

## О РАЗНОВИДНОСТЯХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ И МЕТОДИКЕ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

**Хайрулина Л.А.**

*Башкирский государственный университет (450077, Уфа, ул. З. Валиди, 32), e-mail:*

[artthemix@mail.ru](mailto:artthemix@mail.ru)

**Гизтдинова З.Д.**

*Институт геологии УФИЦ РАН (450077, Уфа, ул. К. Маркса, 3/4), e-mail:*

[zulyabur19@gmail.com](mailto:zulyabur19@gmail.com)

Применение рентгеновских методов изучения кристаллических веществ позволили выявить явления несовершенства кристаллических тел. Эти несовершенства были названы дефектами. Травление как избирательное растворение поверхности кристаллов с целью выявления симметрии, а иногда и химического состава этой поверхности впервые было использовано в 1816 г. 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. На сегодняшний день, дефекты в кристаллических телах принято подразделять на 4 класса. В первом классе рассматриваются электронные дефекты, связанные с взаимодействием фотонов. Такие дефекты наиболее распространены и наблюдаются в виде временных изменений состояния ионизации. Ко второму классу относят дефекты структуры, возникающие в соответствии с законами термодинамики (стремление системы уменьшить свободную энергию) и встречающиеся во всех кристаллах. Следующий класс дефектов связан с примесными ионами. Последний класс дефектов отличается от остальных тем, что имеет размерность и связан с дислокациями, возникающими в результате роста кристаллических тел. В статье рассматриваются методика изучения дефектов кристаллических тел путем травления. Приводится классификация дефектов в кристаллических телах. Причины их возникновения, распространенность и взаимосвязь с физико-химическими свойствами кристаллов.

**Ключевые слова.** Кристаллы, минералы, дефекты, морфологическая кристаллография, порядок-беспорядок, пластические деформации в минералах.

## ABOUT VARIETIES OF DEFECTS IN CRYSTALS AND THE METHOD OF THEIR STUDY

**Khayrulina L.A.**

*Bashkir State University (450077, Ufa, Z. Validi St., 32), e-mail: [artthemix@mail.ru](mailto:artthemix@mail.ru)*

**Giztdinova Z.D.**

*Institute of Geology, UFIC RAS (450077, Ufa, K. Marx St., 3/4), e-mail: [zulyabur19@gmail.com](mailto:zulyabur19@gmail.com)*

The use of x-ray methods for studying crystalline substances revealed the imperfection of crystalline bodies. These imperfections were called defects. Etching as selective dissolution of the surface of crystals in order to reveal the symmetry and sometimes chemical composition of this surface was first used in 1816. Subsequently, this method began to be widely used by physicists and mineralogists as a tool that allowed solving controversial issues in the symmetry of crystals. After the discovery of x-rays, he retreated into the background until in the middle of the last century, the relationship between the distribution of etching pits over the surface and the defective structure of the crystals was shown. Today, it is customary to subdivide defects in crystalline bodies into 4 classes. In the first class, electronic defects associated with the interaction of photons are considered. Such defects are most common and are observed in the form of temporary changes in the state of ionization. The second class includes structural defects that arise in accordance with the laws of thermodynamics (the desire of the system to reduce free energy) and are found in all crystals. The next class of defects is associated with impurity ions. The last class of defects differs from the rest in that it has a dimension and is associated with dislocations resulting from the growth of crystalline bodies. The article discusses the method of studying the defects of crystalline bodies by etching. The classification of defects in crystalline bodies is given. The causes of their occurrence, prevalence and relationship with the physicochemical properties of crystals.

**The Key words:** Crystals, minerals, defects, morphological crystallography, order-disorder, plastic deformations in minerals.

Современные представления о природе кристаллов были заложены еще в 17 веке трудами Х. Гюйгенса (1629–1695) и Р. Гука (1635–1703). Их выводы подтвердились экспериментальными исследованиями Лауэ, основанных на дифракции рентгеновских лучей. В то же время, применение рентгеновских методов изучения кристаллических веществ позволили выявить

явления несовершенства кристаллических тел. несовершенства кристаллических тел были названы дефектами, информация об их причинах, степени распространенности и влиянии на физико-химические свойства постепенно накапливалась в работах многих ученых [3, 5, 9].

Для выявления дислокационной природы кристаллов в настоящее время известен способ деформирования кристалла путем приложения к нему внешних механических напряжений и обработку в химическом травителе, избирательно действующем на дефекты [1]. Этот способ позволяет изучить кинетические закономерности возникновения, размножения и движения дислокаций. Впервые избирательное травление поверхности кристаллов с целью выявления симметрии, а иногда и химического состава этой поверхности, предположительно, было использовано Даниэлем в 1816 г [6]. 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.

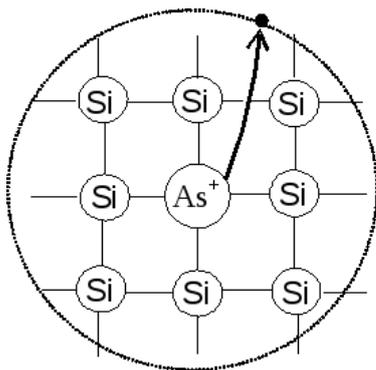
С 1953 г. травление стало методом изучения совершенства структуры. В основе такого подхода лежит связь между ямками травления и выходами на эту поверхность дефектов – винтовых и краевых дислокаций, точечных дефектов, границ зерен в моно- и поликристаллах. Поскольку в области дефектов ионы, атомы или молекулы обладают повышенной химической активностью, то в этих местах в первую очередь и начинается растворение на поверхности кристалла [7].

Недостатком травления является то, что при пластической деформации кристаллов до и во время травления искажается исходная картина распределения дефектов, которую требуется выявить и проанализировать. Данный способ имеет низкую чувствительность к дефектам недислокационного типа, наиболее характерным для кремниевых монокристаллов и в структурах, используемых в современной микроэлектронике [1]. Наиболее близким к предлагаемому является способ выявления структурных дефектов в кремнии, включающий высокотемпературный (до 1100-1200 К) отжиг кристаллов перед травлением, охлаждение и обработку в избирательном химическом травителе [2]. Высокотемпературный отжиг перед травлением повышает чувствительность способа выявления дефектов (дислокаций) за счет освобождения их от примесных атмосфер.

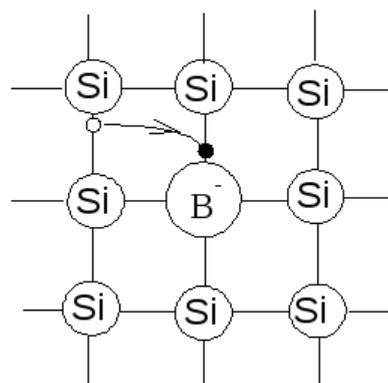
Важно отметить, что иные способы выявления дефектов в кристаллах, такие как отжиг при высоких температурах также обладают некоторыми недостатками. Вместе с растворением примесных атмосфер может происходить и распад или трансформация самих выявленных дефектов, менее стабильных, чем дислокации, например, мелких ростовых кластеров. Поэтому



Следующий класс дефектов связан с примесными ионами. В кристаллических телах такого типа возникают электронная или дырочная примесная проводимость в результате электронного взаимодействия ионов с разной валентностью. Результатом данного взаимодействия становится – возникновение избытка или недостатка электронного заряда в окрестностях примесного иона. В качестве примера рассмотрим ситуацию с участием иона Si. Взаимодействие Si с трехвалентным ионом В приведет к недостатку электрона (положительной дырки), а взаимодействие с пятивалентным As (элемент донор) привнесет в структуру кристалла свободный электрон (рис. 2 и 3).



**Рис. 2. Механизм создания дополнительных энергетических уровней ионом донором (As) [5]**



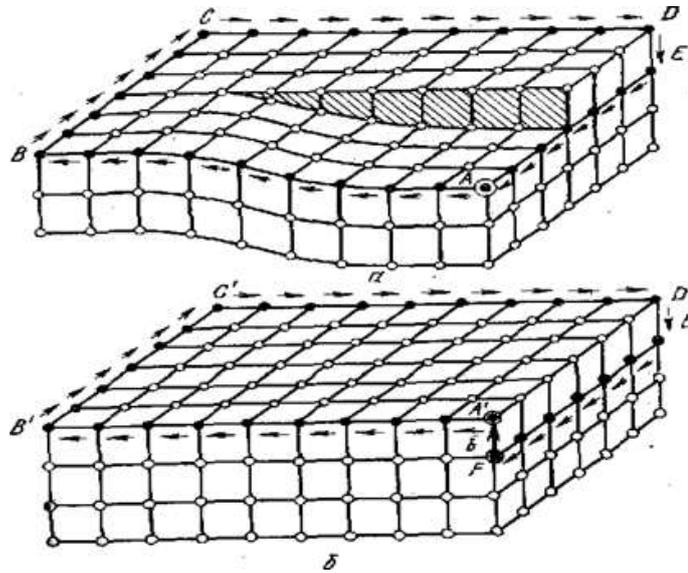
**Рис. 3. Механизм появления дырочной структуры в кристалле [5]**

Последний класс дефектов отличается от остальных тем, что имеет размерность и связан с дислокациями, возникающими в результате роста кристаллических тел. Среди них выделяют дислокации: расщепления, связывания, дислокации, наблюдаемые на границах зерен и мозаичных блоков. Данный тип несовершенств в кристаллических телах можно описать вектором Бюргера, указывающим на природу и величину структурного дефекта (рис. 4). Данный вектор описывает расстояние, необходимое для замыкания кривой вокруг линии дислокации в кристалле. Воздействие направленного давления на кристаллические тела увеличивает число дислокаций данного типа [9].

В кристаллах алмаза, претерпевших после своего образования пластическую деформацию, появляются дислокационные и другие дефекты, приуроченные к плоскостям скольжения. Эти дефекты ответственны за эпигенетическое окрашивание алмазов в розовато-лиловый и дымчатый тона.

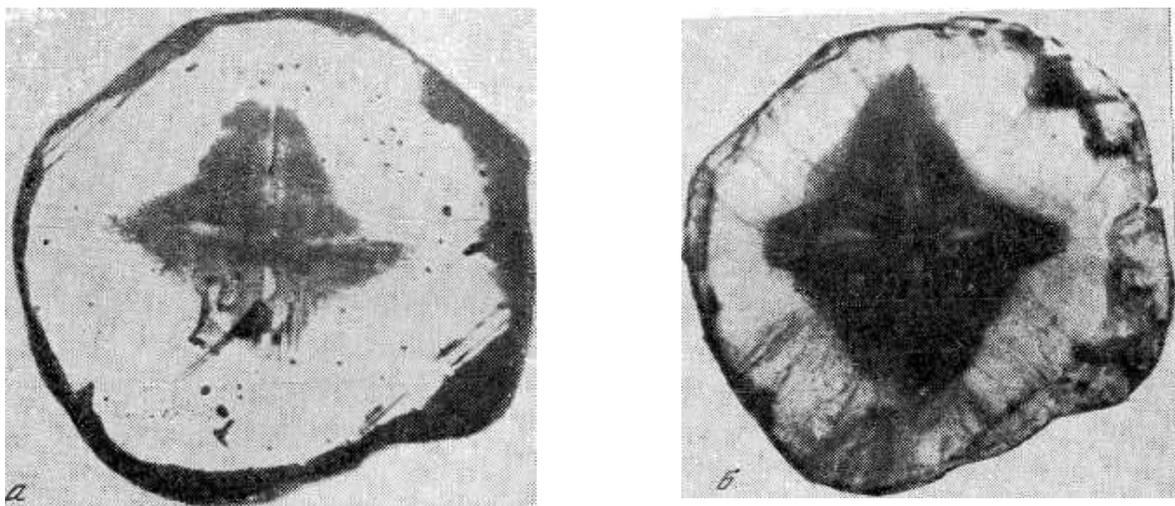
В 1963-1966 гг. были описаны крестообразные зоны в центральных частях алмазов, в пределах которых находится большое количество включений микроскопического размера. Исходя из взаимоотношения включений с дислокациями роста, ученые пришли к выводу,

что они выделились уже в твердой фазе, то есть являются эпигенетическими включениями – преципитатами (рис. 5).



**Рис. 4. Контур Бюргера вокруг винтовой дислокации (а) и эквивалентный контур в совершенном кристалле (б)**

Из данного примера видно, что эпигенетические явления создают определенные дефекты в кристаллах алмаза и в некоторых случаях влияют на изменение их первичного внутреннего строения и свойств.



**Рис. 5. Эпигенетические субмикроскопические включения (преципитаты), образовавшиеся в центре кристалла в результате фазового распада [2].  
а – вид шлифа под микроскопом, б – рентгенодифракционная топограмма шлифа**

Физико-химические свойства кристаллических тел тесно связаны с дефектами кристаллов. Присутствие тех или иных химических элементов в качестве примесей, их валентность и прочие атомные характеристики существенно способствуют формированию дефектов в кристаллах. Также на образование структурных несовершенств оказывает влияние температура и давление. В некоторых случаях дефекты в материалах генерируются специально, поскольку разно ориентированные в пространстве многочисленные дислокации препятствуют разрушению кристалла по сетке дислокаций. В результате повышается прочность металла, однако это приводит к снижению пластичности.

С ростом термобарических характеристик количество дефектов в кристаллических телах также увеличивается [8]. В последнее время рост потребности в кристаллах с повышенным структурным совершенством для промышленных целей способствовал модификации и разработке множества методов выявления дефектов в кристаллах. Среди существующих методов микроскопического исследования поверхности кристаллов наиболее широко применяется избирательное травление поверхности благодаря надежности, скорости и простоте.

### Литература

1. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокации, М.: Мир, 1968, с. 26-36
2. Ван-Бюрен Х. Дефекты в кристаллах. М., Издательство иностранной литературы. 1962. 584 с.
3. Гюйгенс Х. Трактат о свете, в котором объяснены причины того, что с ним происходит при отражении и преломлении, в частности при странном преломлении исландского кристалла/ М.-Л.: ОНТИ, 1935.
4. Демаков Ю.П. Лекции по физическим основам электроники/ Ижевск: ИжГТУ, 2008. 150 с.
5. Сангвал К. Травление кристаллов, М.: Мир, 1990, 500 с.
6. Хайрулина Л.А. Дефекты в кристаллах. Геосфера: сборник научных статей студентов, магистрантов и аспирантов географического факультета. Вып. 11 / отв. ред. А.М. Фархутдинов – Санкт-Петербург: Свое издательство, 2018. С. 88-89.
7. Хейман Р.Б. Растворение кристаллов, Л.: Недра, 1979, 272 с.
8. Штремель М. А. Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки. М., 1982.
9. Robert Hooke. Micrographia: or, Some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses. London: J. Martyn and J. Allestry, 1665.