение в физику твердого тела – М: Изд-во МГУ, 1984; 296 с.
5. Козлова О. Г. «Рост и морфология кристаллов», Изд-во МГУ, 1972, 304 с.
6. Епифанов Г.И. «Физика твердого тела:» Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школ, 1977, 288 с.
7. Жданов Г.С., Хунджуа Ф.Г., «Лекции по физике твердого тела» – М: Изд-во МГУ, 1988, 156 с.
8. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. А. «Физика твердого тела». Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школ, 1971, 244 с.
9. Бюрен Х. Г. ван, Дефекты в кристаллах, пер. с англ., М.: Изд-во иностранной литературы 1962; 610 с.
10. Асабина Е.А. «Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов». Электронное учебно-методическое пособие. - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. - Нижний Новгород, 2012, 267 с.