

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА  
КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.57-034.76 : 620.187.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ ЛИНИЙ ДИСЛОКАЦИЙ С ПОМОЩЬЮ  
АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА  
И ЕГО СПЛАВОВ

© 2020 г. О. И. Марков<sup>1,\*</sup>, Ю. В. Хрипунов<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Орловский государственный университет, Орел, Россия

\* E-mail: o.i.markov@mail.ru

\*\* E-mail: phyrexia@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 27.02.2019 г.

Рассмотрена методика определения направлений линий дислокаций с помощью атомно-силового микроскопа после селективного травления монокристалла. Методика апробирована на монокристаллах типа висмута.

DOI: 10.31857/S0023476120020150

ВВЕДЕНИЕ

Висмут и сплавы висмут–сурьма интересны как материалы для термоэлектрических и термо-магнитных охлаждающих устройств, анизотропных датчиков тепловых потоков, тензодатчиков, приемников ИК-излучения, монохроматоров рентгеновского и нейтронного излучений.

Кристаллическая решетка висмута относится к ромбической сингонии, очень близкой к гранецентрированной кубической. Это обстоятельство обуславливает полуметаллические свойства висмута. Сплавы висмут–сурьма образуют непрерывный ряд твердых растворов с кристаллической структурой, аналогичной висмуту. Монокристаллы типа висмута склонны к образованию микро- и макроскопических дефектов кристаллической структуры. Преобладающим видом дефектов являются дислокации, которые образуются как в процессе роста монокристаллов, так и при затвердевании расплава в областях соприкосновения со стенками контейнера. Дислокации в кристаллах возникают и в процессе получения из них образцов, например, при использовании распространенного метода раскалывания слитков по плоскости (111). Плотность дислокаций в кристаллах зависит в основном от методов выращивания и последующей обработки. Изменение плотности дислокаций может происходить вследствие их размножения из-за неоднородности возникающих напряжений при существенной анизотропии механических свойств кристаллов.

Физические свойства полуметаллических и полупроводниковых монокристаллов висмут-

сурьмы во многом определяются наличием в них дислокаций. Создание термоэлектрических материалов выдвигает перед экспериментаторами проблемы, связанные с воспроизведением свойств образцов с высокой термоэлектрической эффективностью. По этой причине заслуживают внимания методы изучения дефектов кристаллической структуры материалов. Основным методом обнаружения микроскопических дефектов является металлографический анализ [1]. Одним из самых эффективных способов выявления дислокаций служит травление кристаллов селективными травителями [2, 3]. На практике для исследования дислокаций в монокристаллах висмута и его сплавов используется химическое травление. При этом важно подобрать надежный травитель, удовлетворяющий требованию [2]: ямки травления должны быть ограниченными, огранка ямок не должна изменяться при увеличении времени травления.

Для исследования различного вида дефектов, в том числе дислокаций, используются также методы электронной микроскопии [4] и рентгеновской топографии [5, 6], с помощью которых возможно не только наблюдение дислокаций, но и определение направлений линий дислокаций. С появлением атомно-силовых микроскопов (АСМ) возникли новые возможности исследования поверхности монокристаллов, что позволило проводить изучение дефектной структуры на более высоком качественном уровне [7]. Целью настоящей работы является развитие методики определения направлений дислокаций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали сурьму и висмут высокой степени чистоты (99.9999%). Исследовали монокристаллы висмута и висмут–сурьмы, выращенные способом зонной перекристаллизации с затравками в направлениях бинарной или биссекторной осей. Несколько модифицированный метод зонной перекристаллизации, предложенный авторами [8], использовали для получения малодислокационных монокристаллов висмут–сурьмы. Методом электроискровой резки образцы вырезали из средней части слитка. После раскалывания монокристалла, замороженного до азотных температур, по плоскости спайности (111) получалась гладкая поверхность, не требующая дополнительной обработки [9].

Наблюдение и подсчет дислокаций проводили по ямкам травления металлографическим микроскопом. Для регистрации изображений поверхности образцов использовали металлографический микроскоп Альтами МЕТ 1М, оснащенный видеокамерами, подключенными к компьютеру. Выявление ямок травления проводили в травителе из смеси азотной и уксусной кислот в течение 0.5–2 мин. Среднее значение плотности дислокаций малодислокационных кристаллов составляло  $N_D \leq 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Это очень хороший показатель, указывающий на высокое качество выращенных монокристаллов сплавов висмута [3].

Металлографическое исследование дефектности монокристаллов висмута и сплавов висмут–сурьма проводилось и ранее [2]. Но современные металлографические микроскопы, оснащенные цифровыми камерами и специализированным программным обеспечением, позволяют получить снимки высокого качества и провести достаточно точные измерения геометрических размеров ямок травления. Выявление особенностей структуры поверхности монокристаллов висмута, полученных различными способами выращивания, позволяет объяснить некоторые физические свойства висмута, обусловленные дефектностью его структуры, в частности это касается явления самоорганизации на поверхности кристалла.

По полученным металлографическим снимкам с использованием программного обеспечения можно выявить характерные особенности дефектов и даже сделать предположения относительно их ориентации. Симметрия фигур травления определяется симметрией кристаллографической плоскости наблюдения. С помощью металлографического микроскопа можно наблюдать различную огранку ямок и положение их дна. По огранке ямок травления можно выделить несколько видов этих ямок и определить их симметрию. Симметричное расположение вершины пирамиды ямки свидетельствует о дислокациях, перпендикулярных поверхности, асимметричное – о на-

клонных дислокациях. По ассиметричному смещению вершины пирамиды ямки можно, учитывая малое отличие от кубической структуры, оценить наклон линии дислокации по отношению к направлению [111]. Таким образом, анализ формы ямки травления и простые измерения ее размеров позволяют сделать грубую оценку направления линии дислокации.

На рис. 1а представлена фотография поверхности образца сплава висмут–сурьма после селективного травления для выявления дислокаций, полученная с помощью металлографического микроскопа. Дислокации выходят на поверхность (111) в виде ямок-пирамид с основанием в виде треугольника. Форма ямок травления зависит от кристаллографической ориентации исследуемой плоскости относительно оси симметрии  $C_3$ . Из рис. 1а видно, что эти ямки представляют собой треугольные пирамиды с основаниями в виде равносторонних треугольников. Ямка, расположенная слева, близка к правильной пирамиде, что должно из соображений симметрии иметь место при нормальной ориентации дислокационной линии по отношению к поверхности (111). По-видимому, такие симметричные ямки характерны для выходов винтовых дислокаций. Кроме этих ямок наблюдались ямки со смещенной вершиной пирамиды. Из измерений геометрических размеров и оценки глубины ямки можно оценить угол  $\alpha$  наклона линии дислокации по отношению к направлению [111]. Оценку индексов направлений дислокаций проводили согласно формуле

$$\cos \alpha = \frac{m + n + p}{\sqrt{3(m^2 + n^2 + p^2)}}. \quad (1)$$

Такой подход позволил установить, хотя и с довольно большой погрешностью, два вероятных направления дислокаций: [112] и [122].

Как показали эксперименты, результаты селективного травления кристаллов висмут–сурьмы заметно варьируются от кристалла к кристаллу. Фигуры травления и рельеф поверхности, не связанные с дислокационной структурой материала, а также слияние дислокационных ямок травления между собой затрудняют проведение распознавания и подсчета числа ямок травления.

Если глубина ямки травления не превышает глубины резкости объектива микроскопа, то положение дна ямки определяется достаточно точно. В противном случае невозможно получить резкое изображение и определить направление дислокации оптическим методом. Этого недостатка лишена зондовая микроскопия. Авторами предложен метод измерения направлений дислокаций [10]. Для наблюдения и регистрации изображений поверхности образцов использовали сканирующий мультимикроскоп СММ-2000 в режиме АСМ. Измерения проводили в полукон-

тактом режиме. Использовали зонды радиусом закругления 10 нм.

Ямки травления на выходах дислокаций в монокристаллах типа висмута, как правило, хорошо огранены, что видно из полученных АСМ-изображений для кристалла висмут–сурьмы (рис. 1б). Огранка ямок отражает симметрию протравливаемой грани кристалла, что подтверждает объективность АСМ-изображения. Форма ямок зависит от кристаллографической ориентации данной поверхности, структуры решетки, состава применяемого травителя и наклона линии дислокации к поверхности кристалла.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Образованные вертикальными дислокациями на поверхности (111) ямки травления имеют форму правильной пирамиды с наклоном граней к поверхности скола 56.4°. У наклонных дислокаций при небольшом отклонении от нормали к плоскости (111) края ямок также образуют правильный треугольник, но вершина пирамиды смещается от центра в сторону одной из вершин треугольника, либо, наоборот, в сторону, противоположную от вершины треугольника. Такая симметрия позволяет предположить, что два из трех индексов направлений должны быть одинаковы. Прилагаемое к мультимикроскопу СММ-2000 программное обеспечение позволяет проводить обработку сканов (рис. 1б). Проводя срезы граней, проходящих через вершины пирамиды ямки травления перпендикулярно сторонам основания пирамиды, определяют углы наклона стенок ямки травления.

Учитывая псевдокубичность решетки кристаллов типа висмута, можно выбрать прямоугольную систему координат с ориентацией тригональной плоскости индексами Миллера (111), т.е. тригональная плоскость  $ABC$  отсекает от осей координат единичные отрезки  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$ . Боковые грани ямок травления можно описать уравнениями плоскостей в отрезках. Для плоскостей граней  $BCD$ ,  $ACD$  и  $ABD$  (рис. 2) уравнения имеют вид соответственно

$$\begin{aligned} \frac{x}{\Delta x} + y + z - 1 &= 0, \quad x + \frac{y}{\Delta y} + z - 1 = 0, \\ x + y + \frac{z}{\Delta z} - 1 &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

так что линии пересечения этих плоскостей с плоскостью (111) проходят через стороны треугольника  $ABC$  основания пирамиды и таким образом отсекают от осей координат два единичных отрезка. Отрезок, отсекаемый от третьей оси координат, получаем численным расчетом с использованием измеренного угла наклона. Так определяются  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  – отрезки, отсекаемые

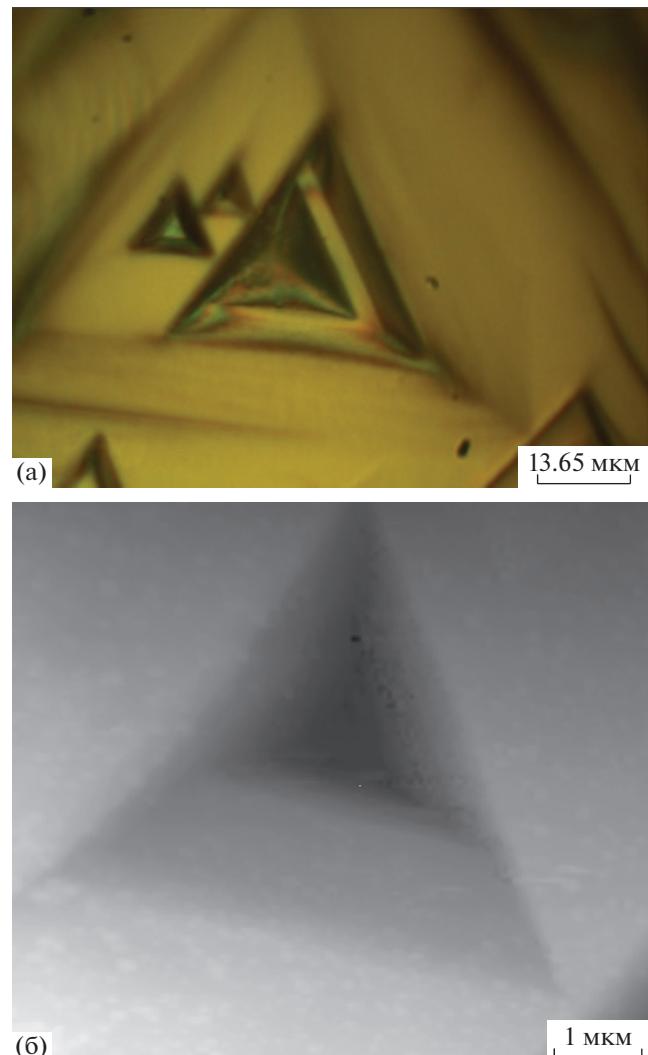


Рис. 1. Изображения ямок травления, полученные с помощью металлографического (а) и атомно-силового (б) микроскопов.

трехмя плоскостями боковых граней пирамиды от осей координат. Использование кристаллографических индексов позволяет сделать переменные в уравнениях (2) безразмерными. Аналитическое решение системы уравнений (2) дает возможность определить точку  $D$  пересечения плоскостей с координатами  $(x_D, y_D, z_D)$ . Линия дислокации проходит через точки  $(x_D, y_D, z_D)$  и центр треугольника  $ABC$   $(1/3, 1/3, 1/3)$ . Параллельный перенос одной из точек в начало координат  $(0, 0, 0)$  позволяет определить три координаты  $(x_1, y_1, z_1)$  в декартовой системе координат. Затем можно пересчитать координаты в косоугольной системе координат, соответствующей псевдокубической кристаллографической системе, и определить индексы направлений  $[uvw]$ . Координатные оси псевдокубической системы коорди-

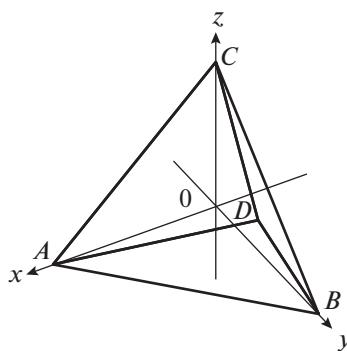


Рис. 2. Геометрическая модель ямки травления.

нат отклонены от соответствующих осей прямоугольной системы координат на один и тот же малый угол, поэтому этот пересчет дает лишь незначительное уточнение.

Из [1] известны наклонные дислокации [010], [101], [112]. Из [2] известно, что на плоскости (111) сурьмы наблюдали два типа ямок травления – пирамидальные ямки, вершины которых находятся в центре основания пирамиды, что соответствует винтовым дислокациям с осью направления [111], а также три разновидности пирамидальных ямок, вершины которых отклонены к одной из сторон основания пирамиды, что соответствует линейным дислокациям по направлениям [112]. Исследования формы ямок показали, что большинство дислокаций выходит на поверхность под прямым углом, т.е. параллельно направлению [111]. Кроме того, обнаружены наклонные направления дислокаций, близкие к [112] и [221].

К сожалению, азотная кислота, входящая в состав травителя, может пассивировать поверхность, и образующаяся окисная пленка препятствует формированию ровных граней ямок травления, что затрудняет точное измерение угла наклона граней пирамиды ямки травления. Однако можно надеяться на устранение этого недостатка более тщательным подбором травителя. К числу дефектов, затрудняющих идентификацию ямок травления, относятся фигуры травления и рельеф поверхности, не связанные с дислокационной структурой материала, а также слияние дислокационных ямок травления между собой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Металлографические исследования монокристаллов висмута и сплавов висмут–сурьма не позволяют получить объемную геометрическую модель и измерить углы наклона граней ямок травления, поэтому оценки индексов направления линий дислокаций носят лишь качественный характер.

Проведено АСМ-исследование дислокационных ямок травления на поверхности скола (111) монокристаллов висмута и сплавов висмут–сурьма после обработки ее травителем. Обнаружены дислокационные ямки травления, имеющие вид треугольных пирамид. Полученные сканы позволяют определить углы наклона граней пирамид отдельных ямок травления, из которых можно рассчитать наклон линий дислокаций относительно поверхности кристалла.

Предложен эффективный алгоритм расчета направлений дислокаций, повышающий точность расчета направлений дислокаций по сравнению с металлографическим методом.

Одним из преимуществ использования АСМ является то, что исследуемые ямки травления могут быть значительно меньше, чем при металлографических исследованиях, что сокращает время травления и улучшает качество их огранки. Метод рентгеновской топографии, успешно примененный для исследования малодислокационных монокристаллов висмут–сурьмы, мало пригоден для исследования монокристаллов с более высокой плотностью дислокаций. Метод определения направлений дислокаций с помощью АСМ можно успешно использовать для монокристаллических сплавов висмут–сурьмы любой степени дефектности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М.: Мир, 1968. 440 с.
2. Косевич В.М. // Кристаллография. 1960. Т. 5. Вып. 5. С. 749.
3. Луцкий Д.В., Кожемякин Г.Н. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2008. № 2. С. 68.
4. Каркина Л.Е., Пономарев М.В., Антонова О.В. и др. // Физика металлов и металловедение. 1991. № 11. С. 173.
5. Данильчук Л.Н., Окунев А.О., Иванов К.Г. и др. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 3. С. 25.
6. Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Елфимов Д.А. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 12.
7. Кравчук К.С., Меженский М.В., Югова Т.Г. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 325.
8. Иванов К.Г., Крылов А.С., Калугина И.К. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 225.
9. Марков О.И., Хрипунов Ю.В. // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2011. № 8. С. 56.
10. Патент РФ № 2645041.МПК H02L 21/66. Способ определения направления дислокаций в монокристаллах с помощью АСМ / Марков О.И., Хрипунов Ю.В. заявл. 12.04.2016; опубл. 15.02.2018, Бюл. № 5. 2018.
11. Чернобай В.И., Иванов Г.А., Багдуев Г.Б. и др. // Полуметаллы и полупроводники. Л.: ЛГПИ им. А.И. Герцена, 1975. С. 37.