

## Лабораторна робота №1.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСЛОКАЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ

#### Мета роботи:

1. Ознайомитися з типами дефектів в реальних кристалах.
2. Освоїти методику розробки свіжих сколів лужно-галоїдних (ЛГ) монокристалів.
3. Навчитися виявляти дислокації, малокутові дислокаційні межі, визначати густину дислокацій в кристалах і кут разорієнтації субграніц методом хімічного травлення.

#### Обладнання:

металографічний мікроскоп, реактиви для виявлення дислокацій методом травлення, монокристали LiF або NaCl, KCl.

#### Загальні відомості.

##### Типи дефектів.

Реальні кристали містять велику кількість дефектів в упорядкованому розташуванні атомів. За їх величиною (порівняно з розміром атома) дефекти поділяють на точкові, лінійні, плоскі (поверхневі) і об'ємні. Точкові дефекти (міжвузлові атоми, вакансії, атоми заміщення і впровадження) малі за своїми розмірами і не видимі навіть у найпотужнішому оптичному мікроскопі. Дислокації (лінійні дефекти) мають розмір, який порівнюють з розмірами атома в двох напрямках, але в третьому - можуть тягнутися крізь весь кристал. Прикладами плоских дефектів є межі зерен і поверхня кристала. У полікристалах при затвердінні утворюються зародки, орієнтовані в просторі випадково. Тому коли кристалізація закінчується, кристаліти зростаються випадковим чином з утворенням дефектів - меж зерен. На поверхні кристала (навіть самого ідеального) порушується його найважливіша властивість - трансляційна симетрія, рвуться міжатомні зв'язки, виникає поверхневий натяг. Розміри об'ємних дефектів великі в усіх трьох напрямках - це пори, включення, тріщини в кристалах.

##### Дислокації.

Основними типами дислокацій є крайові та гвинтові дислокації.

Розглянемо спочатку крайову дислокацію. Якщо одна із кристалографічних площин уривається в середині кристалу, то обірваний край цієї площини утворює крайову дислокацію (рис. 1-а). Лінія дислокації AD направлена перпендикулярно площині малюнка. Дислокація може йти досить глибоко у кристалі – на десятки, а то й сотні атомних шарів. Гвинтову дислокацію можна наочно уявити собі, якщо розрізати кристалічну ґратку по півплощині і зсунути зовнішні края ґратки на відстань, що дорівнює відстані між атомними площинами. У випадку гвинтової дислокації жодна атомна площина не закінчується всередині кристалу. Самі атомні площини практично паралельні і з'єднуються між собою таким чином, що фактично кристал складається із єдиної атомної площини, закрученої гвинтом. На кожному обороті площа піднімається на одну міжплощинну відстань. Лінія гвинтової дислокації проходить через вісь гвинта (рис.1-б).

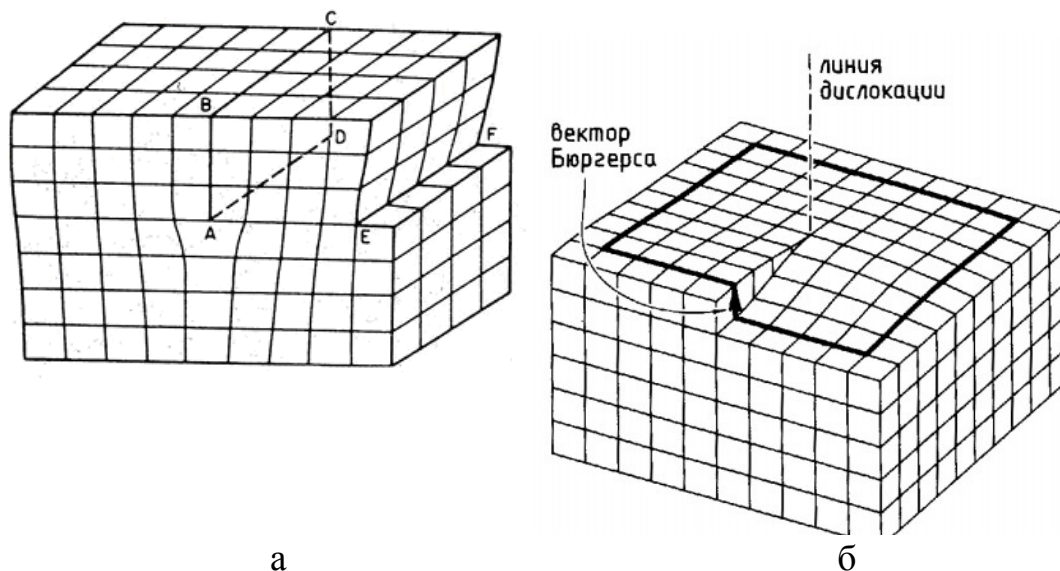


Рис. 1. Дислокації. а) крайова, б) гвинтова.

Основною характеристикою дислокації є її вектор Бюргерса. Вектор Бюргерса дислокації визначається наступним чином. У досконалому кристалі проводиться замкнутий контур шляхом послідовного обходу від атома до атома (рис. 2-а). У кристалі, що містить дислокацію, проводиться контур, який проходить через таку ж кількість атомів і охоплює дислокацію (рис. 2-б). Він буде розімкненим. При обході по замкнутому контуру вектор пружного зміщення набуває кінцеве прирощення  $b$ , яке дорівнює відстані від  $A'$  до  $A$ . Це і є вектор Бюргерса.

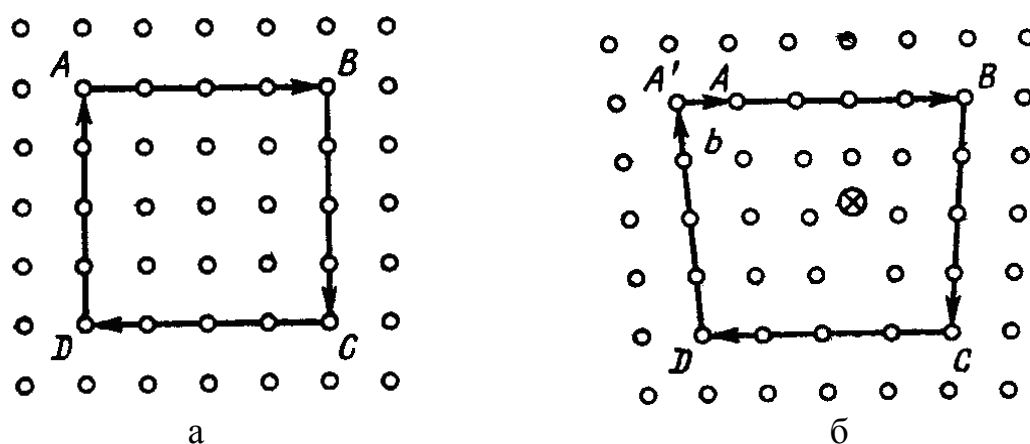


Рис. 2. Контур Бюргера: а) ідеальний кристал, б) кристал із крайовою дислокацією.

У крайовій дислокації вектор Бюргерса перпендикулярний до лінії дислокації, а у гвинтової дислокації – паралельний.

Основні особливості дислокацій такі: а) дислокація - це дефект, який має певну довжину в кристалі, б) це рухливий дефект, він може змінювати своє положення в кристалі, коли кристал зовні навантажується; в) дислокацію можна ввести в кристал деформуванням його; г) дислокації можуть утворювати скупчення в площині ковзання та поєднуватися в стінки, що створюють субграніці.

Малокутова межа.

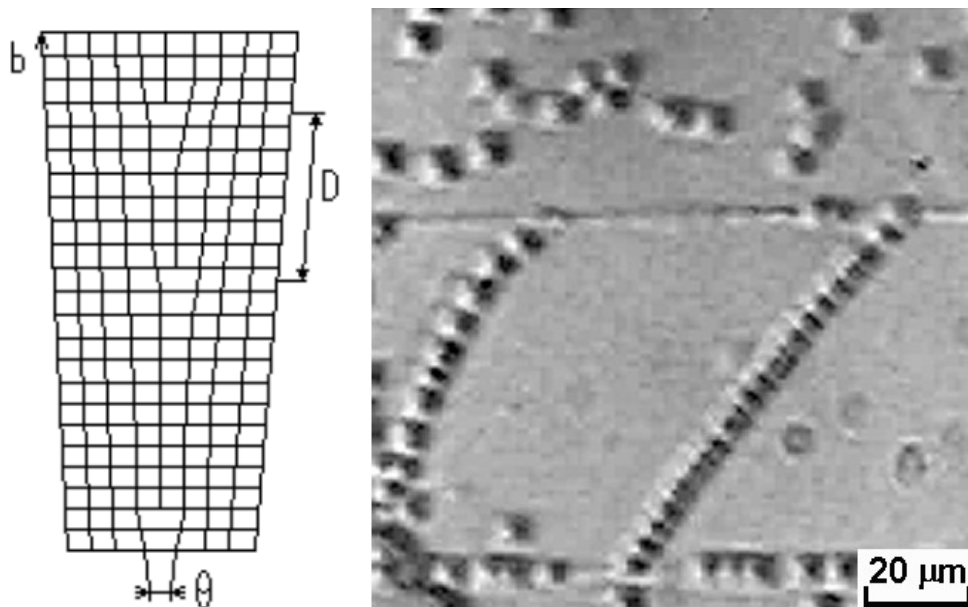


Рис.3. Малокутова дислокаційна межа (схема, фотографія: монокристал NaCl: час відпалу 2 г,  $T = 650^{\circ}\text{C}$ ).

Метод хімічного травлення успішно використовується для виявлення виходів дислокацій на площину спайності кристалів. Для цього підбирають розчини, які повільно й рівномірно стравлюють бездислокаційні ділянки кристалу і утворюють ямки травлення на виходах дислокацій. Дільнички поверхні кристалу, що містять виходи дислокацій, розтравлюються швидше, ніж дільниці, які не мають виходу дислокацій, тому, що дислокації являють собою області кристалу, де кристалічна ґратка значно викривлена. Робота, яку треба виконати на відрив атома від кристала в ядрі дислокацій, нижче ніж на бездефектній ділянці поверхні. В зв'язку з цим швидкість травлення кристалу на таких дільницях поверхні більша. Це й призводить до утворення ямки травлення в місці виходу дислокації на поверхню.

Ямки травлення на виходах дислокацій, як правило, мають правильну огранку. Ця огранка обумовлена симетрією грані кристалу, яка травиться (рис. 4).

Ямки травлення можуть виникати не тільки на виходах дислокацій, а й на інших неоднорідностях кристалу, наприклад, на макроскопічних утвореннях із домішкових атомів. Тому, підбираючи розчин для травлення, проводять декілька контрольних дослідів, за допомогою яких переконуються в тому, що в процесі травлення виявляються саме дислокації, а не інші дефекти кристалу.

Ці досліді проводять таким чином:

а) вивчають протравлену поверхню однієї й тієї ж ділянки кристалу при багаторазовому травленні. Якщо ямки травлення виникають на дислокаціях, то більшість із них при повторному травленні зберігають свої місця, тому що дислокації, як лінійні дефекти, тягнуться вглибину кристалу на досить великі відстані (порядку 0,1 мм і більше) від поверхні;

б) протравлюють дві дзеркальні поверхні розколу кристала. Картини травлення на цих двох поверхнях повинні дзеркально співпадати. Це є наслідком того, що дислокації - лінійні дефекти. Якщо вони перетинають поверхню розколу, то їх сліди лишаються як в одній, так і в другій частинах розколотого кристалу (рис. 5). На поверхнях розколу формуються дзеркально відображені ансамблі фігур травлення;

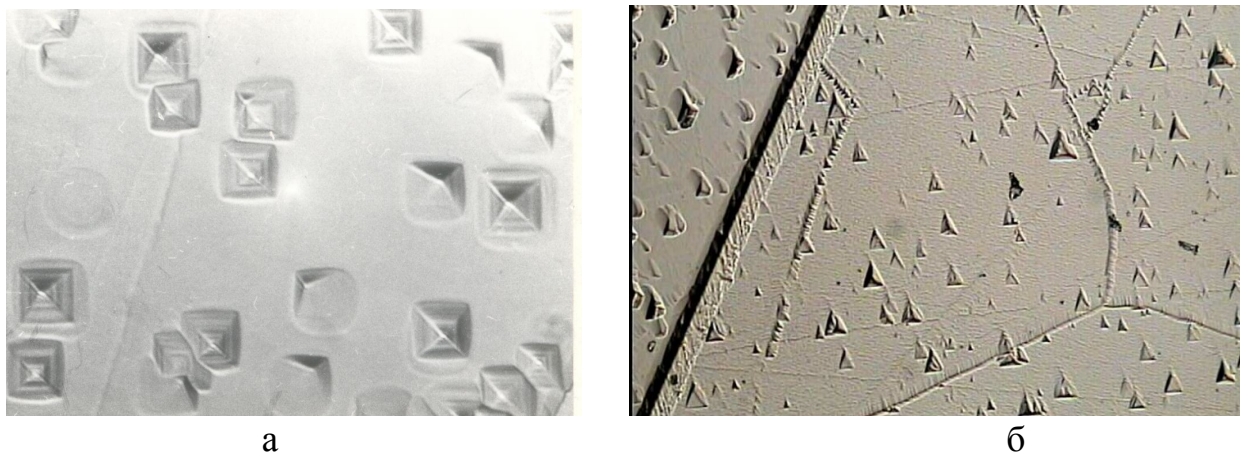


Рис.4. Ямки травлення поверхні кристалу. а) NaCl поверхня (100), б) флюорит поверхня (111).

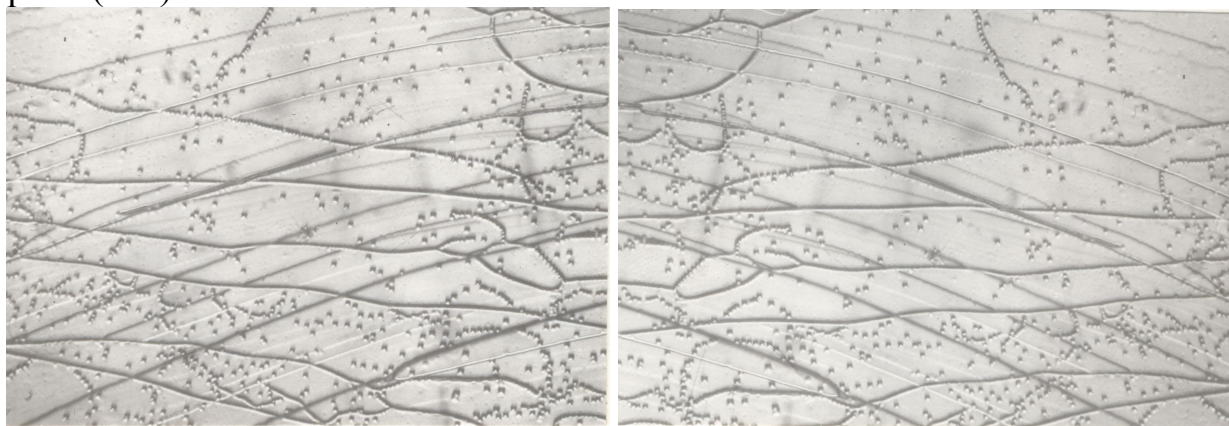


Рис.5. Картини травлення на дзеркальних поверхнях розколу кристала.

в) кристал протравлюють кілька разів, а в перервах між процедурами травлення легко деформують. У результаті цього дислокації зміщуються і після повторного травлення з'являються нові ямки, що відображають нові позиції дислокації (рис.6-7). Старі ямки розростаються тільки в ширину, тому що дислокація, яка обумовлювала більшу швидкість травлення, це місце покинула. Схема зміщення і зміни форми ямки травлення при триразовому травленні і подвійному навантаженні наведена на рис.6.

г) кристал протравлюють у вихідному стані, а потім його поверхню дряпають. Якщо тепер повторно протравити кристал, то біля дряпини повинна з'явитись велика кількість нових ямок, тому що деформація, яка виникла при дряпанні, вводить в кристал нові дислокації ;

д) у протравлених кристалах повинні спостерігатися ряди ямок, що відповідають дислокаційним стінкам, та утворюють субграніці. У деформованих кристалах спостерігаються ряди ямок травлення, які розташовані вздовж слідів площин ковзання на поверхні кристалу.

Метод травлення успішно використовують для виявлення дислокацій на площинах спайності іонних кристалів, наприклад на площині (001) монокристалів NaCl, KBr, LiF. Легко виявляються дислокації на площинах спайності металевих кристалів. Наприклад, на базисної площини (0001) цинку, на площинах (111) вісмуту і сурми. Виявлення дислокацій в металах, що не мають площин спайності (Au, Al, Cu тощо), являє собою надто складну задачу. В цих кристалах вдається виявити дислокації, якщо приготовлені шліфи, що співпадають з площинами малих індексів, наприклад (111) і (001) в міді.

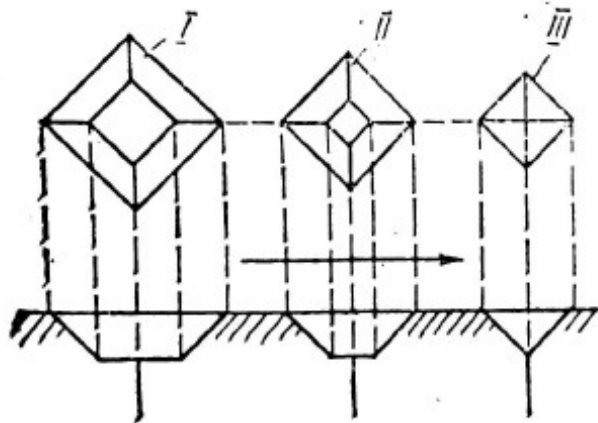


Рис.6. Схема зміни форми та розміру ямки травлення при зміщенні дислокації.

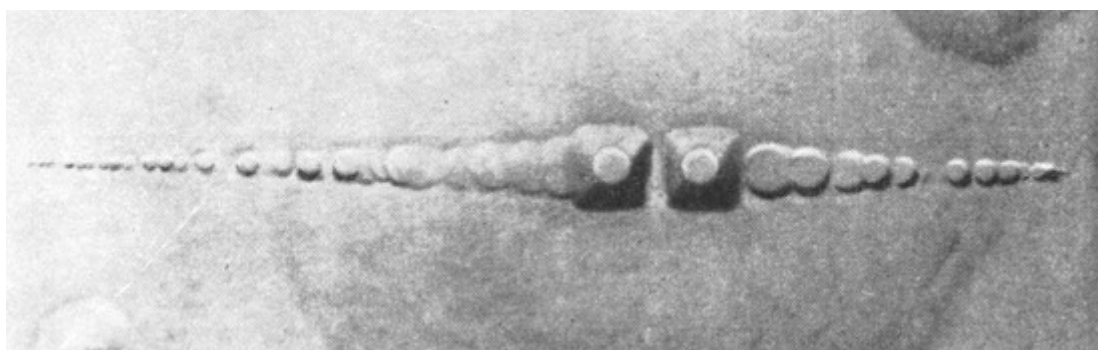


Рис. 7. Фотографія зміни форми та розміру ямки травлення при зміщенні дислокації.

#### Визначення густини дислокацій.

Для визначення густини дислокації (кількості ямок травлення на одиниці площі поверхні зразка) необхідно підрахувати кількість ямок травлення на деякій заданій (відомій) площі поверхні кристалу.

При підрахунках ямок травлення всередині квадрата або прямокутника ті з них, які цілком знаходяться в межах квадрата або прямокутника, повинні враховуватися повністю (коефіцієнт урахування дорівнює 1), ті ямки, які перетинаються зовнішніми лініями контуру, враховується в половинній кількості (коефіцієнт урахування дорівнює 0,5), а ямки, на котрі потрапили вершини контуру, враховуються в кількості  $\frac{1}{4}$  (коефіцієнт урахування 0,25). Таким чином, отримуємо формулу:

$$n = z + 0,5w + 0,25u \quad (1)$$

где  $n$  – повна кількість ямок травлення;  
 $z$  - кількість ямок травлення в межах квадратного або прямокутного контура;  
 $w$  - кількість ямок травлення, які перетинаються лініями контура;  
 $u$  – кількість кутових ямок.

Площа контура, в якому підраховуються ямки, дорівнює  $S$ . Кількість ямок травлення на одиницю площі (густина дислокацій  $\rho$ ) дорівнює  $\rho = \frac{n}{S}$

Для отримання надійної середньої величини, яка б характеризувала всю досліджувану поверхню в цілому, необхідно декілька разів провести підрахунок кількості ямок на різних ділянках поверхні. У більшості випадків достатньо підрахувати на 5-10 ділянках.

## Статистичні методи обробки даних.

Фонова густина дислокацій являє собою статистично середню величину. Нехай дійсне середнє значення густини дислокацій дорівнює " $a$ ". Густина дислокацій в розглянутих ділянках може мати значення, що змінюється в більш-менш широких межах. Після вимірювання кількості ямок на  $n$  ділянках отримаємо  $n$  різних результатів  $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$ .

$\bar{a}$  - середнє значення густини дислокацій.

$$\bar{a} = \frac{1}{n}(a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i \quad (2)$$

$(\bar{a} - a_1 = \Delta a_1)$ ,  $(\bar{a} - a_2 = \Delta a_2)$  и т.п. – абсолютні похибки окремих вимірювань.

$$\Delta \bar{a} = \frac{\Delta a_1 + \Delta a_2 + \dots + \Delta a_n}{n} \quad (3)$$

$\Delta \bar{a}$  - середня абсолютна похибка вимірювань.

$r = \frac{\Delta \bar{a}}{\bar{a}}$  - середня відносна похибка вимірювань.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n |\bar{a} - a_i|}{n} \quad (4)$$

Коли кількість вимірювань невелика, для підрахунку  $r$  краще взяти формулу:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n |\bar{a} - a_i|}{\sqrt{n(n-1)}} \quad (5)$$

Випадкову похибку вимірювань  $\sigma$  можна оцінити як середнє квадратичне відхилення:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(\bar{a} - a_1)^2 + (\bar{a} - a_2)^2 + \dots + (\bar{a} - a_n)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{a} - a_i)^2}{n-1}} \quad (6)$$

$\delta = \sigma / \bar{a} \cdot 100\%$  - відносне значення середньої квадратичної похибки.

$\delta$  - коефіцієнт варіації.

Якщо дислокації розподілені більш-менш рівномірно по поверхні кристалу, то коефіцієнт варіації менший, ніж при нерівномірному розподілі дислокацій.

$$p(\bar{a} - \Delta \bar{a} < a < \bar{a} + \Delta \bar{a}) = \alpha \quad (7)$$

У пропонованій роботі використовується метод вибіркового травлення для спостереження місць виходу дислокацій на поверхню кристалів. За виявленими ямками травлення вдається спостерігати розподіл дислокацій в кристалі, їх густину і рух при деформації кристала.

## **Порядок виконання роботи.**

1. Перш за все слід освоїти роботу з металографічним мікроскопом МІМ-8, користуючись інструкцією до приладу або консультацією викладача. Необхідно забезпечити фокусування оптичної системи мікроскопа на аналізований об'єкт.

2. Потім необхідно освоїти спосіб приготування свіжих сколів ЛГ монокристалів та методику їх травлення.

Скол бажано проводити гострим лезом бритви або ланцетом. Слід робити скол, натискаючи на ребро кристалу лезом бритви приблизно під кутом  $45^\circ$ , намагаючись



при розколюванні не зачепити свіжу поверхню. Свіжим сколом кристалу не можна доторкатися ні поверхні столу, ні будь-яких інших предметів. Тому зразок відразу ж кладуть на горизонтальну поверхню свіжим сколом вгору. Захоплюють пінцетом за краї і протравлюють, не випускаючи зразок з пінцета. Під час травлення кінчик пінцета із зразком в об'ємі рідини переміщують для поліпшення умов травлення. Час обробки в травнику визначається експериментально на модельному кристалі (таблиця 1). Після травлення кристалик обережно промокується фільтрувальним папером і сушиться на фільтрі 2-3 хвилини. Не слід терти кристал фільтрувальним папером або сильно натискати на нього. Слід тільки обережно прибрати надлишки рідини. Потім зразок переноситься на предметний столик мікроскопа.

Із зразками кристалів слід поводитися обережно, не можна ударяти і сильно натискати на них, тому що при цьому може виникнути зайве число дислокацій, які ускладнюють роботу з кристалом.

Таблиця 1.

Кристал	Розчин	Час травлення
LiF	Розчин хлорного заліза $\text{FeCl}_3$ у воді	30 секунд
NaCl	Льодова оцтова кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) насичена іонами цинку	5-10 секунд
KCl	Метиловий спирт	5-10 секунд

Після налаштування мікроскопа приступають до спостережень. При вдалому приготуванні поверхні зразка з ним і проводиться основна робота з оцінки густини дислокації, кута разорієтації малокутової межі, фотографування дзеркальних зображень.

3. Провести підрахунок густини дислокацій. Виконати статистичну обробку результатів. Дані статистичної обробки подати у вигляді таблиці 2.

Таблиця 2.

Кристал	S	$\bar{\rho}$	$\Delta\bar{\rho}$	$\alpha = \frac{\Delta\bar{\rho}}{\bar{\rho}}$

4. Розрахувати кут разорієтації малокутової межі. Дислокації вважати крайовими. Для малокутової межі справедлива формула Ріда:

$$\theta = \frac{b}{D}$$

де D – відстані між дислокаціями у субграниці (рис. 3); b – вектор Бюргерса крайової дислокації (для NaCl  $b = 3,9 \cdot 10^{-10}$  м, для LiF  $b = 2,83 \cdot 10^{-10}$  м).

5. Розколоти кристал (за вказівкою викладача) на дві рівні за товщиною частини. Протравити співпадаючі поверхні розколу. При розгляді в мікроскоп знайти симетричні ділянки та співставити картини травлення на них. Сфотографувати ці ділянки.

### Звіт

Звіт про виконану роботу повинен вміщувати:

1. Результати підрахунку густини дислокацій для різних кристалів. Ці результати слід надати в вигляді таблиці 2.

2. Значення кута разорієтації малокутової межі.

### 3. Фотографії характерних дислокаційних структур.

#### **Контрольні питання.**

1. Класифікація дефектів в кристалах.
2. Що таке дислокація? Чим відрізняється гвинтова дислокація від крайової?
3. Контур і вектор Бюргерса.
4. Чому на поверхні кристалу можуть утворюватися ямки травлення? Що означає наявність ямок травлення у кристалі?
5. Чим обумовлена геометрична форма ямок травлення?

#### **Література**

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Наука, 1978, с.691-716.
2. Рид Дж. Дислокации в кристаллах. М.: Металлургия, 1958.
3. Фридель Дж. Дислокации. М.: Мир, 1967.
4. Никотин О.П. Исследование дислокаций в ЩГК методом “ямок травления”. - Метод, указания/Л Т И им. Ленсовета.-Л., 1987.