

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

О.Н. Каныгина, Л.Н. Гусловская

# ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ, ДИСЛОКАЦИИ

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия

Оренбург  
2018

УДК 548.4(076.5)  
ББК 24.5я7  
К19

Рецензент – доцент, кандидат физико-математических наук А. Г. Четверикова.

**Каныгина, О. Н.**

К19 Дефекты в кристаллах, дислокации : методические указания /  
О. Н. Каныгина, Л. Н. Гусловская; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург :  
ОГУ, 2018.

Методические указания «Дефекты в кристаллах, дислокации», предназначенные для обучающихся в академической магистратуре по направлению подготовки 04.04.01 Химия, относятся к дисциплинам «Физическая химия твердого тела» и «Методы исследования твердых тел», состоят из двух разделов. В первом разделе методических указаний приведены описания типов структурных дефектов, свойственных реальным кристаллам.

Второй раздел составляют: лабораторная работа, вопросы для подготовки, список литературных источников, необходимый для выполнения и интерпретации эксперимента.

Методические указания дополнены приложениями, в которых представлены наглядные иллюстрации.

УДК 548.4(076.5)  
ББК 24.5я7

© Каныгина О. Н.,  
Гусловская Л. Н., 2018  
© ОГУ, 2018

## Содержание

1. Дефекты в кристаллах.....	4
1.1 Дефекты в кристаллах.....	5
1.2 Классификации дефектов. Дислокации .....	7
1.3 Методы исследования дефектов.....	14
2. Лабораторная работа.....	28
2.1 Лабораторная работа. Исследование движения дислокаций методом избирательного травления.....	28
2.2 Вопросы для подготовки .....	29
Список использованных источников .....	30
Приложение А (рекомендуемое) Поверхности и микроструктура металлических кристаллов.....	31
Приложение Б (рекомендуемое) Дислокации под микроскопом.....	32

# 1 Дефекты в кристаллах

Для кристаллических веществ существует своя иерархия структурной организации частиц в кристаллах. Рассматривают три уровня. а) идеальная структура (структура отдельных кристаллов); б) реальная структура (дефектные структуры реальных кристаллов, также структура поверхностных слоев); в) микроструктура (текстура поликристаллических твердых тел).

*Идеальным* называется кристалл, каждый атом которого имеет идентичное окружение соседних атомов, то есть определенное их число, на строго фиксированном расстоянии. При смещении идеального кристалла на величину трансляционного вектора он совмещается сам с собой. В результате такого единичного сдвига полностью восстанавливается исходная кристаллографическая конфигурация атомов и, следовательно, сохраняется прежняя кристаллическая структура.

Кристалл, часть атомов которого не имеет идентичного окружения, является *несовершенным (реальным)*. Области нарушения правильного, идеального строения кристаллической решетки называют *дефектами*. То есть дефекты кристаллического строения – нарушения в периодичности расположения атомов в пространстве, в результате которого не все атомы имеют одинаковое окружение. Отклонения атомов от равновесных положений в следствии тепловых колебаний или упругих смещений к дефектам кристаллической решетки не относятся. Полностью упорядоченное кристаллическое состояние реально не может быть осуществлено, приближение к нему (идеальный кристалл), имеет место при стремлении температуры к  $0\text{ }^{\circ}\text{K}$ . Реальные тела в кристаллическом состоянии всегда содержат некоторое количество дефектов, нарушающих как ближний, так и дальний порядок. Особенно много дефектов наблюдается в *твердых растворах*, в которых отдельные частицы и их группировки статистически занимают различные положения в пространстве. Некоторые свойства веществ на поверхности кристаллов и вблизи нее существенно

отличаются от этих свойств внутри кристаллов, в частности, из-за нарушения симметрии.

## 1.1 Дефекты в кристаллах

Проблема дефектного состояния твердых тел различной природы в настоящее время является одной из важнейших в современной физике и химии твердого тела. Представления о дефектности атомной и электронной структур кристалла лежат в основе описания процессов химических взаимодействий с участием твердых тел.

Во время роста кристалл может захватывать окружающую среду, образуя твердые, жидкие или газообразные включения. Жидкие включения часто представляют собой отрицательные кристаллы, то есть многогранные полости, форма и симметрия которых соответствует симметрии кристалла.

Большинство тел в кристаллическом состоянии является поликристаллическими и представляет собой сростки большого числа мелких кристаллитов (зерен) – участков размером от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  мм, неправильной формы и различно ориентированных (Приложение А, рисунок А.1).

*Кристаллит* – наименьшее кристаллическое образование с единой ориентацией кристаллографических осей. Зерна отделены друг от друга межкристаллитными слоями, в которых нарушен порядок расположения частиц. В межкристаллитных слоях происходит также концентрирование примесей в процессе кристаллизации.

Множество дефектов образуется при росте также и на поверхности кристалла. Грани реального кристалла никогда не бывают идеальными плоскостями, на них всегда видна «скульптура грани» – фигуры травления, бугорки, штриховка, ступеньки, холмики, спирали роста. Рельеф грани кристалла зависит от условий роста и отражает симметрию кристалла и симметрию среды, из которой он рос.

На гранях кристалла часто образуются *вицинали* (*вицинальные грани*) – плоские участки (рисунок 1), отличающиеся от основной грани по наклону (угол

наклона составляет от немногих минут до нескольких градусов). Формы вициналей бывают прямолинейными или кривыми.

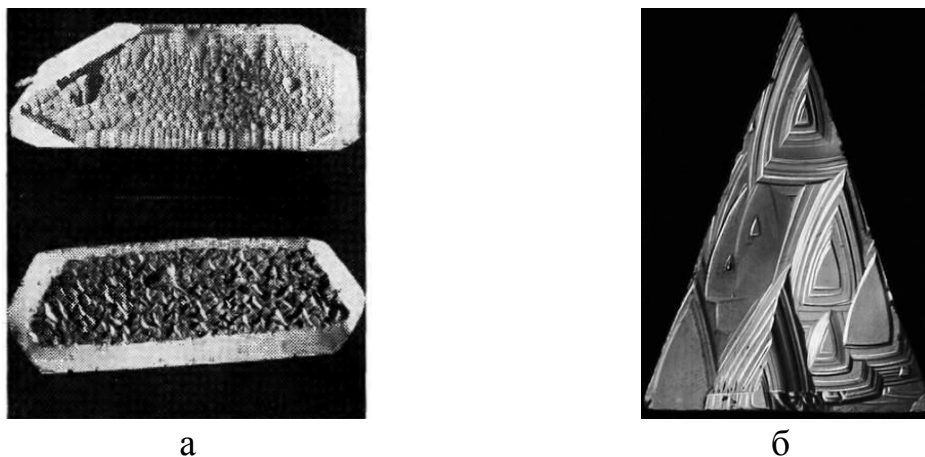


Рисунок 1 – Вицинальные грани: а) на гранях кристаллов кварца, выращенных гидротермальным методом; б) кристалл с вицинальными пирамидами на грани

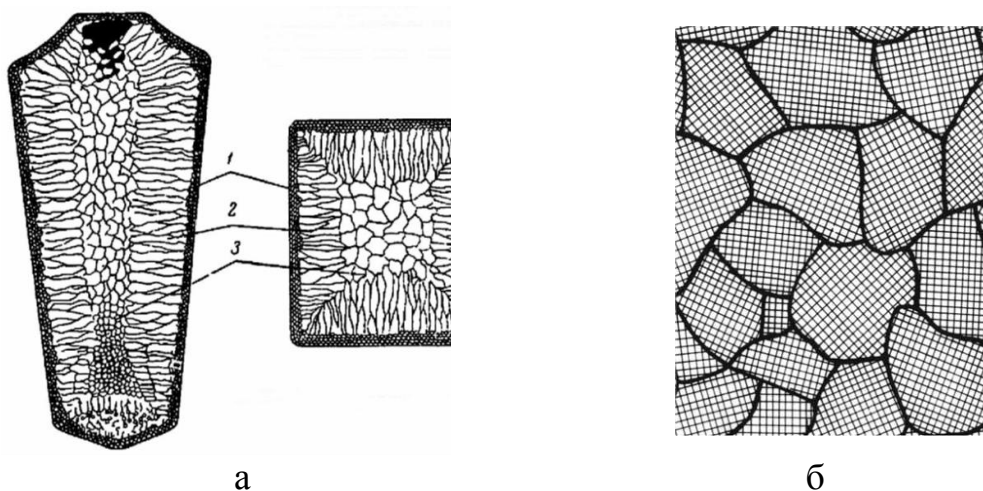


Рисунок 2 – Металлические кристаллы: а) структура литого слитка стали: слева – продольный разрез; справа – поперечный разрез; 1 – зона мелкозернистых кристаллов; 2 – зона столбчатых кристаллов; 3 – зона крупных глобулярных кристаллов, б) схема структуры поверхности металла под микроскопом

В металлических кристаллах (рисунок 2), выращенных из расплавов, чаще образуется ячеистая структура (кристалл состоит из столбиков, параллельных оси роста). На поверхности раздела «кристалл-расплав» такая структура видна как

плоская сетка, примеси накапливаются по границам ячеек (Приложение А, рисунок А.2).

## 1.2 Классификации дефектов. Дислокации

*Структурные дефекты* – это энергетически возбужденные состояния кристаллической решетки, связанные с нарушением строгой регулярности и способа заполнения узлов кристаллической решетки.

Существует несколько способов классификации дефектов:

1) по качественному составу:

– *собственные* (не меняют качественного состава кристалла, лишь количественный состав, возникновение которого связано с влиянием температуры, механических, радиационных и других видов воздействия).

– *примесные*, обусловлены присутствием в составе кристалла чужеродных атомов или молекул;

2) с позиций равновесия в системе:

– *равновесные* (при повышении температуры концентрация таких дефектов возрастает, а при ее снижении – уменьшается, причем при возвращении кристалла к исходной температуре и их концентрация в точности будет соответствовать исходной);

– *неравновесные* (также подвержены влиянию температуры, однако, при возвращении кристалла к исходной температуре, концентрация таких дефектов не восстанавливается);

3) по геометрическим признакам:

– *точечные (нульмерные)*, малы во всех измерениях, их размеры по всем направлениям не превышают нескольких атомных диаметров, состоят из одного атома (если это атом примеси) или дефектной позиции (если кристалл не содержит примесных атомов).

В кристаллах наиболее распространены два типа точечных дефектов: вакансии и междоузлия (рисунок 3). *Вакансией* называется дефект, который образуется когда один из узлов решетки оказывается не занят атомом. В результате образования вакансии происходит некоторое перемещение соседних с дефектом атомов, и решетка оказывается напряженной. Для ионных кристаллов вакансии бывают двух типов: *катионные* и *анионные*. Часто ионные вакансии являются *бинарными* (то есть в твердом веществе одновременно появляются анионные и катионные вакансии) и *стехиометрическими*, то есть соответствуют стехиометрической формуле соединения. Например, в NaCl количество катионных и анионных вакансий относится как 1:1, в кристаллах CaCl<sub>2</sub> – как 1:2, в Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – 1:3 и так далее.

Противоположным случаем является точечный дефект, связанный с внедрением атома в *междоузлие*. Межузельные атомы являются избыточными, лишними атомами и располагаются между регулярными узлами решетки. Ими могут быть примесные атомы *внедрения* (в твердых растворах внедрения), *замещения* (в твердых растворах замещения, если их размеры превышают размеры основных атомов) и *атомы*, покинувшие свои позиции в кристаллической решетке, *с образованием вакансии*. Причем если вакансии и примесные атомы замещения могут находиться в любых узлах решетки, то примесные атомы внедрения располагаются преимущественно в таких микропорах, где для них имеется достаточно свободного пространства. Так, атомы внедрения в металлах с кубической решеткой предпочтительно размещаются в октаэдрических незанятых позициях.

Появление точечных дефектов вызывает упругие искажения в кристаллической решетке. Пустой узел (вакансия) можно рассматривать как центр всестороннего *растяжения*, а межузельный атом – *сжатия*. Напряжение и деформация вокруг такого центра возмущения решетки убывает пропорционально  $1/r^3$  ( $r$  – расстояние). Следовательно, упругие искажения, вызываемые точечными дефектами, быстро затухают по мере удаления и только на расстоянии одного – двух атомных диаметров, от центра дефекта, создаются заметные смещения



соседних атомов из равновесных положений. Наибольшие искажения решетки вносятся межузельными атомами, как результат – энергетические затраты на их образование в несколько раз выше, чем для вакансий.

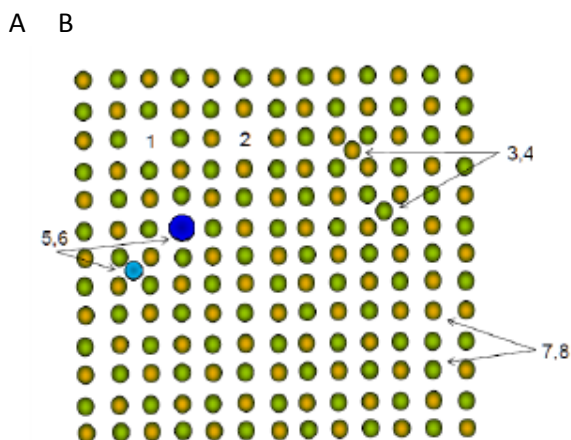


Рисунок 3 – Разновидности точечных дефектов (соединение АВ): 1 – вакансии в подрешетке А; 2 – вакансии в подрешетке В; 3 – межузельный атом А; 4 – межузельный атом В; 5 – примесный атом замещения; 6 – примесный атом внедрения; 7, 8 – антиструктурные дефекты.

Появление точечных дефектов в кристалле может быть результатом тепловых флуктуаций. Под их воздействием атом, преодолев энергетический барьер, может перейти в междоузлие. В таком случае происходит образование сразу двух точечных дефектов – вакансии и межузельного атома. Такая комбинация называется дефектом Френкеля (рисунок 4).

При образовании точечных дефектов возможен случай, когда одинаковое количество катионов и анионов выходят на поверхность кристалла, занимая поверхностные узлы. При этом в поверхностном слое кристалла образуется вакансия. При замещении вакансии атомом, лежащим глубже, она может продиффундировать в объем кристалла (рисунок 5). Поскольку покинувший узел атом остается на свободной поверхности кристалла, в решетке сохраняется только один дефект – вакансия. Такую разновидность дефектов принято называть дефектом по Шоттки. Дефекты Шоттки в ионных кристаллах являются бинарными и

стехиометрическими. Таким образом, в обоих приведенных случаях (дефекты по Шоттки и по Френкелю) стехиометрия соединения не нарушается.

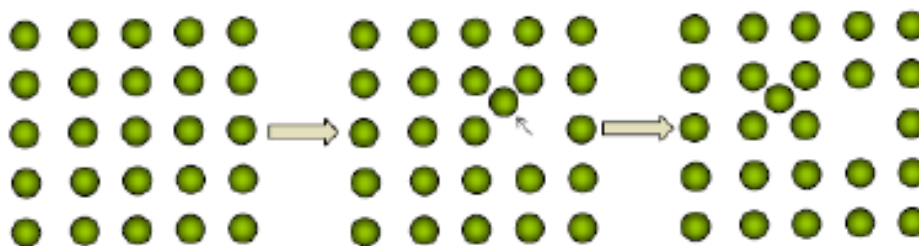


Рисунок 4 – Механизм образования точечных дефектов по Френкелю

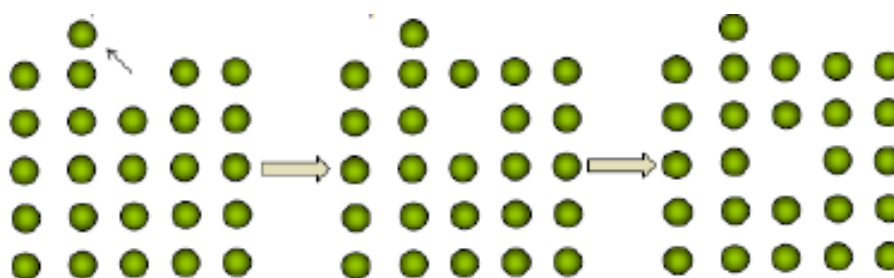


Рисунок 5 – Механизм образования точечных дефектов по Шоттки

– *Линейные (одномерные)* дефекты – это нарушение линейной последовательности узлов решетки, вдоль которой обрывается периодичность структуры. Такие дефекты характеризуются большой протяжённостью (во много периодов кристаллической решётки) нарушения периодичности в одном направлении. При этом нарушения периодичности в двух других направлениях редко превышают несколько параметров кристаллической решётки и обусловлены релаксационными процессами, то есть частичным смещением атомов относительно равновесного положения при возникновении линейного дефекта. К линейным дефектам относят дислокации, микротрещины, неустойчивые образования в виде цепочки точечных дефектов.

*Дислокации* возникают при пластической деформации кристаллов, а также при их дальнейшей механической обработке. Это устойчивые линейные дефекты,

для них не наблюдается явной зависимости концентрации дефектов от температуры. Основные разновидности дислокаций (рисунок б) – *краевые* и *винтовые*.

Краевые дислокации представляют собой границы неполной атомной плоскости (Приложение Б, рисунок Б.3). В центре такой дислокации находится искажённая плоскость, с отличными от равновесных межатомными расстояниями. Эта область транслируется вдоль линии дислокации, Дислокация представляет собой границу зоны сдвига, отделяющую ту часть плоскости скольжения, где сдвиг уже произошёл, от той части, где он еще не начинался. При макроскопическом рассмотрении такая граница зоны сдвига внутри кристалла является геометрической линией, а при микроскопическом – областью несовершенства решетки.

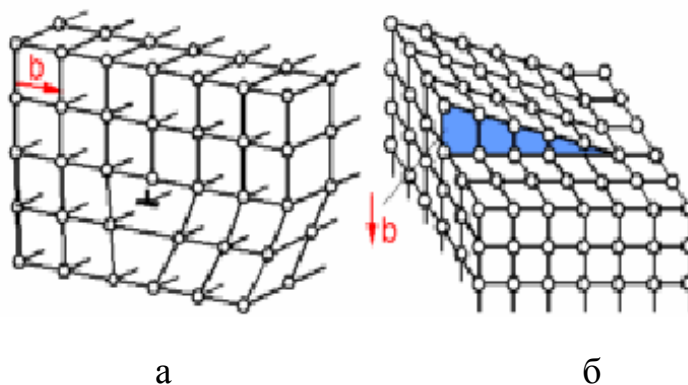


Рисунок б – Краевые (а) и винтовые (б) дислокации

Вторым основным типом дислокаций являются винтовые дислокации (Приложение Б, рисунок Б.4). Они возникают за счет сдвига одной части кристалла по отношению к другой параллельно вектору сдвига. Вокруг оси винтовой дислокации также располагается область наиболее искаженного участка кристаллической решетки размером в несколько межатомных расстояний. Реальные дислокации чаще всего представляют собой смесь из краевых и винтовых.

Предложено шесть возможных механизмов образования дислокаций:

1. При кристаллизации винтовая дислокация из подложки прорастает в кристалл;

2. Из-за напряжений, вызванных структурным несоответствием при кристаллизации;
3. При сегрегации примесей между соседними слоями при кристаллизации;
4. При кристаллизации случайно образуется мозаичная или блочная структура;
5. В твердом кристалле вблизи фронта кристаллизации захлопывается диск вакансий;
6. При флуктуации напряжений в отдельных участках кристалла.

Пространственное равновесное расположение дислокаций называется дислокационной сеткой, в узле сетки могут сходиться по три, четыре или шесть дислокаций.

Поскольку любая дислокация является границей зоны сдвига, то она не может обрываться внутри кристалла. Дислокация в состоянии лишь выходит своими концами на поверхность, разветвляться на несколько дислокаций, образующих узел или формировать замкнутое кольцо, полностью расположенное в кристалле. Учитывая, что дислокационная линия в общем случае может иметь произвольную кривизну, то вводится понятие о смешанной дислокации, имеющей различную долю краевой и винтовой компонент.

Основной геометрической характеристикой дислокации является *вектор Бюргерса*. Для краевой дислокации он перпендикулярен линии дислокации, а его длина равна лишнему межатомному расстоянию  $d$ . В винтовой дислокации, вектор Бюргерса параллелен линии дислокации и равен по величине шагу винта. Обычно обход совершается по часовой стрелке. Дислокации не могут начинаться или оканчиваться внутри кристалла и должны либо замыкаться на себя, образуя петлю, либо выходить на поверхность, либо разветвляться в результате реакций.

В ядре дислокации напряжения довольно велики ( $\tau_{кр} \sim G/b$ ;  $G$  – модуль сдвига). Дислокации взаимодействуют с вакансиями и межузельными атомами. При встрече краевых дислокаций с вакансиями происходит *аннигиляция*, а при встрече с примесями образуются *атмосферы Судзуки* или *Коттрелла*, когда атомы оседают в виде цепочки, вдоль экстраплоскости. При увеличении температуры атмосферы

Коттрелла рассеиваются, при понижении температуры вдоль дислокации может образоваться новая фаза. *Атмосферы Судзуки* или *Коттрелла* образуются в соответствии с формулой:

$$C_e = C_o \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $C_o$  – средняя концентрация примесей,

$E$  – энергия связи.

Чем дальше от ядра дислокации, тем меньше величина  $C_e$ . Если вакансии притягиваются к винтовой дислокации, образуются *геликоидальные* дислокации – правильные спирали.

*Скользющие* дислокации тормозятся под действием разнообразных факторов, существующих в периодическом поле кристаллической решетки. При перемещении дислокации в соседнее положение симметрия межатомных связей нарушается. Чтобы преодолеть потенциальный барьер решетки, необходима *сила Пайерлса – Набарро*, равная величине трения решетки. В ковалентных полупроводниковых кристаллах он особенно высок:

$$\tau_{II} = \frac{2G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi a}{1-\mu} \frac{1}{b}\right), \quad (2)$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона,

$a$  – расстояние между соседними плоскостями,

$b$  – расстояние между атомами в направлении сдвига.

С увеличением внешнего напряжения число движущихся дислокаций растет, образуются пересечения, пороги, при встрече краевых дислокаций с винтовыми. При дальнейшем увеличении нагрузки плотность дислокаций растет, образуется лес дислокаций. Дислокации, закрепленные атмосферами Коттрелла, порогами, границами зерен и субзерен, называют *сидячими*. Движение дислокации в одной

плоскости, называется *скольжением* (консервативным движением), в различных – *переползанием* (связанным с переносом массы и поэтому сильно зависящим от температуры). Подвижность дислокаций определяет прочность и пластичность кристаллов (рисунок 7). Прочным и твердым кристаллам соответствует низкая подвижность дислокаций. Пластическая деформация обеспечивается скольжением (у металлов) дислокаций (Приложение Б, рисунок Б.5). Плотность дислокаций в металлах составляет  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , в полупроводниках –  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Влияние плотности дислокаций на прочность кристаллов описывается *кривой Одингга* (рисунок 8).

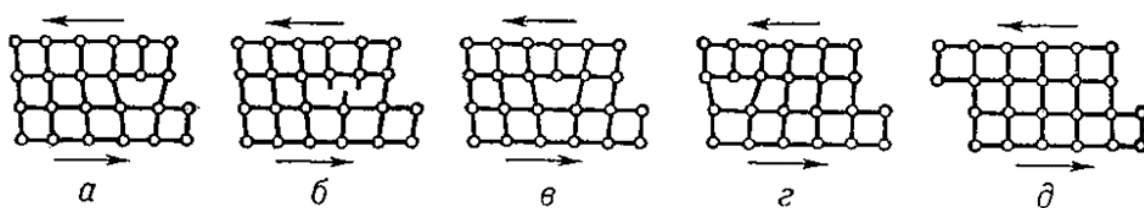


Рисунок 7 – Модель перемещения дислокаций



Рисунок 8 – Зависимость прочности кристалла от плотности дислокаций (кривая Одингга-Бочвара)

### 1.3 Методы исследования дефектов

В настоящее время разработано несколько экспериментальных методов обнаружения дислокаций. При этом можно оценить вид, количество и

распределение дефектов кристаллической структуры как в недеформированных, а также в деформированных материалах.

Методы исследования дефектов (дислокаций) можно разделить на пять основных групп:

1. Метод исследования поверхности кристаллов (метод избирательного травления). Этот метод обнаруживает места выхода дислокаций на поверхность.

2. Метод декорирования дислокаций. Он служит для исследования массивных прозрачных кристаллов.

3. Метод электронной микроскопии на «просвет». Этим методом дислокации изучают в образцах толщиной от 100 до 1000 нм (от 0,1 до 1,0 мкм).

4. Рентгеновские дифракционные методы. Они основаны на локальных различиях в рассеянии рентгеновского излучения на дислокациях.

5. Метод ионного проекта. С помощью его выявляются положения отдельных атомов в кристаллической решетке.

Наибольший интерес представляют прямые методы исследования, которые позволяют наблюдать отдельные точечные дефекты, дислокации и их скопления. Это исследования с помощью ионного проектора, рентгеновской топографии, оптические и электрономикрометрические. Прямые методы неприменимы при изучении материалов, подвергнутых значительной деформации, а также при изучении сплавов сложного состава. В этих случаях применяются косвенные методы исследования: метод ямок травления, рентгеновский анализ с оценкой формы и интенсивности пятен и линий, механические испытания, измерения внутреннего трения, электрических и магнитных характеристик.

Недостатком косвенных методов является сильная зависимость результатов расчета от выбранной модели связи дефектов кристаллической структуры с измеряемыми характеристиками. Достоинство в том, что можно проследить изменение одной и той же характеристики во всем интервале деформации кристалла.

Травление может рассматриваться как явление, обратное росту кристалла, и если этот процесс избирателен, то становится возможным удалять атомы то

кристаллов преимущественно с несовершенствами решетки, которые обуславливают образование поверхностных ступенек (рисунок 9).

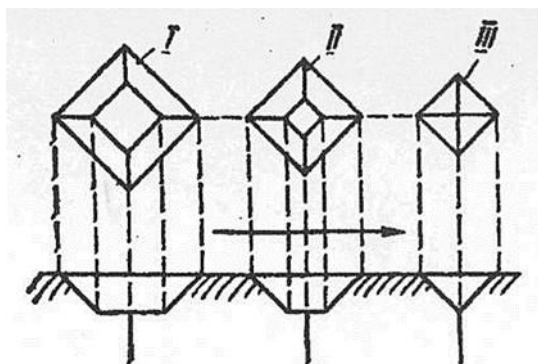


Рисунок 9 – Схема последовательных фаз травления дислокаций

Избирательное травление обусловлено процессом локального удаления с поверхности атомов или ионов кристаллического твердого тела, приводящего к появлению поверхностного рельефа в местах выхода дислокаций (Приложение Б, рисунок Б.1, Б.2). Дислокации являются преимущественными местами химического воздействия, прежде всего потому, что представляют собой малые напряженные области с иным электронным потенциалом.

В зависимости от способа воздействия на поверхность можно различать несколько видов травления:

1. Химическое травление, основанное на различии в химической активности участков кристалла, отличающихся по своему физическому или механическому строению.

2. Электролитическое травление, основанное на неравномерном анодном растворении различных неоднородностей кристалла.

3. Термическое травление, основанное на избирательном испарении кристалла при повышенной температуре.

4. Травление с помощью ионной бомбардировки, которое основано на локальном удалении вещества с поверхности кристалла под действием ионной бомбардировки.



Формирование ямки травления на плотноупакованной плоскости начинается с того момента, когда один из атомов (ионов) переходит в раствор и тем самым образуется центр растворения (рисунок 10).

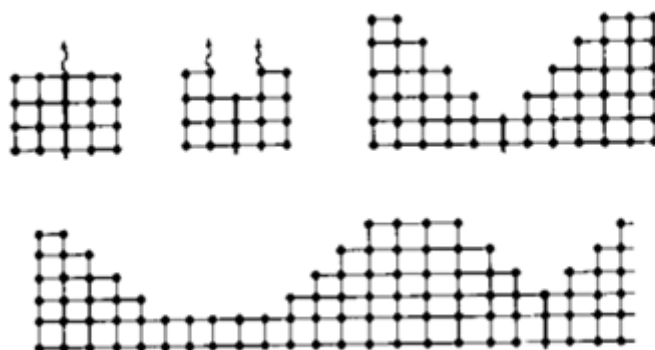


Рисунок 10 – Образование ямок травления на дислокациях (стрелками указаны уходящие атомы)

В последующие моменты удаление атомов (ионов) будет происходить со ступеньками, т. к. атомы на ступеньках связаны с решеткой слабее. В результате элементарные ступеньки будут перемещаться в тангенциальном направлении с некоторой скоростью  $V$ .

*Метод избирательного травления.*

Кристалл, содержащий дислокации, помещается в среду, которая удаляет (растворяет) атомы с поверхности. Скорости растворения атомов вблизи точки выхода дислокации на поверхность и окружающей матрицы могут различаться, чему способствуют следующие свойства дислокаций:

- искажение решетки кристалла и поля деформации дислокации;
- особенности геометрии плоскостей, связанных с винтовой дислокацией;
- повышенная концентрация примесных атомов на дислокации, изменение химического состава материала вблизи дислокации.

Внутри первой фигуры травления (рисунок 11) может возникнуть новый центр растворения и образоваться ступенька. Если на поверхность кристалла выходит

дислокация, то центры растворения будут образовываться преимущественно на дислокационной линии.

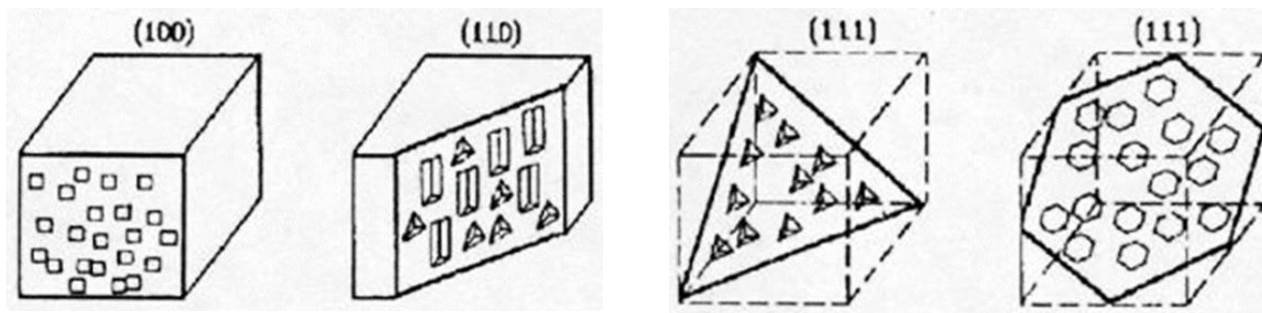


Рисунок 11 – Фигуры травления, образующиеся при различных скоростях травления в кристаллах с кубической элементарной ячейкой (германий, кремний, флюорит) для основных кристаллографических плоскостей (100), (110), (111)

Ямки травления – универсальный метод – принцип его состоит в том, что под воздействием специально подобранного травителя на полированную поверхность на некоторые участки выходят дислокации (Приложение Б, рисунки Б.7, Б.8). При удачном выборе травителя и режима травления на концах дислокации возникают четкие ямки травления, по форме которых можно судить о наклоне дислокации к поверхности кристалла.

Повторное травление с переполировкой и непрерывное травление в полирующих растворах позволяет оценить расположение дислокаций в объеме образца. Повторное травление без переполировки и непрерывное травление под нагрузкой позволяют судить о кинетике движения дислокаций. Когда дислокация покидает ямку травления, последняя перестает углубляться и, распространяясь вширь, делается плоскодонной. По размерам и форме ямок травления можно определить, когда дислокация пришла в эту точку и как долго в ней оставалась. Образование четких ямок при травлении плотноупакованных плоскостей обусловлено анизотропией скоростей растворения. В ядре дислокации выше свободная энергия и растворение идет быстрее, чем вдали от дислокаций. Ядро

дислокации – центр растворения. Ямки травления гораздо шире ядра дислокации. Поскольку скорость растворения зависит от ориентации кристалла, получаются ямки различной геометрической формы. Не известно, все ли ямки травления – это выходы дислокаций и все ли дислокации дают ямки. Центрами растравливания могут быть включения, скопления примесей и др. Малоугловые границы (стенки дислокаций) представляют собой цепочки из ямок (Приложение Б, рисунок Б.8).

Число ямок травления на единицу площади есть плотность дислокаций. Этот метод обладает множеством недостатков. Он кажется простым, но требует тщательной подготовки шлифов и подбора травителей. Для металлов чаще всего используют электролитическую полировку и травление; для полупроводников и диэлектриков – химическое. Сложность составляют методические тонкости, в частности, режимы травления. Лучше всего этот метод использовать для полупроводников и ионных кристаллов, где плотность дислокаций не так высока, как в металлах.

*Электронная микроскопия.* Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Электронные пучки, проходя через металлическую фольгу, дифрагируют на кристаллической решетке, отражаются от ее плоскостей по закону Вульфа-Брэггов. Чем больше интенсивность дифрагированных лучей, тем меньше интенсивность пучка на экране. Это все зависит от толщины фольги. Для стандартного ПЭВ при напряжении 100 кВ толщина фольги должна составлять от 100 до 200 нм. Изображение дислокаций получить не просто: если линия дислокации параллельна плоскости фольги, то ее не видно. Есть специальные приемы исследования фольги – наклон в колонне микроскопа. Приготовление качественной фольги имеет выход обычно менее 5 %. Получение фольги из полупроводников и диэлектриков практически невозможно или очень дорого. Только ионное травление позволяет получить тонкий объект, который может просветить электронный пучок.

Фольги получают надежно только из металлов и сплавов (Приложение Б, рисунок Б.6). Однако их дислокационная структура может быть существенно искажена при вырезании фольги. В среднем погрешность определения плотности

дислокаций по фольге составляет 20 %, поскольку плотность определяется по формуле:

$$\rho = \frac{2n}{Lh}, \quad (3)$$

где  $n$  – число дислокаций, пересекающих случайную секущую длиной  $L$ ,

$h$  – толщина фольги.

Дислокации видны в микроскопе как черные линии, дефекты упаковки и двойники – как система темных и светлых полос (Приложение Б, рисунок Б.1).

Атомные плоскости в ЭМ не разрешаются, поэтому используют эффект Муара – если один тонкий слой кристалла наложен на другой и их кристаллические решетки ориентированы параллельно, но имеют различные межплоскостные расстояния  $d_1$  и  $d_2$ , то при рассмотрении на просвет, из-за интерференции, получается характерный муаровый узор, дополнительно увеличивающий в  $\frac{d_1}{d_2 - d_1}$  раз изображение (Приложение Б, рисунок Б.6). Такой же эффект можно получить при одних значениях межплоскостных расстояний, при разориентировке плоскостей. Дислокации в полупроводниках и диэлектриках можно исследовать с помощью метода реплик, то есть снимать реплики с протравленной поверхности и рассматривать их в ПЭМ. Эти объекты тоже требуют большого мастерства от экспериментатора, поскольку получить дислокационную картину нужной контрастности очень сложно.

РЭМ может быть использован для исследования дислокаций в полупроводниках или диэлектриках, но эту методику в каждом случае надо особо разрабатывать.

*Рентгеновские методы.* Выбор метода зависит от качества, размеров и величины коэффициентов поглощения. Наилучшее разрешение дает узкий монохроматический пучок. Рентгеновская топография по методу Брэгга – Баррета (образец под малым углом скольжения) позволяет выделить не только блоки, но и отдельные дислокации, здесь исследуется поверхностный тонкий слой. Разрешение

дислокаций возможно лишь для очень хороших кристаллов, с плотностью дислокаций ниже чем  $10^5 \text{ см}^{-2}$ .

*Атомно-силовая микроскопия* – вид зондовой микроскопии, в основе которого лежит силовое взаимодействие атомов (строго говоря, обменное взаимодействие атомов зонда и исследуемого образца). Атомно-силовой микроскоп был изобретён в 1986 году Герхардом Биннигом, Калвином Куэйтом и Кристофером. С помощью атомно-силового микроскопа можно получать изображения, как физических объектов (поверхности твёрдых тел), так и биологических и химических объектов (вирусов и бактерий, атомов и молекул). Разрешение таких микроскопов достигает доли нанометров, что позволяет наблюдать атомы. С помощью атомно-силового микроскопа можно изучать взаимодействие двух объектов: измерять силы трения, упругости, адгезии, а также перемещать отдельные атомы, осажда́ть и удалять их с какой-либо поверхности.

*Оптическая микроскопия.* В полупрозрачных кристаллах дислокации можно декорировать. Примесные атомы притягиваются к дислокации. После термической обработки области вокруг дислокаций пересыщены примесью, которая выделяется в виде мельчайших частиц вдоль линии дислокации. Они делают видимыми дислокации, хотя диаметр ее ядра много меньше (вне пределов разрешения). Этот метод позволяет получать геометрию дислокационных сеток, форму линий дислокаций и другие особенности дислокационной структуры. При растворении кристалла зародыши растворения легче образуются в областях с повышенной энергией.

*Метод декорирования.* Известно, что дислокации способны притягивать атомы примесей и служит местами для предпочтительного зарождения частиц при распаде перемещенных твердых растворов. Атомы в ядре дислокации обладают высокой свободной энергией, поэтому в местах выхода дислокаций на поверхность возможно предпочтительное зарождение ямок травления. Этот эффект усиливается, когда дислокации декорированы, то есть когда в кристалл введены примесные атомы. В этом случае к различию в свободной энергии добавляется различие в

химическом составе. При декорировании наблюдают выделения инородных атомов вдоль линии дислокации.

Декорирование осуществляется следующим образом: в полость, сделанную внутри кристалла (например, NaCl), вводится палочка металлического натрия. Полость затем закрывается отколотой ранее по плоскости спайности частью того же кристалла так, чтобы обе части кристалла прилегали друг к другу возможно плотнее. Затем образец помещается в стальной контейнер и нагревается до 750 °С, пока не появятся отчетливо видимая зона окрашивания. После этого кристаллы быстро охлаждаются до комнатной температуры и становятся голубыми. Узоры декорирующих частиц натрия наблюдаются в ультрамикроскоп (свет от ртутной лампы). Процесс декорирования рассматривается как простая диффузия натрия вдоль дислокационных линий. К методу декорирования прибегают тогда, когда в обычных условиях дислокации в прозрачных кристаллах невидимы.

Декорирование поверхностей твердых тел можно классифицировать:

- 1) декорирование точечных дефектов и точек выхода дислокации;
- 2) декорирование одномерных нерегулярностей, например, ступеней скола и ступеней, образующихся при деформировании и испарении;
- 3) декорирование кристаллических поверхностей, которые могут обладать различными характерными особенностями расположения ионов, что определяет плотность, а при определенных условиях форму ямок травления.

Рассматривают картины декорирования чаще всего с помощью электронных микроскопов (Приложение Б, рисунок Б.4).

– *Поверхностные (двумерные)* дефекты – это ошибки в наложении слоев атомов, а также границы, отделяющие различные области идеальной, или близкой к идеальной, периодической структуры кристалла. Такие дефекты малы только в одном измерении и имеют в двух измерениях размеры, во много раз превышающие параметр решётки. К ним относятся границы зёрен, кристаллических двойников, блоков мозаики, дефекты упаковки, а также поверхность самого кристалла.

*Границы зерен* – самые главные поверхностные дефекты. Границами зерен и субзерен называют поверхности, по обе стороны от которой кристаллические решетки различаются пространственной ориентацией (рисунок 12). Эта поверхность является двумерным дефектом, имеющим макроскопические размеры в двух направлениях и атомные – в третьем. Слой атомов на границах зерен представляет собой область нарушенной решетки, они имеют ширину несколько атомных слоев и обеспечивают переход между соседними разориентированными участками. Обычно зерна в поликристалле не соответствуют по форме ограниченному кристаллу, чаще всего они ограничиваются поверхностями, имеющими случайную форму. Наиболее удачной для границ зерен считается жидкостная модель. Именно границы зерен начинают первыми плавиться при повышении температуры, на них возникают максимальные напряжения, микротрещины.



Рисунок 12 – Схема строения зерен и границы между ними

Границы зерен являются источниками дислокаций, они бывают *малоугловые* (если зерна разориентированы под малым углом до  $5^\circ$ ), и *большеугловые*. Зерна растут из разных центров, а субзерна – из одного зерна. Все границы субзерен или блоков – малоугловые. Границы блоков – это дислокационные стенки или сетки, вдоль которых возможны сегрегации атомов примесей, как и вдоль границ зерен.

Малоугловые границы состоят из серии краевых дислокаций. В этом случае межфазные напряжения объясняются упругими смещениями решетки (границы

наклона). Если две части кристалла повернуты на небольшой угол относительно оси, перпендикулярной границе зерна, такая граница называется границей кручения.

В общем случае границы зерен имеют пять *степеней свободы*: три взаимных пространственных ориентации и две ориентации плоскостей границы по отношению к решетке одного из зерен. Взаимную ориентацию решеток соседних зерен характеризуют общим кристаллографическим направлением  $\langle UVW \rangle$  и углом поворота  $\theta$  вокруг него, который приводит к полной параллельности решеток.

Изменение размеров и формы зерен осуществляется за счет движения границ зерен (рисунок 13).

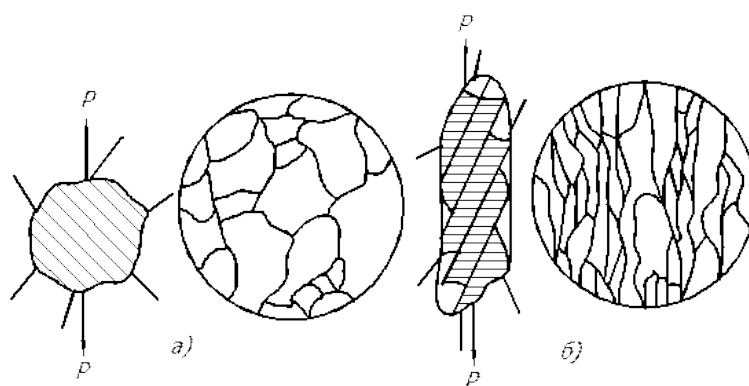


Рисунок 13 – Изменение формы зерна кристалла в результате скольжения: а) схема микроструктуры металла до деформации; б) схема микроструктуры металла после деформации

Признают три механизма движения границ зерен:

- Дислокации движутся путем чистого скольжения, оставаясь в той же плоскости. Это возможно, если часть дислокаций движется по направлению приложенного напряжения, а вторая – против.
- Дислокации движутся скольжением в разные стороны и граница зерен может расщепляться, но этот процесс требует высокой термической активации.
- Граница зерна движется как целое, с полным сохранением структуры.



Напряжение, необходимое для движения дислокации, зависит от сил связи между атомами – напряжения Пайерлса-Набарро (П-Н). Чаще всего решетка представляет собой твердый раствор и поэтому возможны два варианта увеличения сопротивления движению дислокаций. Первый – это если примеси располагаются вблизи дислокаций. Дислокация должна разорвать примесную атмосферу (разблокироваться) или она будет тащить за собой примесь. Все определяется силами межатомных связей. Во втором случае в решетке образуются сегрегации, которые мешают движению дислокаций. Напряжения П-Н очень чувствительны к расстоянию между отдельными атомами. Полная оценка напряжений П-Н трудоемка и надежных расчетов нет. Экспериментально на металлах эту величину определяют методом внутреннего трения.

Границы зерен приводят к существенному механическому упрочнению материала, особенно при мелкозернистой структуре. Однако они же и самый опасный участок структуры, поскольку по границам зерен всегда разрушение происходит хрупко. Наиболее перспективный способ нивелирования вредного действия границ – получение *ультрамелкого* зерна или *наноструктур*. Эта проблема технологически не решена. Размеры зерен существенно зависят от режимов термической обработки, механического воздействия и других внешних факторов. Нарушение теплового режима эксплуатации конструкционных материалов приводит к росту зерен. В крупнозернистых образцах структура границ ослабляется за счет увеличения концентрации дефектов. Особенно опасно это для полупроводниковых материалов, где упругие напряжения плохо релаксируют.

– *Объёмные (трёхмерные) дефекты* имеют в трех измерениях сравнительно большие размеры, несопоставимые с величинами атомных диаметров (микропустоты, включения другой фазы, поры, трещины). Такие дефекты обычно возникают при быстром росте кристаллов из раствора или расплава, содержащего большое количество примесей. Они могут также образовываться путём кооперирования дефектов меньшей размерности, например, дислокаций, или агрегации примесных атомов. Наиболее распространенным видом объёмных

дефектов являются нарушения сплошности материала, существующие в виде пор и трещин.

Нарушением сплошности называется дефект (полость) в кристалле, наименьший размер которого, превышает радиус действия межатомных сил сцепления. Фактически это означает, что размер превосходит два или три межатомных расстояния, и противоположные участки полости можно рассматривать в качестве свободных поверхностей.

По происхождению полости подразделяют на *структурные* и *технологические*. К *структурным* относят такие, которые возникают в результате эволюционного развития других дефектов, уже существующих в решетке – точечных или линейных. Указанное развитие дефектной структуры может происходить вследствие внешнего воздействия (например, механического, теплового) или же из-за внутренних возмущений решетки (полиморфные реакции, фазовые превращения).

*Технологическими* считаются несплошности, появление которых целиком обусловлено особенностями осуществления технологических операций, например, прессованием порошковых материалов, кристаллизацией.

В ненагруженном кристалле различают два типа нарушений сплошности – *трещины* и *поры*. Их можно классифицировать по следующим признакам.

1) По геометрическому признаку (рисунок 14), размеры поры во всех направлениях примерно одинаковы, то есть выполняется соотношение:  $r_1 \approx r_2$ . Размеры трещины существенно отличаются в разных направлениях,  $r_1 \gg r_2$ .

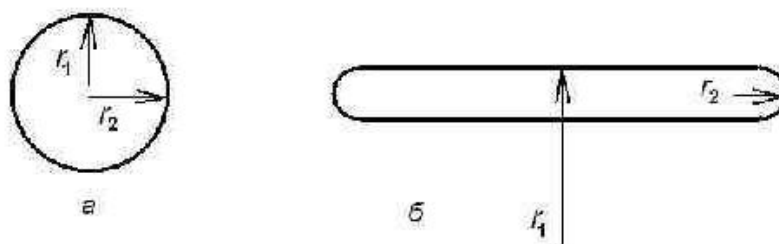


Рисунок 14 – Схематическое изображение геометрии поры (а) и трещины (б)

2) По энергетическому (силовому) признаку. Особенность трещин состоит в том, что они обладают собственным полем напряжений. Вокруг поры кристалл свободен от напряжений.

3) По эволюционному признаку обе разновидности можно рассматривать как результат эволюции точечных и линейных дефектов. Тогда пора есть трансформация ансамблей конденсированных вакансий, а трещина – последовательное преобразование дислокационных скоплений.

## 2 Лабораторная работа

### 2.1 Лабораторная работа. Исследование движения дислокаций методом избирательного травления

*Цель работы:* исследовать движение дислокаций и определить их динамические характеристики.

*Задание.* Выявить дислокации методом избирательного травления.

Метод избирательного травления дает возможность исследовать движение дислокации, а по размерам плоскодонных и остроконечных ямок определять динамические характеристики дислокаций. Для выявления дислокаций в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) образцы раскалывают по плоскости спайности (100) с помощью скальпеля или специального ножа (рисунок 15).

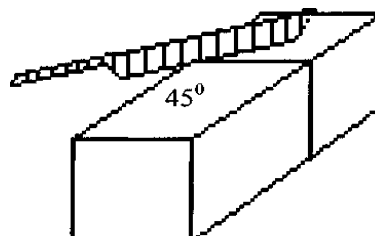


Рисунок 15 – Раскалывание монокристалла

Образцы должны быть размером  $(5 \times 10 \times 2)$  мм<sup>3</sup>: а) хлористый натрий (NaCl), вырезанный по плоскости (100); б) кремний – полированная поверхность монокристалла, вырезанного по плоскости (100) или (111). Контроль, за качеством поверхности, осуществляется на металлографическом микроскопе.

*Опыт 1.* Хлористый натрий (NaCl), плоскость (100).

Образцы травят в течении 4 – 5 мин, в насыщенном растворе окиси кадмия в смеси с гидролизным спиртом и денатуратом в отношении 2:1 (по объему). Затем

промывают в бутиловом спирте или уксусной кислоте (ледяной). Время травления от 1 до 2 мин. Промывают в бутиловом спирте, в течение 10 – 30 с.

*Опыт 2.* Хлористый натрий (NaCl), плоскость (100).

Для травления используют смесь: 75 % ледяной уксусной кислоты и 25 % концентрированной азотной кислоты.

Также применяют травители следующих составов:

– этиловый спирт с добавкой бромистого калия (KBr с концентрацией  $3,3 \cdot 10^{-3}$  молярных частей), время травления составляет 6 мин, время промывки – от 5 до 10 с;

– смесь из концентрированного раствора плавиковой кислоты, содержащего несколько капель этилового спирта; поверхность протирают ватным тампоном, смоченным травителем, в течение 10 – 20 с, затем промывают в проточной воде, в течение 2 – 3 мин.

Сформулировать выводы, сделанные в процессе выполнения работы. Отчет оформить в соответствии со стандартом, в электронной версии.

## **2.2 Вопросы для подготовки**

1. Перечислите типы структурных дефектов.
2. Поясните схему структуры «твердого раствора».
3. Что называют линейными дефектами, краевой и винтовой дислокациями?
4. Опишите влияние дислокаций на свойства твердого тела.
5. Каковы механизмы образования дислокаций?
6. Перечислите методы выявления и наблюдения дислокаций.
7. Укажите достоинства и недостатки метода «ямок травления».
8. Поясните суть анализа структуры монокристалла по форме и размерам ямок травления.
9. Как распределяются дислокации в плоскости?
10. В чем заключается определение плотности дислокаций?

## Список использованных источников

1. Асабина Е. А. Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов : электронное учеб. – метод. пособие / Е. А. Асабина. – Нижний Новгород, 2012. – 65 с.
2. Гуляев А. П. Металловедение : учебник для вузов, 6-е изд., перераб. и доп. / А. П. Гуляев. – М. : Metallurgia, 1986. – 544 с.
3. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия : учебник / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М. : КДУ, 2005. – 589 с.
4. Материаловедение : учебник для высших технических учебных заведений / Арзамасов Б. Н., Макаров В. И., Мухин Г. Г. [и др.]. – М. : МГТУ, 2008. – 648 с.
5. Нефедьев С. П. Материаловедение и технология конструкционных материалов / С. П. Нефедьев, Р. Р. Дёма, О. С. Молочкова. – Магнитогорск : Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. – 220 с. – ISBN 978-5-9967-0648-8.
6. Пат. 2501057 Российская Федерация, МПК 51 G03F 7/075 (2006.01), H01L 21/268 (2006.01), H01L 31/18 (2006.01). Способ обработки поверхности монокристаллического кремния ориентации (111) / К. Х. Ашиккалиева, О. Н. Каныгина; заявитель и патентообладатель Оренбургский гос. ун-т. – № 2012124189/28; заявл. 09.06.12; опубл. 10.12.13, Бюл. № 34. – 5 с.
7. Синельников Б. М. Физическая химия кристаллов с дефектами / Б. М. Синельников. – М. : Высшая школа, 2005. – 136 с. – ISBN: 5060047849.
8. Шаскольская М. П. Кристаллография : учеб. пособие для втузов. 2-е изд., перераб. и доп. / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1984. – 376 с.
9. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона, CD : (P) 2002 IDDK, (C) 2002. – Мультмедиа-издательство «Адепт».
10. Режим доступа: <http://www.eurostal.by/kristall-chernova.htm>
11. Режим доступа: <http://kurs.znate.ru/docs/index-109925.html?page=2>

## Приложение А (рекомендуемое)

### Поверхности и микроструктура металлических кристаллов

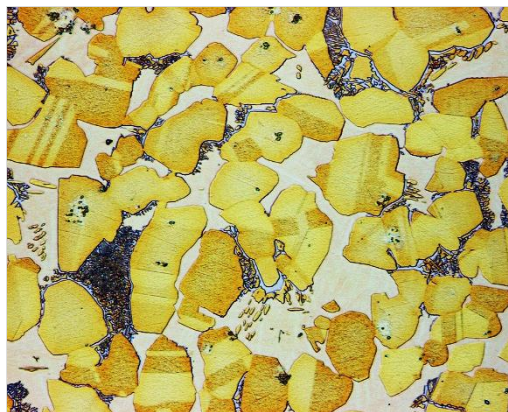


Рисунок А.1 – Микроструктура бронзы с различными формами кристаллитов

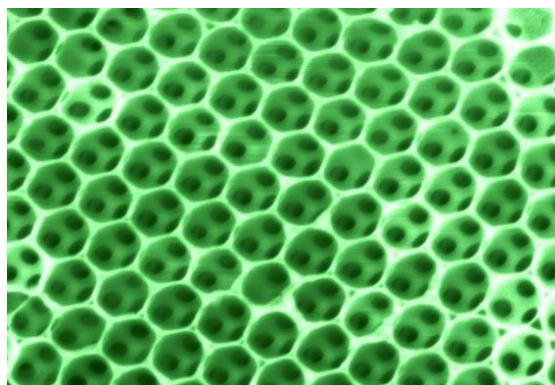
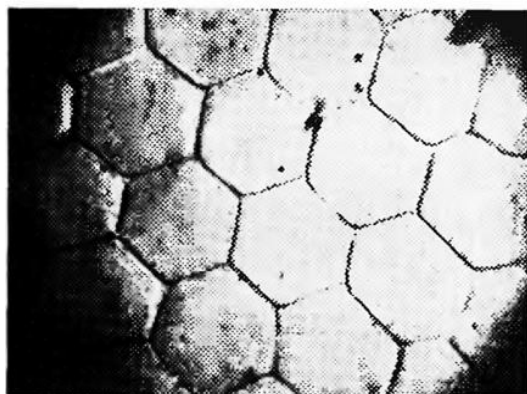
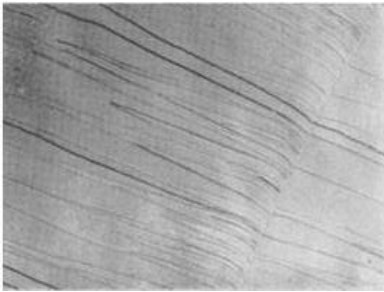


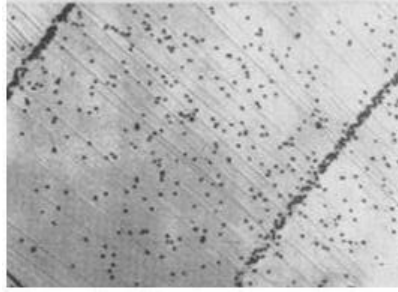
Рисунок А.2 – Поверхности металлических кристаллов: слева - ячеистая структура на поверхности кристалла цинка; справа - кристаллов алюминия

## Приложение Б (рекомендуемое)

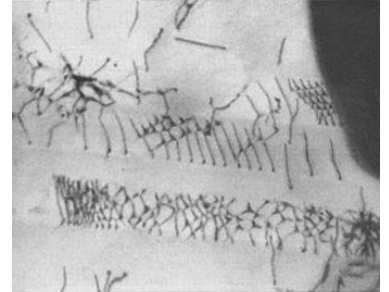
### Дислокации под микроскопом



а



б



в

Рисунок Б.1 – Наблюдение дислокаций: а) линии скольжения; б) ямки травления; в) изображение дислокаций (ПЭМ)

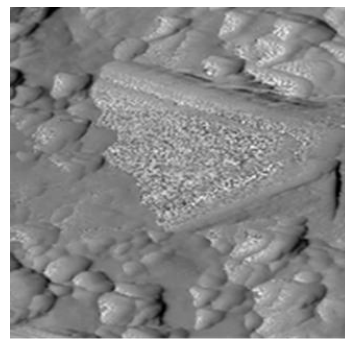
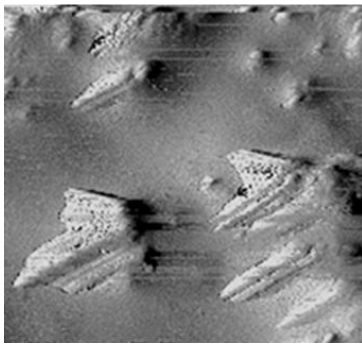


Рисунок Б.2 – Дислокационная структура (некоторые участки) на плоскости кремния (111), полученная лазерной обработкой (X 500)

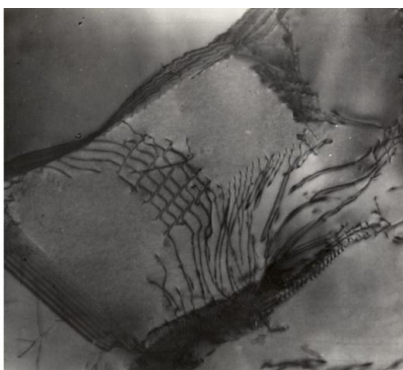


Рисунок Б.3 – Микроструктура металла (некоторые участки) с краевыми дислокациями (в электронном микроскопе)



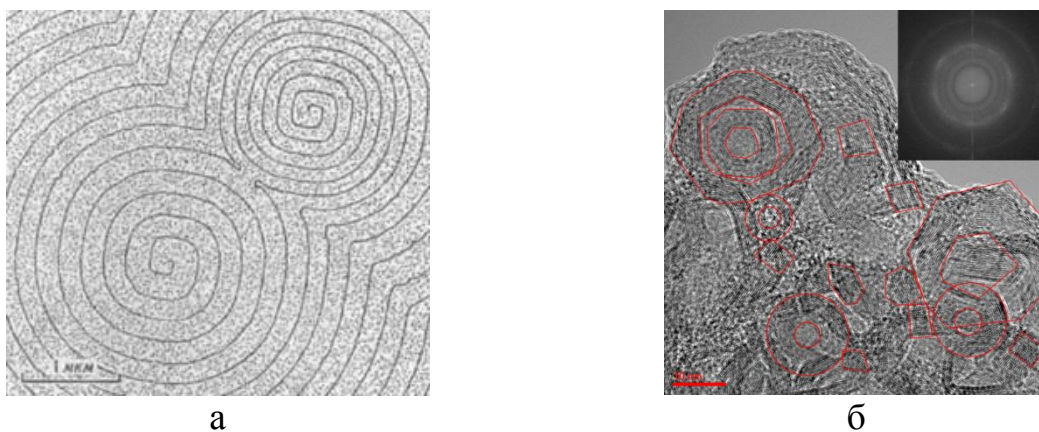


Рисунок Б.4 – Винтовые дислокации: а) на поверхности кристалла NaCl, подвергнутого термическому травлению (методом декорирования) при температуре 773<sup>0</sup>К; б) в политетрафторэтилене, при  $\gamma$ -облучении, при комнатной температуре, на воздухе до дозы 50 кГР

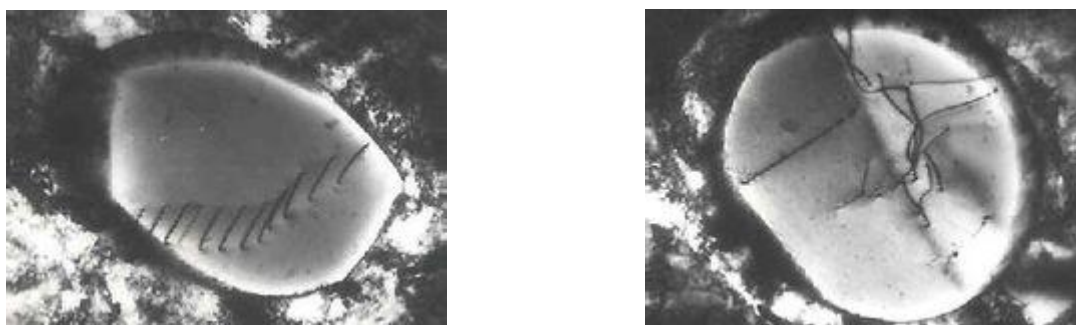


Рисунок Б.5 – Скольжение дислокаций (X 30000)

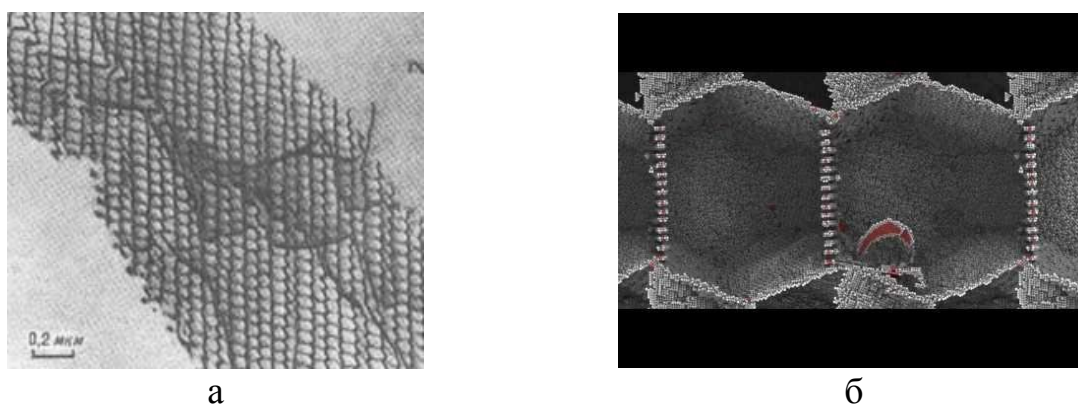
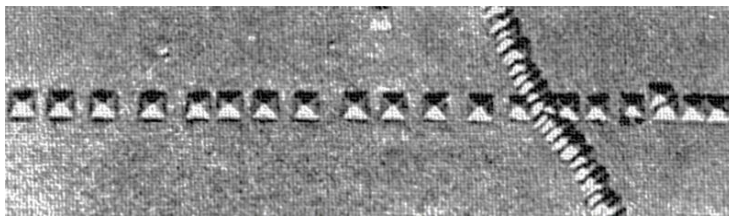
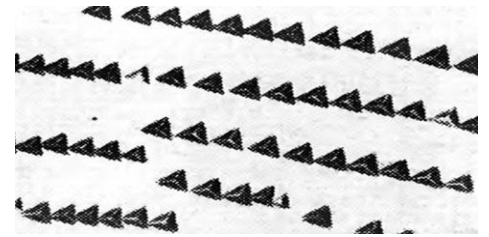


Рисунок Б.6 – а) изображение сетки дислокаций на границах зёрен в тонкой молибденовой фольге, деформированной при высокотемпературном нагреве (ПЭМ); б) гексагональные дислокационные сетки

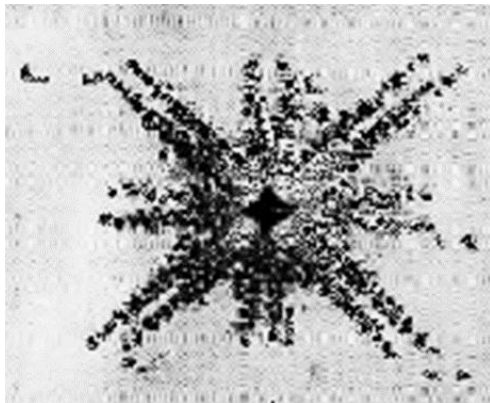


а

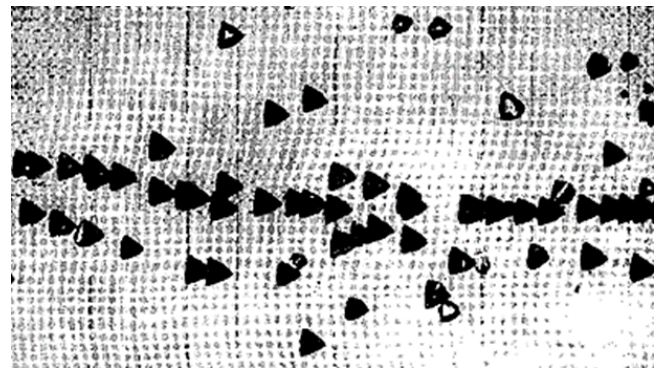


б

Рисунок Б.7 – Выход дислокаций (X 300): а) на плоскости (100); на плоскости (111)



а



б

Рисунок Б.8 – Ямки травления (X 200): а) звезда фигур травления на плоскости (001); б) ямки травления на малоугловой границе