

К. Сангвал

ТРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

*теория
эксперимент
применение*



Издательство «Мир»

ББК 24.5
С18
УДК 548.3

Сангвал К.

С18 Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение: Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 492 с., ил.
ISBN 5-03-001315-6

В книге специалиста из ПНР подробно рассматриваются такие вопросы, как химия, теория роста и растворения кристаллов, кристаллография, дефекты и их анализ, теория растворов и др. В частности, проанализированы механизмы зарождения с учетом поверхностной и объемной диффузии, электронного фактора, образование фигур травления и морфология бугорков и ямок. Приведены рекомендации по полирующему и селективному травлению различных материалов.

Для специалистов в области физики твердого тела, физической химии, кристаллографии, металлургии, материаловедения, электроники и в смежных областях, а также студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

1604110000—171
С 041(01)—90 52—90

ББК 24.5

Научное издание

Кешра Сангвал

ТРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Теория, эксперимент, применение

Зав. редакцией Пропой В. И. Ст. научный редактор Паршина Л. А.
Мл. научный редактор Иванова Ю. В. Художник Захаров А. В.
Художественный редактор Иванов Н. М. Технический редактор Кренделева И. М.
Корректор Панова Л. Д.

ИБ № 7119

Сдано в набор 23.10.89. Подписано к печати 1.03.90. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1 имп. Печать высокая. Гарнитура Литературная. Объем 15,50 бум. л. Усл. печ. л. 31,0. Усл. кр.-отт. 31,0. Уч.-изд. л. 30,76. Изд. № 7/6548. Тираж 3500 экз. Зак 1395. Цена 3 р. 10 к.

Издательство «МИР», 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Государственного комитета СССР по печати. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

*Редакция литературы по новой технике
и космическим исследованиям*

Издание осуществлено за счет средств Научно-производственного объединения «ЭЛМА»

ISBN 5-03-001315-6 (русск.)

ISBN 0-444-87018-0 (англ.)

© Elsevier Science Publishers B. V., 1987

© перевод на русский язык, Быстрицкий А. В., Маркова Т. И., 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКОВ

За последние два-три десятилетия произошел качественный переход от теоретических исследований к практическому использованию большого числа новых полупроводниковых материалов. Удалось разрешить многие технологические вопросы, связанные с получением объемных монокристаллов, тонких и сверхтонких авто- и гетероэпитаксиальных слоев и созданием сложнейших приборных и схемных структур. Для решения указанных проблем широко применялись методы травления. Эти методы использовались на отдельных этапах технологического процесса производства материалов и структур. Кроме того, они служили инструментом исследования кристаллической структуры.

Травление является относительно простым процессом для реализации и позволяет исследователю достаточно быстро получить информацию о действительной структуре материала. Однако для адекватной интерпретации результатов травления необходимо как знание физико-химических процессов, определяющих растворение кристалла, так и понимание назначения основных компонент травителей, их взаимодействия, роли примесей и т. д. Вышеуказанные работы по данной проблематике в основном разрознены по отдельным изданиям, так что потребность в систематизированном изложении всего круга вопросов, относящихся к данному предмету, велика. Предлагаемая монография, переведенная на русский язык, поможет восполнить пробел в отечественной литературе и принесет пользу широкому кругу исследователей. Она будет интересна как лицам, занимающимся изучением методов травления, так и тем, кто использует эти методы в своей повседневной работе.

А. В. Быстрицкий
Канд. техн. наук Т. И. Маркова

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Многообразие фигур травления, возникающих на поверхности кристаллов, поражает воображение, тогда как значительное различие в химическом составе селективных травителей даже для одного и того же кристалла — таинственная загадка, которую следует разрешить. Постигание этого сочетания многообразия и таинственности и является предметом изучения настоящей монографии. Идея написания книги об основных принципах травления возникла у меня в начале 1976 г. во время пребывания в Институте кристаллографии АН СССР, где я работал над докторской диссертацией. В процессе работы над рукописью ее содержание постоянно изменялось, хотя задачи книги, которые изложены в предисловии к английскому изданию, в основном оставались прежними.

Советские ученые всегда находились на передних рубежах науки о травлении кристаллов, поэтому при написании монографии я часто обращался к их работам. Я рад, что книга «Травление кристаллов» издается в СССР. Появление книги в стране, где родилась сама идея ее написания, особенно приятно.

Хотелось бы поблагодарить всех, кто приложил усилия, чтобы монография вышла в свет на русском языке.

Ошибки, вкравшиеся в английский вариант книги, по возможности были устранены при ее переводе на русский язык. Надеемся, что книга станет доступным источником информации, внесет определенный вклад в исследование данного предмета.

Ченстохово, апрель 1988 г.

К. Сангвал

ПРЕДИСЛОВИЕ

В производстве полупроводниковых приборов и в научных исследованиях монокристаллы редко используются в том виде, в котором они существуют сразу после выращивания. Как правило, ихрезают, шлифуют и полируют для приготовления образцов заданных размеров и ориентации. С помощью ряда физических и химических методов контролируется и оценивается качество полученной таким образом поверхности, а также определяется распределение и плотность дефектов. Травление используется для получения на полупроводниковых пластинах и многослойных структурах заданных мезоструктур и канавок. Большинство указанных операций по существу предполагает удаление материала за счет расходования механической, тепловой или химической энергии. Например, материал можно удалить с поверхности шлифованием или бомбардировкой ее частицами высокой энергии. Этого же можно добиться, нагревая кристалл до высокой температуры в вакууме или в некоторой газовой атмосфере. При химической обработке используются химические реагенты, например недосыщенный маточный раствор растворяемого кристаллического вещества или иная жидкость, либо газообразная среда, способная вступить в реакцию с кристаллом с образованием продуктов реакции.

Операции шлифования абразивом и полирования позволяют удалять материал с поверхности более или менее однородно, без обнаружения кристаллической микроструктуры, поэтому их называют *механическим полированием*. Используя бомбардировку частицами, а также термическую или химическую обработку кристаллов, выявляют дефекты и микроструктуру, перечисленные процессы относят к *травлению*. В случае химической обработки за счет изменения экспериментальных параметров, т. е. состава травящего раствора, температуры травления и др., возможно и однородное удаление материала с поверхности. Такой процесс носит название *химического полирования*. Кроме того, кристалл можно травить в химическом реагенте с приложением потенциала; изменяя экспериментальные условия, такие как плотность тока, состав травящего раствора и т. д., можно добиться травления или полирования кристалла. Такие процес-

сы известны как *электролитическое травление* или *электролитическое полирование* соответственно. Электролитическое растворение применимо к материалам (металлам или полупроводникам), являющимся хорошими проводниками электричества.

Когда химический реагент селективно выявляет микроструктуру поверхности, включая дефекты, процесс называют *селективным травлением*. Если же главное внимание уделяется выявлению дислокаций, то в этом случае часто используют термин «*дислокационное травление*». Однако применительно к полупроводникам понятия «термическое травление» и «полирование» означают одно и то же — удаление материала. В то же время при рассмотрении кинетики растворения синонимами являются понятия «растворение» и «травление», хотя в общем случае слово «растворение» относится к макроскопическому удалению материала с поверхности кристалла. При селективном профильном травлении кристаллов, особенно полупроводников, используются также термины «*избирательное*» и «*неизбирательное травление*». Первый тип травления обеспечивает получение ямок травления на дислокациях и профилей мезаструктур и канавок, грани которых имеют определенную кристаллографическую ориентацию, тогда как второй тип травления приводит к формированию ямок травления и профилей со скругленными гранями.

Кратковременное травление кристалла вызывает образование фигур травления (чаще всего ямок) и слоев растворения на его поверхностях без утраты макроскопических особенностей (макроморфологии), в то время как продолжительное травление способствует возникновению макроскопической формы у кристалла, отличной от исходной. Как микро-, так и макроморфология кристаллов зависят от параметров травления и составляют предмет теоретического и экспериментального исследования.

Еще не завершена полемика относительно того, кто из исследователей первым получил фигуры травления на поверхности кристаллов, однако известно, что различие в скоростях травления вдоль разных направлений на поверхности кристалла в результате действия химических реагентов впервые описано в работе [64]. Автор работы пришел к выводу, что медленно растущая поверхность растворяется с большей скоростью. В последующие годы особый интерес к фигурам травления, полученным в результате воздействия химических реагентов, возник в связи с их использованием для изучения симметрии кристалла. В монографиях [59] и [374] приведена хронология развития метода ямок травления до 1894 и 1927 гг. соответственно. В этих же работах помещен обзор о влиянии различных параметров, таких как природа химических реагентов, их кон-

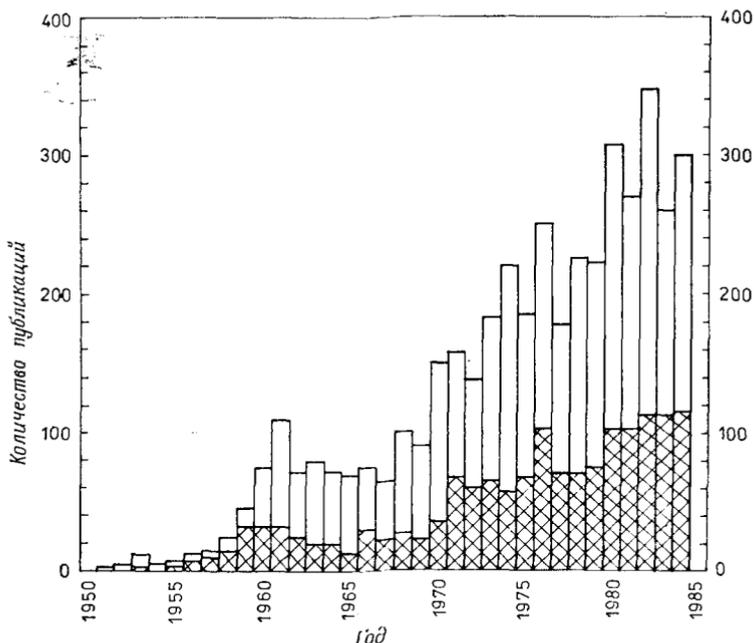


Рис. П1. Динамика роста числа публикаций по травлению кристаллов. Штриховкой обозначено число публикаций, имеющих отношение к полупроводникам.

центрация, температура травления и др., на морфологию ямок травления.

С появлением рентгеновских лучей и началом их использования для определения структуры кристалла метод травления утратил свое значение. Однако в начале 50-х годов, когда была продемонстрирована прямая корреляция между дислокациями и ямками травления [280—282, 377, 874], интерес к этому методу возродился вновь. На рис. П1 показано дальнейшее развитие метода травления начиная с 1950 г. на примере ежегодной динамики публикаций по данному вопросу (данные взяты из раздела Crystal etching сборника Physics Abstracts).

Из рисунка следует, что существуют три определенных периода развития. Начальный период, охватывающий 12 лет (1950—1961 гг.), характеризуется наиболее быстрым ростом числа публикаций: от одной статьи в 1950 г. до 109 статей в 1961 г. За этот период метод травления оформился как инструмент описания структурных дефектов, что привело к развитию методов выращивания почти совершенных монокристаллов и к пониманию поведения дислокаций в пластически деформирован-

ных материалах. Именно в этот период времени приложен максимум усилий для того, чтобы поставить процесс травления на научную основу. Следующий, сравнительно короткий период в шесть лет (1962—1967 гг.) имеет небольшой спад в развитии, поскольку метод травления как инструмент описания дефектов достиг совершенства. Последний период (1968—1984 гг.) характеризуется четырехкратным увеличением числа публикаций, что связано главным образом с использованием метода травления для обнаружения ядерных треков и в технологии приборов. В двух последних периодах число публикаций за год, в которых речь идет конкретно о полупроводниках, соответствует примерно одной трети их общего числа. Следует отметить, что развитие метода травления применительно к полупроводникам и полупроводниковым приборам [795] имеет аналогичную тенденцию.

Расширение областей применения травления весьма впечатляет. От своего первоначального назначения — определения симметрии кристаллов — за последние 35 лет травление не только вошло в инструментарий столь разных направлений научных исследований, как минералогия, геология, археология, материаловедение, рост кристаллов, пластическая деформация материалов, физика полупроводников, ядерная физика и космическая физика, но и внесло существенный вклад в развитие технологии приборов.

Исследованию дислокационного травления посвящен ряд работ обзорного характера [240, 676, 416, 24, 271, 686, 396, 837, 351, 333, 721], а также две книги [669, 349]. В то время как Пшеничнов [669] обобщил накопленный материал и издал его в виде книги, Хейман [349] проанализировал различные теории растворения и обсудил некоторые аспекты, касающиеся образования и морфологии дислокационных ямок травления, а также форм растворения в рамках этих теорий. В последней книге, кроме того, имеется сжатое изложение разных методов травления и методов исследования фигур травления. Однако до настоящего времени на английском языке нет справочника по дислокационному травлению, несмотря на тот факт, что количество статей по травлению, публикуемых на этом языке в различных научных журналах¹⁾, продолжает расти. Отсутствие такого издания ощущается особенно остро, поскольку ознакомившись с литературой по травлению, рассеянной в различных журналах, исследователи зачастую делают пессимистический

¹⁾ Crystal Research and Technology (панее Kristall und Technik), Indian Journal of Pure and Applied Physics, Japanese Journal of Applied Physics, Journal of Applied Physics, Journal of Crystal Growth, Journal of the Electrochemical Society, Journal of Materials Science, Journal of Physics D, Journal of the Physical Society of Japan и Physica Status Solidi.

вывод о том, что травление является скорее искусством, чем наукой, а травящий раствор для того или иного кристалла можно подобрать только методом проб и ошибок.

Идея написания настоящей монографии возникла в 1976 г., и предварительный вариант рукописи был готов во второй половине 1980 г. Позднее, по предложению проф. М. Айвза, первоначальный план книги был изменен и содержание некоторых ее частей было заменено более современным материалом. Кроме того, в книгу включен раздел по применениям метода травления в полупроводниковой промышленности. В монографии в ее настоящем виде речь идет главным образом о микроморфологии кристаллов, растворяемых в своем недосыщенном маточном растворе или в других реагентах в жидкой фазе. Особое внимание уделено элементарным процессам формирования ямок травления. Описаны химические аспекты процесса растворения, интерпретация типичных результатов наблюдений фигур травления различного типа на поверхности кристалла, исходя из современных представлений по растворению, а также выбор дислокационных травителей. Содержание книги можно условно поделить на четыре части. Первая часть (гл. 1 и 2) кратко знакомит с типами дефектов и методами их обнаружения. Во второй части (гл. 3—6) вводятся основные понятия, касающиеся явлений роста и растворения, природы поверхности раздела твердое тело — среда травления, структуры растворителей, растворов и компонент в растворе, типов реакций растворения на поверхностях кристалла, а также теории растворения и формирования ямок травления. В третьей части (гл. 7—9) даны обзор экспериментальных результатов и интерпретация важнейших наблюдений. Последняя, четвертая часть (гл. 10 и 11) содержит практические аспекты по выбору и составлению травящих растворов. Кроме того, здесь рассматривается использование травления для решения различных проблем в физике кристаллов и в полупроводниковой промышленности.

Основное содержание книги по существу отражает мои концепции, основанные на необходимости понимания фундаментальных аспектов процесса растворения, а также на моем личном опыте в данной области. Все мои усилия были направлены на то, чтобы книга получилась полной и содержала все необходимые сведения по рассматриваемой проблематике. Таким образом в книгу были включены гл. 1 и 3 по дефектам и росту кристаллов. Вследствие существования теснейшей связи между процессами роста и растворения некоторые аспекты роста, подробно описанные в специальных статьях и монографиях и относящиеся в равной мере и к процессам растворения кристалла и формирования ямок травления, описаны сжато. Гл. 2 пред-

ставляет собой краткий обзор различных методов, используемых для обнаружения дефектов в кристаллах. Исследователи, занимающиеся полупроводниковыми материалами, могут остаться неудовлетворенными охватом этой темы. Я полагаю, что изданные обзоры по травлению полупроводников дают основание не рассматривать эту проблему здесь подробно. Может также возникнуть вопрос о содержании некоторых глав. По моему глубокому убеждению, другой подход к структуре книги был бы возможен либо за счет неадекватного раскрытия некоторых описанных здесь явлений, либо за счет существенного изменения объема глав.

Я не делал попытки проследить историю феномена или процитировать всю существенную литературу. Цель, которую я преследовал, — сфокусировать внимание читателя на различных наблюдениях, зафиксированных для травленных поверхностей, и дать их возможное объяснение с привлечением основных понятий. Побудительные мотивы для создания настоящей работы были связаны с атмосферой, которую создал проф. А. Патель в Университете Пателя (Индия). Здесь я в течение ряда лет общался со своими коллегами, занимающимися составлением и испытанием дислокационных травителей для описания свойств множества кристаллов, и сам работал над сходными проблемами, пытаясь понять механизм травления и сформулировать руководство по выбору дислокационных травителей для неметаллических кристаллов.

Обратившись к столь сложной тематике, какой является травление, практически невозможно претендовать на оригинальное изложение предмета. Мне пришлось достаточно глубоко изучить работы других авторов. Часто я обобщал точки зрения разных исследователей на отдельные явления с единственной целью: развить фундамент, необходимый для интерпретации или дальнейшего понимания вопроса и экспериментирования. Все, что в данной книге есть хорошего, связано с трудом других авторов, тогда как своими недостатками она обязана только мне. Книга предназначена в первую очередь для тех, кто интересуется применением травления как метода. Она полезна и тем, кто работает в данной области, а также в смежных областях.

Мне хотелось бы выразить сердечную благодарность проф. М. Агарвалу (Индия), проф. С. Амелинксу (Бельгия), проф. К. Банзигиру (Индия), д-ру Дж. Фаусту (США), проф. И. Гатосу (США), проф. Гилману (США), д-ру Р. Хейману (Канада), проф. Хирокава (Япония), д-ру Н. Холоньяку (США), проф. М. Айвзу (Канада), г-же Н. Израэль (Франция), д-ру У. Джонстону (США), д-ру К. Келлеру (ГДР), д-ру Т. Кобаяси (Япония), д-ру П. Котру (Индия), д-ру Дж. Ливингстону

(США), д-ру Ф. Мюллеру (ФРГ), проф. Э. Надгорному (СССР), д-ру С. Номура (Япония), проф. А. Пателю (Индия), д-ру Т. Пласкетту (США), д-ру С. Савада (Япония), д-ру Х. Шлёмеру (ФРГ), д-ру Шоу (США), д-ру А. Урусовской (СССР), д-ру У. ван Энкеворту (Нидерланды), д-ру Н. Уэда (Япония), д-ру С. Верковену (Нидерланды), д-ру Дж. Вейеру (ПНР), д-ру К. Вокульской (ПНР) и д-ру П. Райту (США), любезно предоставившим мне репринты своих работ и фотоснимки. Я также признателен авторам за разрешение использовать рисунки.

Я хотел бы поблагодарить проф. М. Айвза, который тщательно прочитал первый вариант рукописи и высказал предложения по ее улучшению. Я также испытываю теплые чувства к моим коллегам, бывшим и настоящим, особенно д-ру С. Ароре, д-ру Дж. Карневичу, д-ру Т. Пателю, г-ну М. Щурготу и, наконец, д-ру Б. Войцеховскому за советы, помощь и поддержку во время работы над рукописью. Г-жа Красинская взяла на себя труд по перепечатке рукописи, д-р А. Козьежовская проверила машинописный экземпляр, г-н Вишневский подготовил отпечатки фотоснимков, а г-н В. Выпих выполнил рисунки. Искренне благодарен им за усердие, терпение и взаимопонимание.

Наконец, хочу выразить признательность членам моей семьи, особенно брату, г-ну С. Сангвалу за моральную поддержку, которую я неизменно ощущал.

Лодзь, август 1985 г.

К. Сангвал

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

Знание природы и распределения дефектов в кристаллах необходимо, поскольку дефекты оказывают вредное влияние на характеристики электронных приборов, воздействуют на пластичность и прочность кристаллов, на их электронную и ионную проводимость и диффузионные свойства, а также играют существенную роль в процессе роста кристаллов. Дефекты в реальном кристалле можно разделить на химические примеси, нестехиометрию состава и собственно дефекты решетки. Дефектами решетки, о которых и пойдет речь в настоящей книге, являются *точечные дефекты* (межузельные атомы, вакансии, атомы замещения и антиструктурные атомы), *линейные дефекты* (дислокации), *поверхностные дефекты* (поверхность кристалла, границы зерен, границы двойников, дефекты упаковки, границы доменов, гомо- и гетеропереходы, страты роста, границы зон роста и т. д.) и *объемные дефекты* (включения, преципитаты и кластеры точечных дефектов). Настоящая, вводная глава является обзором по некоторым основным дефектам, рассматриваемым в книге.

1.1. Природа поверхности кристалла

Поверхность кристалла можно рассматривать как резкий обрыв периодичности решетки кристалла. Такая идеальная поверхность будет состоять из слоя атомов или ионов, параллельного кристаллографической плоскости, с ненасыщенными связями, направленными от данной поверхности. В кристаллах типа каменной соли ионы на поверхностях $\{100\}$ и $\{110\}$ расположены таким образом, что повторяют расположение ионов под поверхностью кристалла. Плоскости $\{111\}$ в такой структуре состоят из эквидистантных слоев анионов и катионов.

В металлах поверхностные атомы не рассматриваются как отдельные структурные единицы из-за преобладания ненаправленной металлической связи и сравнительно большого числа ближайших соседей (как правило, 8 или 12). В отличие от металлов в полупроводниках преобладают направленные ковалентные связи и число ближайших соседей сравнительно мало

(4 в структурах цинковой обманки и алмаза). В ионных кристаллах, где существуют направленные ионные связи и число ближайших соседей является промежуточным между металлами и полупроводниками, желательно рассматривать поверхностные атомы как отдельные структурные единицы. Ковалентные и ионные связи в кристаллах простираются до атомов наиболее удаленного слоя.

Так как поверхность с ненасыщенными связями между ионами и атомами будет соответствовать состоянию с более высокой энергией, атомы поверхности в реальном кристалле будут перестраиваться таким образом, чтобы обеспечить более низкую поверхностную энергию. Тогда реальные поверхности можно считать деформированными в результате возможной перестройки поверхностных атомов и смещения окружающих их зарядов. Имеются данные о вертикальном смещении поверхностных атомов в металлах и ионных кристаллах. В случае структур типа алмаза и цинковой обманки перестройка поверхности идет в сторону минимизации числа ненасыщенных связей. Адсорбция посторонних веществ, таких, как молекулы воды на поверхности кварца [893], кислорода, металлов (например, натрия, серебра, меди и золота), анионов (например, галоидов) и органических жирных соединений на поверхности полупроводников [263], может также снижать поверхностную энергию. Краткий обзор по структуре и свойствам поверхности твердых тел содержится в работе [266].

Поверхности $\{111\}$ соединений $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ типа цинковой обманки имеют структуру в виде чередующихся слоев атомов II или III группы (A) и VI или V группы (B), что определяет различие между поверхностями A (111) и B ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (рис. 1.1). Атомы A не имеют неспаренных электронов, тогда как атомы B имеют одну или две пары не участвующих в образовании связей электронов. Для соединений $A^{III}B^V$ электронные конфигурации атомов B с тройной связью (B_3) и атомов A с тройной связью (A_3) на поверхности или на дислокации могут быть представлены, как показано на рис. 1.2. Поскольку атомы B имеют избыточные электроны, их реакционная способность выше, чем атомов A.

1.2. Точечные дефекты и их кластеры

Кристаллическая решетка может содержать узлы без атомов или ионов на своих регулярных позициях (*дефекты Шоттки*), а также пары межузельный атом — вакансия, образовавшиеся при переходе атомов или ионов в междоузлия, в результате чего на месте регулярных узлов остаются вакансии (*дефекты Френкеля*). Концентрация этих точечных дефектов, при-

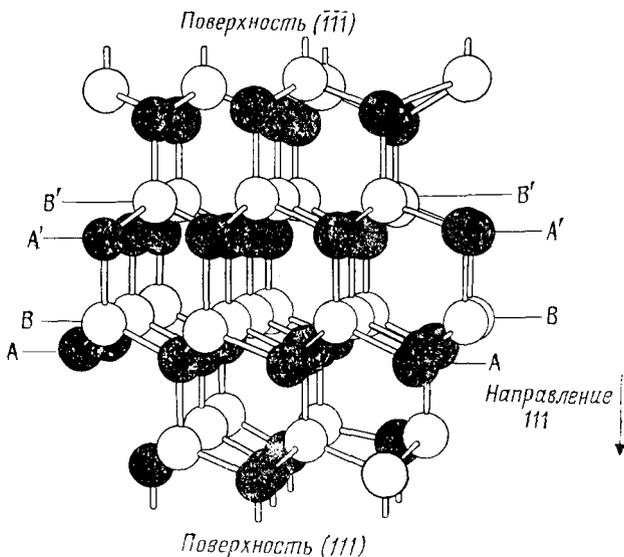


Рис. 1.1. Модель структуры цинковой обманки с поверхностными ступенями соединений $A^{III}B^V$ [389].

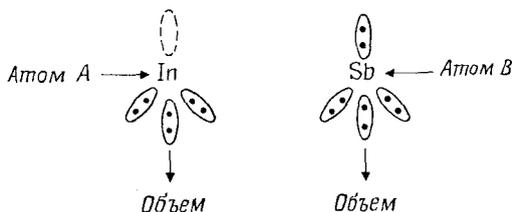


Рис. 1.2. Электронные конфигурации атомов А и В на поверхностях $\{111\}$ соединений $A^{III}B^V$ со структурой цинковой обманки [263].

существующих в кристалле, имеет максимум в точке плавления и уменьшается с понижением температуры.

В совершенной решетке имеется регулярное распределение заряда или энергии. В местах вакансий и межузельных атомов локальное распределение заряда возмущено. Примесный атом, имеющий заряд, отличающийся от заряда собственных атомов, при переходе не только образует вакансию или межузельный атом, но и возмущает локальное распределение заряда.

С вакансиями и примесными атомами замещения связаны поля напряжений. При охлаждении кристалла материал будет пересыщаться этими точечными дефектами. Поэтому будет

иметь место тенденция к общему снижению напряжений за счет удаления избыточных точечных дефектов из твердого раствора. Это может происходить в результате их конденсации в кластеры (*микрододефекты*). В кристаллах, содержащих дислокации, избыточные при данной температуре точечные дефекты могут также аннигилировать на линейных дефектах за счет процесса переползания, тогда как химические примеси могут удаляться из твердого раствора в результате преципитации вдоль дислокационных линий.

1.3. Дислокации

Дислокации в реальных кристаллах обычно имеют сложную природу, однако их можно рассматривать как состоящие из двух основных типов: краевой и винтовой дислокаций. Ниже описана геометрия краевой и винтовой дислокаций с помощью простых моделей.

1.3.1. Краевые дислокации

Краевую дислокацию можно представить как блок кристалла, в котором к верхней его половине приложено сдвиговое напряжение относительно нижней (рис. 1.3), в результате чего часть верхней половины испытала скольжение в направлении EA по плоскости $EADF$. Линия AD определяет границу между областью, где скольжение произошло, и областью, где его не было, и называется *дислокационной линией*. Расположение атомов в области краевой дислокации для кристаллов типа $NaCl$ показано на рис. 1.4. Линия, представляющая собой край плоскости в решетке, есть краевая дислокация.

Если плоскость (или пара плоскостей в случае $NaCl$) введена в кристалл сверху, полученную дислокацию называют положительной. Если же плоскость введена снизу, то дислокация отрицательная. Символически положительные и отрицательные дислокации обозначают соответственно \perp и \top . Так как при повороте кристалла положительные дислокации могут становиться отрицательными и наоборот, такое обозначение фактически произвольно. Действительное различие между положительными и отрицательными дислокациями определяется действующими между ними силами: дислокации противоположного знака притягиваются друг к другу, а одинакового знака отталкиваются.

1.3.2. Винтовые дислокации

Винтовая дислокация может быть представлена смещением части блока кристалла (рис. 1.5). На указанном рисунке материал слева смещен вверх на одну ячейку. В результате на по-

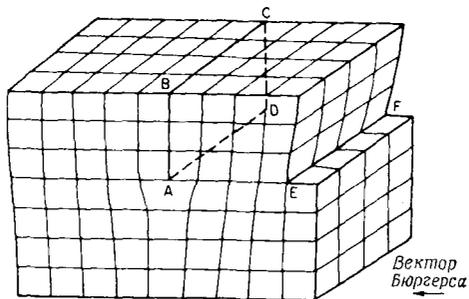


Рис. 1.3. Краевая дислокация в простой кубической решетке.

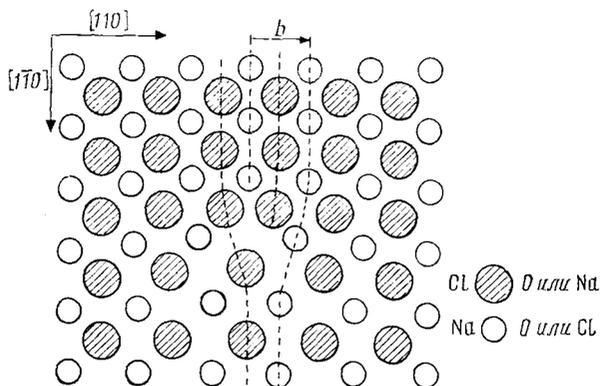


Рис. 1.4. Схематическое изображение краевой дислокации в структуре NaCl. Для сохранения электронейтральности требуется пара плоскостей [25].

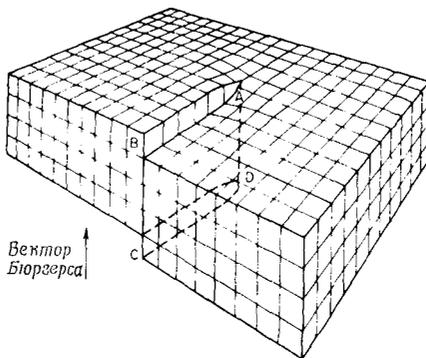


Рис. 1.5. Винтовая дислокация в простой кубической решетке.

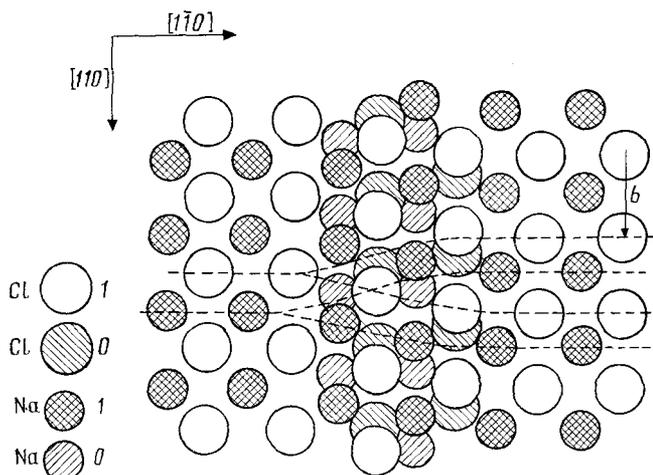


Рис. 1.6. Схематическое изображение винтовой дислокации в структуре NaCl. Для сохранения электронейтральности требуется пара плоскостей $\{25\}$.

верхности образовалась ступенька, которая проходит не через весь кристалл, а только от точки D до края кристалла. Линия DA есть граница между областями кристалла, в которых произошло скольжение и где его еще не было. Расположение атомов в области винтовой дислокации в решетке типа NaCl дано на рис. 1.6. Исследование этой модели показывает, что ее можно описать как спираль на поверхности. Дислокация называется *правовинтовой*, если при наблюдении дислокационной линии сверху спираль приближается к наблюдателю при ее вращении в направлении по часовой стрелке; если спираль приближается при вращении против часовой стрелки, дислокация называется *левовинтовой*. Сделанное разграничение является произвольным.

1.3.3. Краевые дислокации, пересекающие поверхность $\{111\}$ соединений $A^{III}B^V$

Дислокации с краевой компонентой, лежащие в плоскостях $\{111\}$ соединений $A^{III}B^V$ с кристаллической структурой типа цинковой обманки, имеют экстраплоскости на атомах одного типа для положительных (α) дислокаций и на атомах другого типа для отрицательных (β) дислокаций. Так как и положительные, и отрицательные дислокации пересекают поверхности A и B , в этих соединениях могут существовать четыре типа краевых дислокаций (рис. 1.7 и 1.8).

Для $A\alpha$ -дислокации (рис. 1.7, б) крайний атом на пересечении с поверхностью связан лишь дважды (A_2), тогда как для

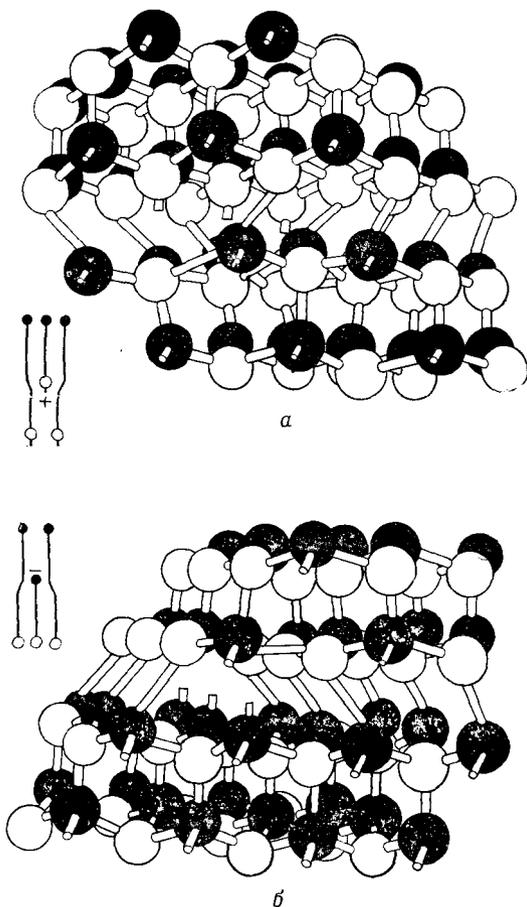


Рис.1.7. Модели краевых дислокаций, пересекающих поверхность А (представляющая интерес поверхность обозначена атомами с выступающими связями): *a* — дислокация, оканчивающаяся в ряду атомов В (положительная); *б* — дислокация, оканчивающаяся в ряду атомов А (отрицательная) [271].

$A\beta$ -дислокации (рис. 1.7, *a*) крайним является атом B_3 . В случае $B\alpha$ - (рис. 1.8, *a*) и $B\beta$ -дислокаций (рис. 1.8, *б*) крайними являются атомы A_3 и B_2 соответственно.

1.3.4. Вектор Бюргера дислокации

Контур в любой плоскости кристаллической решетки, проведенный от атома к атому таким образом, что образует замкнутую петлю, называется *контуром Бюргера*. При наличии внут-

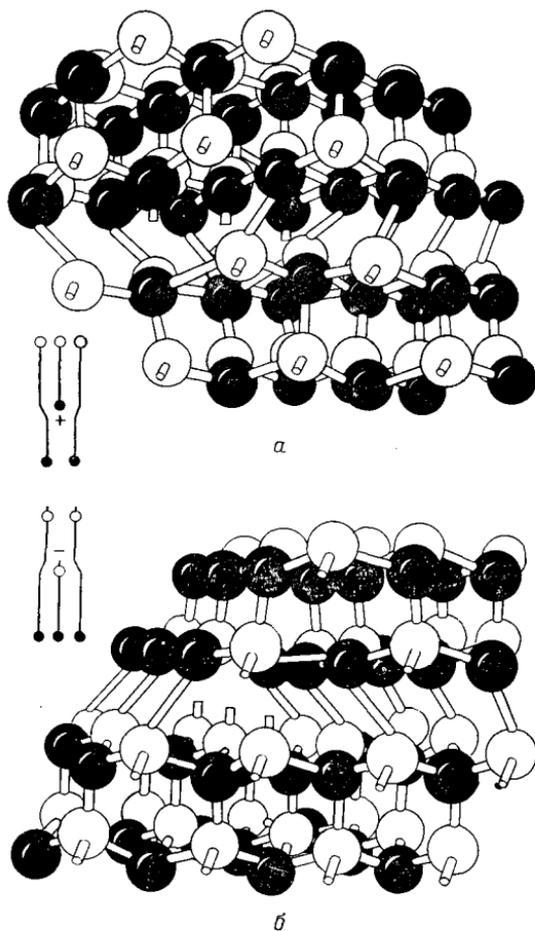


Рис. 1.8. Модели краевых дислокаций, пересекающих поверхность В (представляющая интерес поверхность обозначена атомами с выступающими связями): *a* — дислокация, оканчивающаяся в ряду атомов А (положительная); *b* — дислокация, оканчивающаяся в ряду атомов В (отрицательная) [271].

ри этого контура дислокации он оказывается незамкнутым. Вектор, требуемый для замыкания контура Бюргера, называют *вектором Бюргера дислокации* \mathbf{b} . Вектор Бюргера краевой дислокации перпендикулярен дислокационной линии, а винтовой дислокации — параллелен. Величина вектора Бюргера не зависит от типа дислокации.

Дислокации не могут обрываться внутри кристалла, а могут лишь выходить на его поверхность и на границы зерен. Внутри

кристалла дислокации либо образуют замкнутые петли, либо разветвляются на другие дислокации. При этом сумма их векторов Бюргера равна нулю. Если дислокация с вектором Бюргера \mathbf{b}_1 разветвляется на дислокации с векторами Бюргера $\mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_n$, то выполняется соотношение $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \dots + \mathbf{b}_n = 0$.

1.3.5. Энергия дислокации

Наличие локализованного поля напряжений вокруг дислокации означает, что с последней связана область избыточной упругой энергии. Эта энергия заметно изменяется от точки к точке в области дислокации. Однако если локальные напряжения и деформация известны, то упругая энергия определяется площадью, заключенной под «упругой» частью кривой напряжений, соответствующей области линейных деформаций, где применим закон Гука [171]:

$$u = \frac{1}{2} G \epsilon^2. \quad (1.1)$$

Здесь u — плотность упругой энергии, G — модуль сдвига, ϵ — деформация. Полная упругая энергия получается интегрированием упругой энергии по объему, заключенному между r_0 , выбранному не слишком далеко от ядра дислокации, и радиусом кристалла r . Вычислим упругую энергию винтовой дислокации с помощью рис. 1.9. Расстояние DE есть b , $CD = l$, а r_0 — радиус центрального ядра. Поскольку деформация ϵ вследствие смещения в направлении z винтовой дислокации, параллельной оси Z , определяется соотношением $\epsilon = b/(2\pi r)$, плотность упругой энергии, или работа на единицу объема, равна

$$u = \frac{1}{2} G \epsilon^2 = \frac{1}{2} G (b/2\pi r)^2. \quad (1.2)$$

Так как для сечения цилиндра толщиной δr элементарный объем составляет $2\pi r l \delta r$, полная энергия деформации на еди-

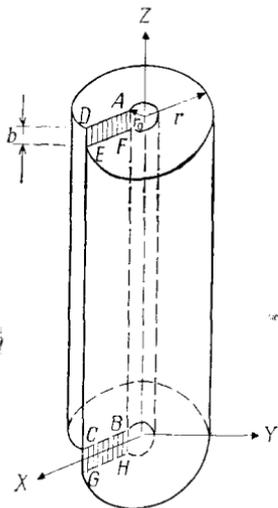


Рис. 1.9. Разрез в цилиндре и смещение, приводящее к образованию винтовой дислокации [171].

ницу длины для винтовой дислокации равна

$$E_{\text{дисл. винт}} = \frac{1}{l} \int_{r_0}^r u 2\pi r l dr = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r}{r_0}. \quad (1.3)$$

Подобным же образом можно показать, что для краевой дислокации справедливо

$$E_{\text{дисл. кр}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{r_0}, \quad (1.4)$$

где ν — коэффициент Пуассона.

Упругая энергия в предположении изотропной упругости для дислокации смешанного типа задается выражением

$$E_{\text{дисл.}}(r) = \frac{Gb^2\alpha}{4\pi} \ln \frac{r}{r_0}, \quad (1.5)$$

а плотность упругой энергии равна

$$u(r) = \frac{Gb^2\alpha}{8\pi^2 r^2}, \quad (1.6)$$

при

$$(u)r = \frac{1}{2\pi r} \frac{dE_{\text{дисл.}}}{dr} \quad (1.7)$$

и

$$\alpha = \cos^2\psi + \frac{\sin^2\psi}{1-\nu}, \quad (1.8)$$

где $b \cos \psi$ — винтовая компонента, а $b \sin \psi$ — краевая компонента вектора Бюргерса \mathbf{b} дислокации.

При $r_0 \rightarrow 0$ в уравнении (1.5) выражение расходится. Однако в области ядра дислокации смещение атомов довольно велико, так что линейная теория упругости здесь не действует.

Франк [245] дал оценку r_0 , предположив, что вне ядра дислокации сдвиговая компонента напряжения меньше 0,1. Поскольку напряжение сдвига $\varepsilon_{z\theta} = 1/2\varepsilon = b/4\pi r$, имеем $b/4\pi r_0 = 0,1$, что дает $r_0 \approx 0,8b$. По оценкам других авторов [382, 219, 220, 211, 871, 55, 117], r_0 изменяется от b до $10b$, хотя уравнение (1.5) справедливо для больших величин r .

На базе численных данных для NaCl [382], Cu [219, 220] Шаарвехтер [732] предположил линейную зависимость энергии в ядре дислокации:

$$E_{\text{дисл. ядра}}(r) = (Gb^2\alpha/4\pi) (r/r_0). \quad (1.9)$$

Однако это уравнение дает бесконечную плотность энергии u при $r=0$ [см. уравнение (1.7)].

Согласно Брэггу [119], ядро дислокации ведет себя подобно скорее жидкости, чем твердому телу. Поэтому плотность энергии в ядре не может превышать удельную скрытую теплоту плавления $\Delta H_{пл}$. Набарро [562] предположил постоянную плотность упругой энергии $\Delta H_{пл}$ в ядре дислокации ($r < r_0$) и приближение континуума в уравнении (1.6) вне ядра ($r > r_0$). Ван дер Хоек и др. [854] считают, что требованию выполнения уравнения (1.6) при больших r и конечной плотности энергии в ядре дислокации удовлетворяет функция плотности энергии вида

$$u(r) = u(0) / [1 + (r^2/r_\Gamma^2)], \quad (1.10)$$

где $u(0)$ есть плотность упругой энергии в центре. Радиус r_Γ — нижняя граница применимости закона Гука — связан с $u(0)$ соотношением

$$r_\Gamma = [r_\Phi \gamma / u(0)]^{1/2}, \quad (1.11)$$

поскольку при больших r выражение (1.10) должно переходить в (1.6). Радиус r_Γ может быть не равен r_0 , хотя оба этих радиуса характеризуют область ядра дислокации. Параметр r в (1.11) есть радиус Франка [243], определяемый как [сравните (1.11) и (1.6)]

$$r_\Phi = Gb^2\alpha / 8\pi^2\gamma, \quad (1.12)$$

где γ — свободная поверхностная энергия. Для того чтобы получить грубую оценку r_Γ , положим $u(0) = \Delta H_{пл}$. Тогда имеем

$$r_\Gamma \approx b(\alpha G / 8\pi^2 \Delta H_{пл})^{1/2}. \quad (1.13)$$

Интегрирование уравнения (1.10) дает общую упругую энергию дислокации:

$$E_{дискл}(r) = \frac{Gb^2\alpha}{8\pi} \ln \left(1 + \frac{r^2}{r_\Gamma^2} \right) = \pi\gamma r_\Phi \ln \left(1 + \frac{r^2}{r_\Gamma^2} \right). \quad (1.14)$$

Согласно (1.14), график зависимости $\exp(E_{дискл}/\pi\gamma r_\Phi)$ от $(r/a_0)^2$ должен быть прямой линией с наклоном $(a_0/r_\Gamma)^2$, где a_0 — расстояние между ближайшими соседними атомами. Ван дер Хоек и др. [854] показали, что данные работы [170] для дислокации $\langle 112 \rangle$ в меди соответствуют такой линейной зависимости при $r_\Gamma = 0,6b$.

Энергия дислокации вне ядра, вычисленная с использованием уравнения (1.5), зависит от величины r . Для кристалла бесконечных размеров энергия одиночной дислокации, очевидно, бесконечна. Однако реальные кристаллы содержат множество дислокаций. При случайном распределении поля напряжений дислокаций гасят друг друга на расстояниях порядка среднего расстояния между дислокациями. Это среднее расстояние со-

соответствует $\sim 10^4$ постоянной решетки, и, следовательно, r следует брать того же порядка. Если предположить, что r_0 находится в пределах одного-двух межатомных расстояний, то отношение r/r_0 равно $\sim 5 \cdot 10^3$. Вектор Бюргерса \mathbf{b} составляет 0,25 нм, а $G = 10^{11}$ Н/м². Тогда $E_{\text{дисл}}$ равна 10^{-18} Дж на одну атомную длину дислокационной линии; при этом величина энергии дислокации изменяется в зависимости от G и \mathbf{b} .

Отметим, наконец, что, поскольку энергия дислокации пропорциональна квадрату вектора Бюргерса \mathbf{b} , дислокация с большим значением \mathbf{b} будет стремиться расщепиться на дислокации с меньшими величинами $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots$, так как $b^2 > b_1^2 + b_2^2 + \dots$.

1.3.6. Скольжение и переползание дислокаций

Подобно точечным дефектам дислокации также могут перемещаться в решетке. Однако движение дислокации ограничено, поскольку она всегда должна быть непрерывной линией.

Под действием приложенного напряжения краевая дислокация может скользить в направлении вектора Бюргерса без добавления или вычитания атомов экстраплоскости. Винтовая дислокация также может испытывать скольжение. Все плоскости, содержащие винтовую дислокацию, содержат и вектор Бюргерса, и, следовательно, винтовая дислокация может скользить в любом направлении. Процесс скольжения идет довольно быстро, поскольку для него не требуется никакой температурной активации. Краевая дислокация также может двигаться в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения путем поглощения или генерации вакансий. В то же время винтовая дислокация не имеет единственной плоскости скольжения (поскольку вектор Бюргерса параллелен дислокационной линии), и, следовательно, движение винтовой дислокации, соответствующее переползанию, невозможно. Однако у винтовой дислокации имеется движение другого типа, которое связано с переползанием. Если линия винтовой дислокации сворачивается в спираль, последняя благодаря наличию краевой компоненты может переползать. Переползание приводит к радиальному расширению спирали в геликоид.

Необходимо отметить, что для движения дислокации за счет переползания энергия активации в первом приближении равна энергии, требуемой для самодиффузии и необходимой для создания вакансий; следовательно, этот процесс медленный.

1.4. Границы между областями различной ориентации

Кристаллические твердые тела состоят из большого числа различным образом ориентированных областей, соприкасающихся по границам, на которых прерывается регулярное распо-

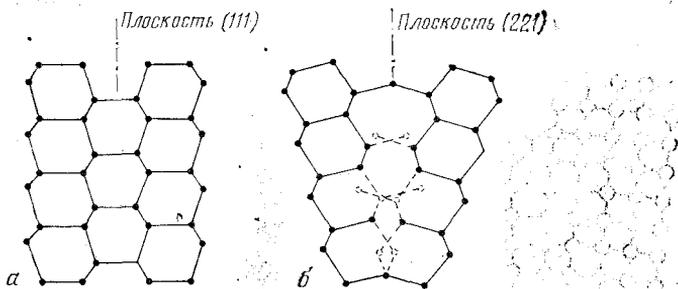


Рис. 1.10. Проекция ($\bar{1}10$) когерентной (двойниковой) границы (111) (а) и полукogerентной границы (221) (б) в структуре алмаза [371].

ложение атомов или ионов. Существует несколько способов согласования двух различно ориентированных областей. В случае когерентных (двойниковых) границ имеется граничный слой атомов или ионов, принадлежащих в равной степени обеим сторонам границы, так что при переходе от одной ориентации к другой нет разрыва связей атомов или ионов (рис. 1.10, а). Кроме того, бывают полукogerентные границы, в которых часть атомных или ионных состояний обеих областей принадлежит границе и между ними имеется простое кристаллографическое соотношение (рис. 1.10, б). Наконец, известны некогерентные (межзеренные) границы с разными степенями свободы, изменяющиеся от наклонных до двойниковых. В первом случае обе области имеют общее направление решетки, а граница совпадает с сеткой чисто краевых дислокаций (рис. 1.11). В последнем случае между двумя решетками связи нет и граница состоит из сетки чисто винтовых дислокаций. Однако, как правило, границы зерен включают краевые, винтовые, а также смешанные дислокации.

1.5. $p-n$ -гомопереходы и двойные гетеропереходы

Имеется возможность создания областей p - и n -типа в объеме кристалла полупроводника, разделенных очень тонким граничным слоем. Этот разделительный слой есть $p-n$ -переход. Толщина граничного слоя между материалами p - и n -типа мала по сравнению со средней диффузионной длиной носителей заряда. При тепловом равновесии в отсутствие приложенного электрического поля поперек этого перехода начальная диффузия носителей приводит к образованию в переходе двойного электрического слоя, полярность которого будет препятствовать дальнейшей диффузии носителей через переход.

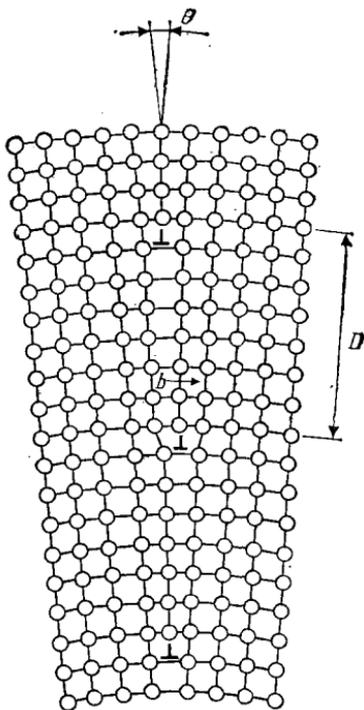


Рис. 1.11. Модель границы наклона.

локаций несоответствия на границе раздела гетероперехода [526, 906]. Линейная плотность $\rho_{\text{л}}$ таких дислокаций связана с разностью постоянных решеток Δa уравнением [820]

$$\Delta a = a_2 - a_1 = a_1 a_2 \rho_{\text{л}} \approx a^2 \rho_{\text{л}},$$

где a_1 и a_2 — постоянные решеток двойного соединения и твердого раствора соответственно. Отсюда для очень малой относительной разности постоянных решеток $\Delta a/a = 10^{-6}$ имеем $\rho_{\text{л}} \approx 1,7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ для системы с $a = 0,59 \text{ нм}$. Имеются данные о том, что за счет присутствия легирующих атомов Zn и Te в $p-n$ -гомопереходах в GaAs линейная плотность дислокаций несоответствия возрастает до 10^3 см^{-1} [820] при $\Delta a/a \approx 1,7 \cdot 10^{-4}$.

Двойные гетеропереходы (рис. 1.12) образуются при выращивании слоя двойного полупроводника (например, InP) или твердого раствора (например, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ и др.) на слое полупроводникового твердого раствора или двойного соединения, так что постоянные решетки обоих слоев на границе раздела перехода одинаковы. В отличие от $p-n$ -переходов, являющихся электронной границей раздела, двойные гетеропереходы представляют собой границу раздела материала.

Добиться точного согласования параметров решеток в гетеропереходе трудно вследствие различий в уровне легирования, составе соединений либо и в том и в другом одновременно [906]. Даже очень малое несоответствие решеток приводит к образованию дис-

1.6. Страты роста, границы зерен и дислокационные стенки

Страты роста (известные также как «полосы роста», «секторное разделение на зоны» или «зонная структура») являются общими дефектами, встречающимися в минералах и кристаллах,

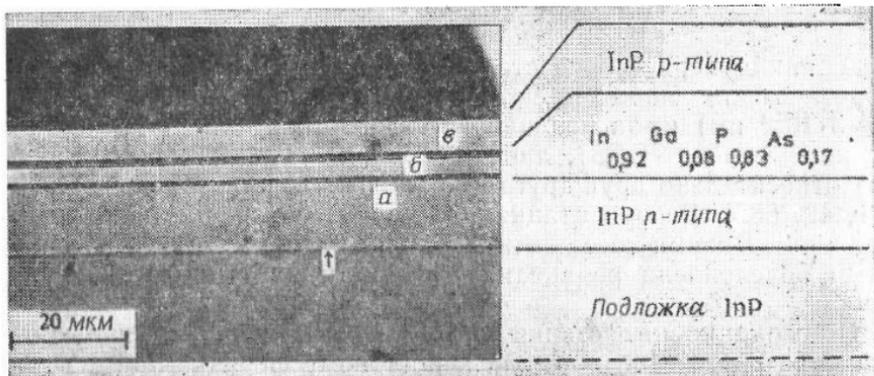


Рис. 1.12. Поперечное сечение двойного гетероперехода $\text{InP—In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}\text{—InP}$, выращенного методом жидкофазной эпитаксии, после химического травления [906].

выращенных из расплава или раствора. Границы зерен роста и дислокационные стенки, как правило, встречаются в кристаллах, выращенных из раствора. Эти дефекты схематически показаны на рис. 1.13 для скола по плоскости $(1\bar{1}0)$ кристалла $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Страты роста (СР) в кристаллах проявляются в виде непрерывных линий, идущих перпендикулярно направлению роста. Они образуются вследствие периодического накопления примесей или нестехиометрического материала, вызванного колебаниями микроскопической скорости роста или толщины диффузионного слоя, что обусловлено неустойчивостью конвекции из-за флуктуаций температуры [41, 42, 189, 459]. Страты роста возникают только в зернах с накоплением примесей и нестехиометрического материала и связаны с очень малым относительным изменением постоянных решеток между смежными стратами [41, 42, 459, 682].

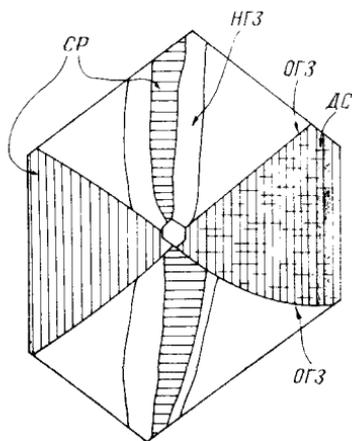


Рис. 1.13. Схема, иллюстрирующая страты роста (СР), обычные границы зерен (ОГЗ), наклонные границы зерен (НГЗ) и дислокационные стенки (ДС), наблюдаемые на срезе $(1\bar{1}0)$ кристалла $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (на основе топограммы Ланга из работы [682]).

Границы зерен роста становятся видимыми, когда растущие рядом зерна либо имеют разницу в постоянных решетке ($\sim 3 \cdot 10^{-4}$ нм) из-за различного содержания примеси (обычные границы зерен — ОГЗ), либо разориентированы (примерно на $3''$) относительно друг друга (наклонные границы зерен — НГЗ) [41, 42, 682]. Разориентация плоскостей поверхности на границах между двумя соседними, свободными от напряжений областями обусловлена релаксацией решетки на свободной поверхности.

Дислокационные стенки проявляются как нерегулярные линии, проходящие по нормали к ростовому фронту. Они есть результат неомогенного накопления примесей вдоль фронта роста, переходящего из одного слоя в следующий по мере роста кристалла [682].

ВЫЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ

За последние тридцать лет рост потребности в кристаллах с повышенным структурным совершенством для использования в производстве электронных приборов и при исследовании механизма пластической деформации способствовал модификации и разработке множества методов выявления дефектов в кристаллах. Опубликованы обзоры по развитию методов выявления дефектов [416, 24]. В настоящей главе приведено краткое описание таких методов.

2.1. Спирали роста

Франк предположил [244], что наблюдаемый экспериментально рост кристаллов при очень малых пересыщениях может иметь место, если растущий кристалл содержит винтовые дислокации. Кристалл вокруг винтовой дислокации не есть совокупность атомных плоскостей, расположенных одна над другой; скорее это одна атомная плоскость в форме геликоида или спиральной лестницы. По мере адсорбции на поверхности и диффузии элементов, определяющих рост, ступенька неограниченно продвигается вокруг дислокации и кристалл растет без зарождения новых слоев. Ближе к линии дислокации ступенька роста движется с большей угловой скоростью, чем на некотором удалении от нее, в результате чего образуется спиральный холм. В простейшем случае, когда вектор Бюргерса винтовой дислокации равен одному межплоскостному расстоянию, высота ступеней роста будет также равна одному межплоскостному расстоянию. Таким образом, существование ступеней на поверхности кристалла облегчает обнаружение точки выхода винтовой дислокации.

Наблюдение ступеней возможно только при достаточном разрешении. Используемые для этого методы включают в себя многолучевую интерферометрию, фазовоконтрастную микроскопию и оттенивание поверхности металлом и приготовление реплик с их последующим исследованием в электронном микроскопе. Первым было опубликовано сообщение о дислокационных спиралях в естественном берилле [305], после чего появились ра-



Рис. 2.1. Спирали роста на поверхности (001) бихромата калия [798].

боты мелого ряда исследователей [188, 867, 20, 237—239, 789, 862, 798]. В большинстве случаев ступени оказались мономолекулярными, как и ожидалось на основании теории.

Часто на поверхности растущего кристалла наблюдали спирали не мономолекулярной высоты, а с высотой ступеней порядка нескольких мономолекулярных слоев. Поскольку дислокация с большим вектором Бюргерса энергетически невыгодна, «гигантская» спираль не может соответствовать единичной дислокации. Такая спираль в действительности соответствует группе дислокаций, каждая из которых имеет единичный вектор Бюргерса, и видимым слоям, берущим свое начало от каждой винтовой дислокации. На рис. 2.1 показан пример спиралей, начинающихся из группы дислокаций. Множество наблюдений спиралей роста со ступенями мономолекулярной высоты описано в работах [868, 193].

Спирали образуются только на поверхности кристаллов, выращенных при низкой степени пересыщения. Поверхности кристаллов, выращенных при высокой степени пересыщения, довольно гладкие, без спиралей, однако это не означает, что в таких кристаллах нет винтовых дислокаций. Более того, краевые дислокации также образуют ступени роста и, следовательно, могут быть обнаружены (см. разд. 3.3.3).

2.2. Химическое травление

2.2.1. Ямки травления

Если атомы спирали роста можно было бы удалять способом, обратным ее формированию, имелась бы возможность выявлять несовершенства, являющиеся причиной спиралей роста, по остающимся после этого углублениям. Впервые ямки травления на спиральных ростах были получены Хорном и Геверсом при изучении SiC [377, 282, 280, 281]. Авторы обнаружили также образование изолированных ямок травления, не связанных с винтовыми дислокациями, выстраивание ямок вдоль линий скольжения и так называемые каналы растворения, сформированные близко расположенными ямками травления. Почти одновременно с этими работами появились и другие сообщения о ямках в полосах скольжения [21, 409, 1]. Действительно, наблюдение отдельных ямок травления в полосах скольжения [260, 652, 22] вызвало интерес к применимости и полезности метода ямок травления для исследования пластической деформации кристаллов [289].

Изучение каналов растворения и ямок травления на субграницах в алюминии [491, 493] говорит о том, что ямки на границах образуются на отдельных дислокациях. В работе [874] зафиксированы замечательные подтверждения однозначного соответствия между ямками травления и дислокациями. Авторы измерили изменение ориентации θ на чистой границе наклона в германии и сравнили расстояние D между дислокациями, вычисленное по отношению $\theta = b/D$, с измеренным расстоянием между ямками травления на границе. Вычисленные и измеренные значения расстояний оказались одинаковыми. Поскольку чистая граница наклона состоит из чисто краевых дислокаций, эти результаты показывают, что ямки травления могут являться местами выхода и краевых, и винтовых дислокаций.

2.2.2. Спирали химического травления

Предполагали, что спиральные углубления образуются в процессе, обратном росту спирали. Поэтому наблюдение неспиральных ямок травления на местах спиралей [377, 282, 280, 281] оказалось неожиданностью. Почти одновременно несколько авторов [217, 156, 50, 873] обнаружили спиральные ямки травления с высотой ступени в сотни нанометров. Было сделано предположение [217], что такие ямки располагаются в местах выхода винтовых дислокаций, имеющих большие векторы Бюргерса, равные высоте ступени спирали.

Согласно предположению, сделанному в работе [26], спиральная конфигурация ямки травления может получаться при травлении геликоидальных дислокаций. Тангенциальное расстояние между двумя соседними ступенями спирали является мерой диаметра спирали, а высота ступени спирального углубления соответствует шагу спирали. Подобное объяснение принято и для спирали травления на германии [218]. Данные работы Дэша [177] о том, что геликоидальные дислокации в кремнии обуславливают появление спиральных ямок травления, подтверждают это предположение. Обнаружено [180], что число полученных спиральных ямок травления больше числа геликоидальных дислокаций, поэтому можно предположить, что большая часть спиральных ямок травления не связана с дислокациями. Ланг считает [495], что образование скоплений (пучков) задерживающихся или продвигающихся вперед атомных ступеней, часто возникающих на наклоненной на малые углы поверхности кристалла с плотноупакованными атомными плоскостями, может быть причиной образования непрерывных ступеней; в связи с этим в микроскопе видны ступени и искажения на ранних этапах формирования.

Имеются сообщения о спиральных травлениях на множестве других кристаллов [611, 635, 451, 616, 604, 401, 414, 415] и предположения о том, что спиральные ямки зарождаются на дислокациях, заканчивающихся на поверхности [611, 635, 616, 604, 401, 414, 415]. На рис. 2.2 приведен пример спиральных ямок травления, образовавшихся на поверхности (0001) графита с высотой ступени $\sim 2,5$ мкм, а на рис. 2.3 показаны спиральные ямки травления с высотой ступеней от 10 до 25 нм, наблюдаемые на грани (100) кристалла LiF после γ -облучения. Существенной особенностью, общей для большинства спиралей травления в щелочно-галогидных кристаллах, является то, что они редко содержат более одного-двух витков, тогда как в других кристаллах спирали содержат несколько витков. Кроме того, почти никогда спирали травления противоположного знака не наблюдаются на парных гранях, полученных раскалыванием кристалла; при этом центры спиралей четко не определяются. Помимо наблюдения спиралей противоположного знака на таких парных гранях свойства спиралей можно объяснить существованием геликоидальных дислокаций, длина которых определяется видом кристалла и обработкой, которой он был подвержен.

2.2.3. Бугорки травления

В некоторых случаях в результате травления образуются не ямки, а бугорки травления. Бугорки наблюдались в Fe [864], Al [595], Ta [44], Zn [121], Nb [916], Sn [373, 366], W [69], Ge

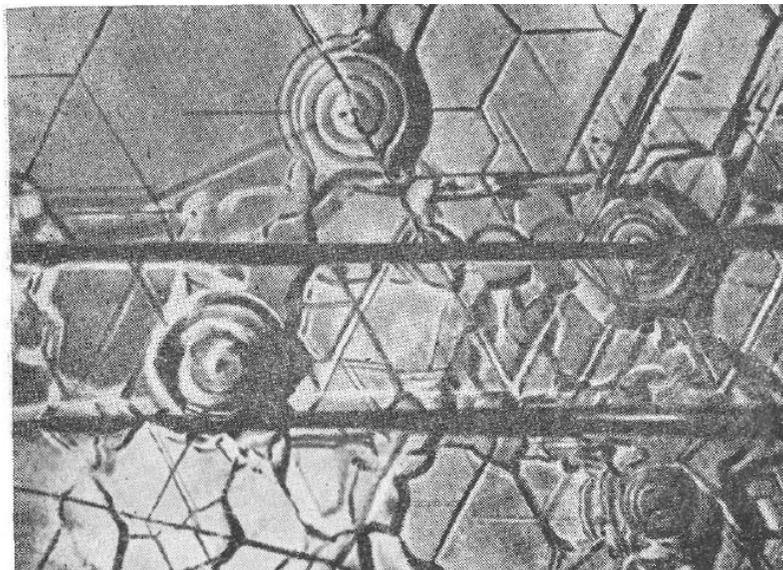


Рис. 2.2. Спиральные ямки травления, полученные на грани (0001) естественного графита после травления в течение 10 мин в Na_2O_2 при 380°C [611].



Рис. 2.3. Микрофотоснимок двойных спиралей, наблюдаемых на грани (100) LiF после γ -облучения и травления в течение 10 с в водном растворе с содержанием ионов Fe^{3+} , равным $9 \cdot 10^{-6}$ [401].

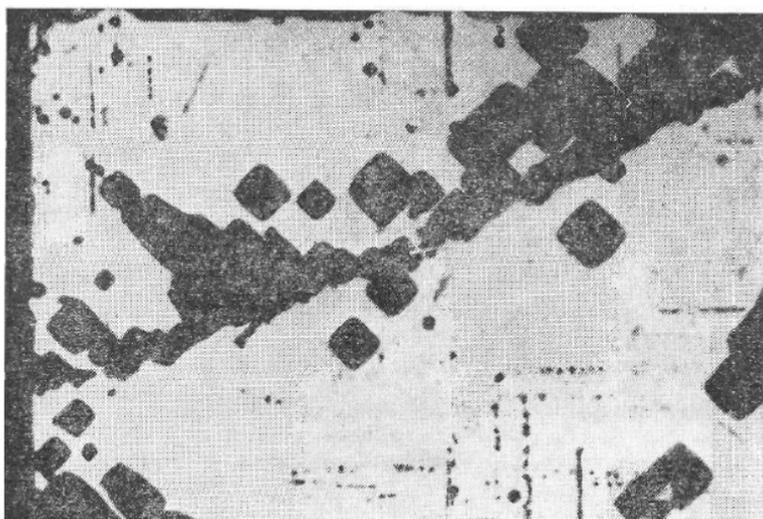


Рис. 2.4. Пирамидальные бугорки травления, полученные на поверхности (100) кристалла MgO, помещенного в H_3PO_4 [718].

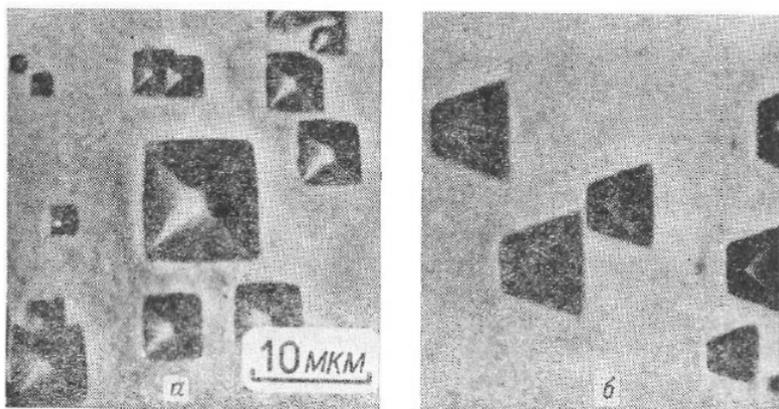


Рис. 2.5. Бугорки травления, выявленные в местах выхода дислокаций на гранях а) (100) и б) (102) белого олова раствором, состоящим из 10 мл HCl, 10 г NH_4NO_3 , 50 мл H_2O и небольшого количества $CuSO_4$ [366].

[57], кварце [835], SiC [631], $BaTiO_3$ [772], MgO [283, 114, 718, 792, 710, 713] и InP [838]. В Fe, Ta, Nb, Sn, кварце, SiC и MgO бугорки развивались на месте выхода дислокаций. Пирамидальные бугорки травления на поверхности кристаллов MgO и Sn показаны на рис. 2.4 и 2.5 соответственно.

Бугорки, видимые на поверхности кристалла, либо имеют жесткую кристаллографическую связь с кристаллической структурой, либо вовсе не являются кристаллографическими. Бугорки последнего типа устойчиво образуются как результат своего рода перероста в травящей среде [838, 718, 710], тогда как бугорки первого типа развиваются как результат защиты данного участка поверхности от травления. Бугорки возникают либо на определенных местах, которыми, по-видимому, являются скопления примесей на дислокациях, нерастворимые во время травления [373, 631, 366] или перед началом травления [718, 792, 713], либо на случайных местах поверхности [57, 838, 710]. Однако во многих случаях детали процесса формирования бугорков остаются непонятными (см. разд. 4.2.1 и 8.2).

2.2.4. Электролитическое травление

Данный метод применим, в частности, к металлам и неорганическим полупроводникам и предполагает окисление этих материалов до некоторой более высокой степени, в результате чего они становятся растворимыми в электролите. При соответствующих условиях фигуры травления, образованные на поверхности, связаны с дислокациями. Этот процесс обычно трактуется с позиций электрохимической теории окисления и уменьшения потенциалов; по своей природе он аналогичен коррозии [408, 813].

2.3. Термическое травление

Когда кристалл нагревается до высокой температуры, идет испарение с поверхности, т. е. процесс, обратный тому, что происходит при росте; при этом часто образуются ямки травления. Такие термические ямки травления на поверхности мышьяка [690] и сурьмы [689] коррелируют с дислокациями, выявленными химическим травлением и сопоставлением поверхностей раскола после испарения. Имеются сообщения как о взаимно-однозначном соответствии термических ямок травления и дислокаций [72, 216, 791, 608], так и об отсутствии такого соответствия [130, 199]. В некоторых случаях термические ямки травления образованы на дислокациях, загрязненных примесями [216, 791, 608], или на скоплениях примесей [198].

Интересная особенность термических ямок травления состоит в том, что при низких температурах они кристаллографически ориентированы, а при температурах, близких к точке плавления кристалла, имеют круговую морфологию [615, 831] (см. разд. 4.2.2.2). Круглые ямки, подобно кристаллографически ориентированным ямкам травления, обычно имеют террасчатое строение в форме концентрических колец, начинающихся с не-

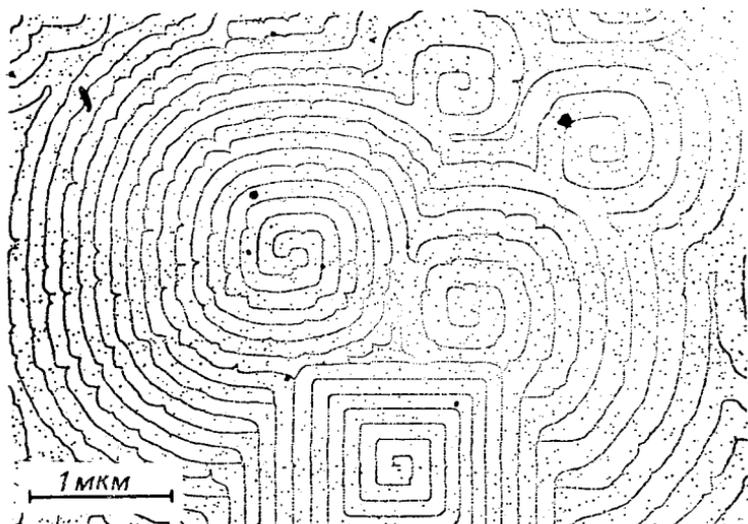


Рис. 2.6. Спиральные ступени, выявленные на грани (100) NaCl испарением на дислокациях с разными векторами Бюргера [446].

которого источника, однако иногда на поверхности наблюдаются спирали испарения [614].

Несмотря на то что термическое травление обычно рассматривается как процесс, обратный росту, сомнительно, чтобы видимые в оптический микроскоп спирали испарения, в частности на поверхности щелочно-галогидных кристаллов, со ступенями очень большой высоты, были сформированы этим механизмом. Механизм термического травления ямок не ясен, но весьма вероятно, что здесь может играть определенную роль механизм формирования ямок при химическом травлении. Тем не менее имеется принципиальное различие в термическом и химическом формировании ямок травления. При термическом травлении перенос испаряемого материала идет только в направлении от поверхности. Следовательно, термическое травление по максимуму может определяться объемной диффузией испаряемого материала, когда испарение осуществляется в некой газовой атмосфере. Очевидно, в вакууме объемная диффузия не может иметь места.

Мощным средством изучения микроморфологии поверхностей кристалла при испарении является декорирование поверхности напылением золота и последующее исследование в электронном микроскопе [71]. Этим методом были изучены элементарные процессы роста и испарения кристалла [72, 73, 446].

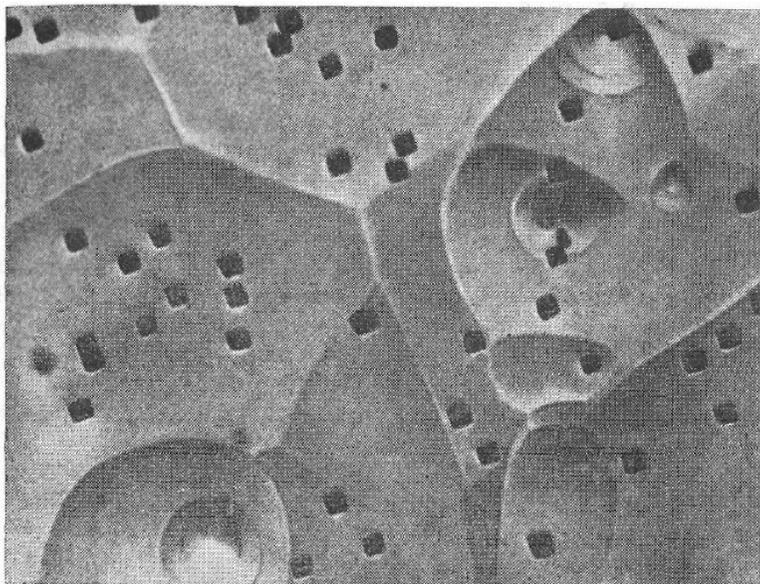


Рис. 2.7. Места выхода дислокаций и зарождения оксида на поверхности (100) Ge, подвергнутого травлению в CP_4 и окисленного в низком вакууме [226].

На рис. 2.6 показано три типа спиралей испарения: кольцевая, двойная и квадратная спирали на поверхности (100) кристалла $NaCl$. Как можно видеть, ступени спиралей кольцевого типа имеют одинаковую высоту, а высота ступеней квадратной спирали в два раза выше.

2.4. Избирательное окисление

Дислокации являются активными центрами химических реакций, и, следовательно, их химическую реакционную способность можно использовать для выявления дислокаций в кристаллах. Было показано, что Cu [914], Ag [520] и сплавы $Fe-Ni$ [793] избирательно окисляются на дислокациях. В некоторых случаях, напротив, окисления на дислокациях нет, как показано на рис. 2.7 [226].

Рассматриваемый метод состоит в нагревании кристалла в течение некоторого времени при соответствующей температуре в воздухе или в другой окислительной атмосфере. Вследствие разной реакционной способности поверхности кристалла и некоторых ее активных точек конфигурацию такой окисленной поверхности можно наблюдать в оптическом микроскопе.

2.5. Избирательная дегидратация и разложение

При нагревании кристалла, в структуру которого входят молекулы воды или состоящего из радикалов, таких, как карбонат и аммоний, в вакууме или на воздухе происходит их разложение. Начальную стадию зарождения центров в процессе разложения можно наблюдать в оптическом микроскопе.

На основе анализа картин ямок травления и разложения было показано [124, 536], что при всех возможных вариантах дегидратация в гипсе не локализована на дислокациях. В то же время в другой работе [637] сообщалось, что центры дегидратации в гипсе соответствуют местам выхода дислокаций. В работе [622] также сделан вывод о том, что дегидратация инициируется на дислокациях, выходящих на плоскость скола кристаллов гексагидрата сульфата алюминия гуанидина. В этих экспериментах дегидратация проводилась в атмосфере воздуха.

Убедительное доказательство наличия корреляции между центрами разложения и дислокациями было получено при исследовании поверхностей скола $\{10\bar{1}2\}$ кальцита (CaCO_3) и поверхностей $\{001\}$ $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [817, 818]. Было установлено, что области разложения, образовавшиеся в вакууме, сформированы избирательно на изолированных и выстроившихся в стенку дислокациях (как краевых, так и винтовых) и легко образуются на ступеньках скола. Авторы упомянутых работ обнаружили, что дислокации, принадлежащие некоторым системам скольжения, активны на начальных этапах разложения и надежное, но не взаимно-однозначное соответствие между дислокациями и центрами разложения наблюдается при малом их содержании и низких скоростях разложения.

2.6. Травление ионной бомбардировкой

Ионная бомбардировка поверхностей кристалла при низких энергиях ионов (100—1000 эВ) и низких давлениях газа (0,1—1 Па) приводит к образованию кратеров [911], ямок [884, 206, 761] и бугорков [532]. Формирование этих особенностей в общем случае объясняется колебаниями скорости распыления поверхности вследствие существования на ней нерегулярностей и дефектов. Коль скоро на поверхности образовалась некоторая особенность, дальнейший ее рост в основном определяется угловой зависимостью выхода распыления [776, 146, 814, 911], в то время как собственно зарождение происходит на дефектах, иондуцированных излучением [358], или на примесях [885]. Неко-

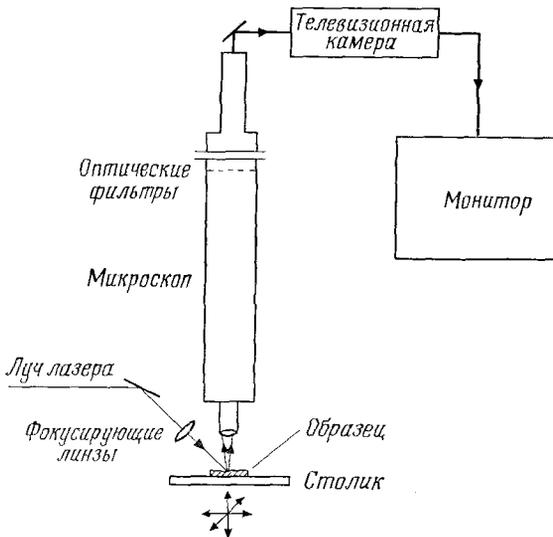


Рис. 2.8. Схема, иллюстрирующая принцип метода фотолюминесценции [547].

горые результаты говорят о том, что малоугловые границы и изолированные краевые дислокации, изначально присутствующие в кристаллах, выявляются этим методом [761], по-видимому, в результате сегрегации примесей на дислокациях.

2.7. Методы, основанные на регистрации ускоренной безызлучательной рекомбинации

В большинстве материалов дислокации создают связанные энергетические состояния для электронов или дырок (или для тех и других) в запрещенной зоне, в результате чего дислокации могут действовать как основные центры безызлучательной рекомбинации. Поэтому дислокации, а также и другие дефекты можно непосредственно наблюдать в виде темных областей на светлом фоне за счет усиленной безызлучательной рекомбинации в их окрестности. Эффективность рекомбинации в материалах используется при выявлении дефектов методами фото-, катодо-, электролюминесценции и наведенного тока. Схема установки для метода фотолюминесценции показана на рис. 2.8. Обычный газовый лазер, линии излучения которого соответствуют энергии фотонов, достаточной для основного возбуждения материала, подлежащего исследованию (энергия

больше ширины запрещенной зоны), фокусируется на образец, а поле люминесценции наблюдается на телевизионном экране через окуляр оптического микроскопа. Достижимое в фотолюминесценции разрешение (обычно это 2—5 мкм) хуже разрешения оптического микроскопа.

Метод наведенного тока в растровом электронном микроскопе (РЭМ НТ) основан на сборе носителей заряда, генерированных в образце падающим электронным лучом, на p — n -переходе (гомопереходе — ГП) внутри образца (рис. 2.9) или на барьере Шоттки (БШ), получаемом напылением на поверхность образца тонкого слоя металла (рис. 2.10). При исследовании материала n -типа методом РЭМ НТ/ГП (рис. 2.9) область p -типа создается диффузией бора, так чтобы p — n -переход образовался на глубине $\sim 1,5$ мкм. Затем поверхность покрывается тонким слоем оксида. При ускоряющем напряжении 15—30 кВ, при котором электроны рассеиваются в материале на расстоянии порядка толщины слоя p -типа, дефекты, лежащие в области n -типа вблизи p — n -перехода, наблюдаются как темные точки.

Недостаток метода РЭМ НТ/ГП состоит в том, что требуется изготовление p — n -перехода, а это может изменить распределение уже существующих дефектов или ввести новые. Другой метод (РЭМ НТ/БШ) можно использовать для изучения поверхности полупроводника любого типа. Схема реализации метода показана на рис. 2.10, а для полупроводника n -типа. Образец с соответствующими электрическими подключениями устанавливается в РЭМ, и на него подается обратное смещение в диапазоне от 1 до 5 В. Электронный зонд генерирует в области барьера Шоттки пары электрон — дырка, разделяемые полем барьера. Получаемый в результате ток подается на усилитель, после чего используется в качестве видеосигнала для формирования изображения наведенного тока на экране РЭМ.

В методе катодолюминесценции образец наклонен к световоду, связанному с фотоумножителем и видеоусилителем, для получения изображения. Этот метод аналогичен методу фотолюминесценции, и образцы, приготовленные для НТ/ГП и НТ/БШ, можно с тем же успехом использовать для изучения топографии катодолюминесценции.

Другим методом, близко связанным с описанными выше, является *электролюминесценция*. Однако требования к подготовке образца делают его менее привлекательным для исследования дефектов.

Имеется ряд работ [122, 175, 887, 824, 98, 565] по изучению корреляции изображений, полученных разными методами, с дислокациями. Как правило, для этого сравнивают темные точки, фиксируемые разными методами наблюдений, как между

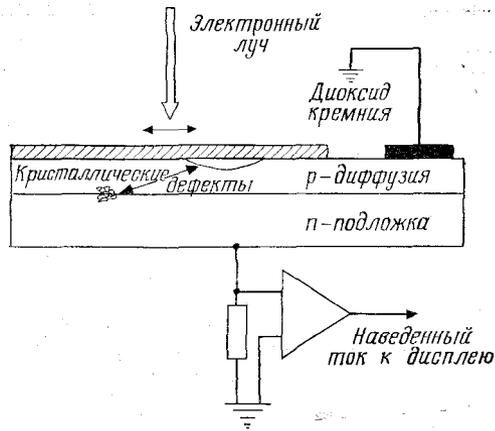
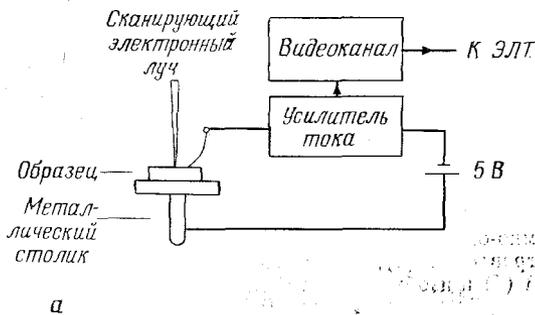
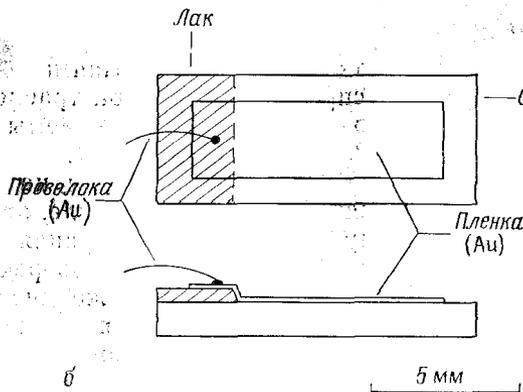


Рис. 2.9. Схема, иллюстрирующая принцип метода наведенного тока в растровом электронном микроскопе на гомопереходе [362].



а



б

Рис. 2.10. а — схема, иллюстрирующая принцип метода РЭМ НТ/БШ для полупроводника *n*-типа; б — приготовление образца [175].

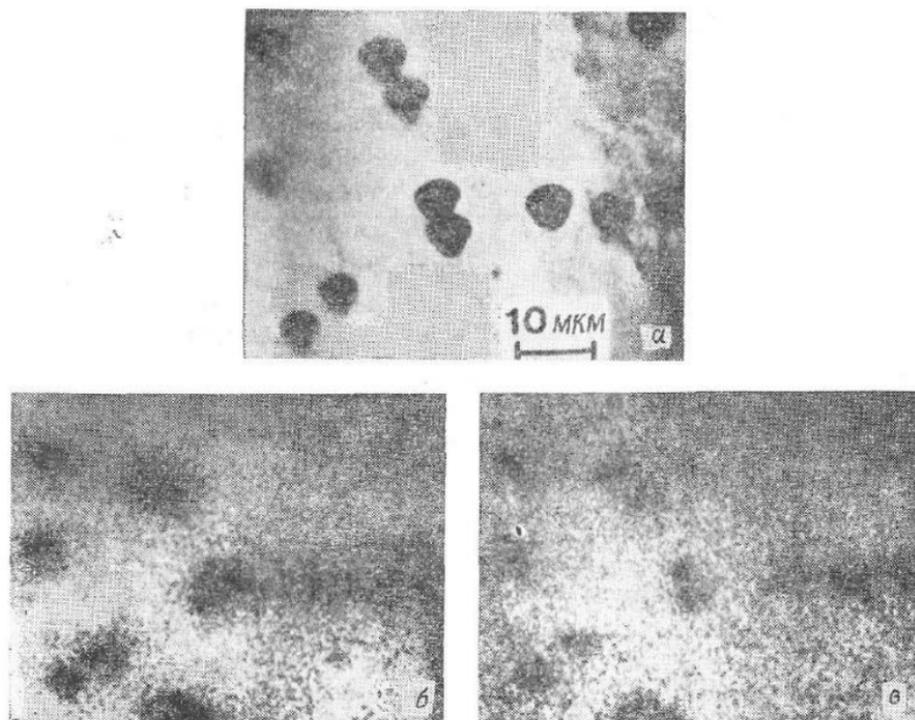


Рис. 2.11. Взаимно-однозначное соответствие между распределением дислокационных ямок травления (а), изображением в режиме катодолуминесценции с помощью РЭМ (б) и изображением в режиме НТ (в) одной и той же области слоя GaP [887].

собой, так и с ямками травления. Пример взаимно-однозначного соответствия между распределениями ямок травления, точек катодолуминесценции и точек НТ/БШ, наблюдаемыми в одной и той же области слоя GaP, показан на рис. 2.11.

Эффективность электрической рекомбинации на дислокациях в полупроводнике зависит от их характера, т. е. от структуры ядра дислокаций. Поэтому надежная информация о влиянии характера и типа дислокаций на эффективность рекомбинации обеспечивается исследованием одних и тех же дислокаций по изображениям НТ в РЭМ и по изображениям в просвечивающем электронном микроскопе в режиме слабого пучка [98, 598]. За более подробной информацией мы отсылаем читателя к работам по фотолуминесценции [354, 402, 900, 547], РЭМ НТ [175, 870, 900, 362], катодолуминесценции [151, 866, 122, 175, 887, 824, 870, 565, 148, 521] и электролюминесценции [917, 436, 402].

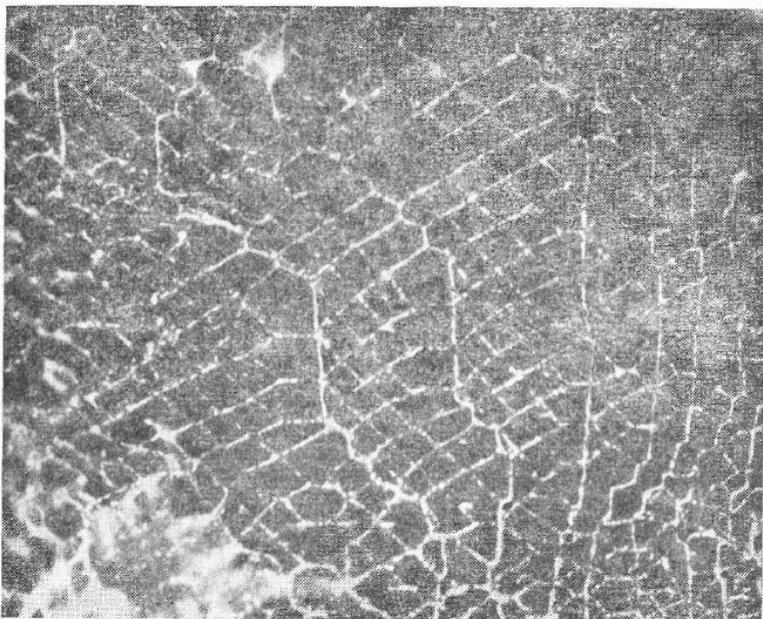


Рис. 2.12. Прямоугольная сетка дислокаций в КСl, декорированном частицами серебра [24].

2.8. Методы декорирования

Методы декорирования предполагают нагревание кристалла до температуры, при которой на местах дислокаций протекает процесс преципитации соответствующих декорирующих веществ, добавляемых намеренно или уже имеющих в решетке в качестве примесей. Преципитация должна идти таким образом, чтобы образовывались частицы, размер которых меньше предела разрешения дислокаций, но достаточно крупные, чтобы быть видимыми в результате рассеяния света. Такие частицы в зависимости от размера можно наблюдать либо в проходящем, либо в отраженном свете.

Для различных кристаллов (от полупроводниковых до щелочно-галогидных) применяется несколько методов декорирования, позволяющих изучать геометрию дислокаций и их реакции. Пример дислокационной сетки показан на рис. 2.12. Краткое изложение развития методов декорирования дислокаций сделал Митчелл [546]; см. также обзор Амелинка [24].

2.9. Топографические методы

Основой для обнаружения дислокаций методами рентгеновской топографии является разница в интенсивности рентгеновских лучей, дифрагировавших или прошедших через совершенные области кристалла, удаленные от дислокаций, и через несовершенные области вблизи дислокаций. Эти методы дают неувеличенную топографическую проекцию на фотопластинках высокого разрешения, чувствительных к рентгеновскому излучению, где дислокации выглядят как контрастные темные линии.

В течение последних тридцати лет было разработано несколько методов со множеством вариантов реализации. Методы имеют некоторые общие процедурные особенности. Так, в падающем пучке используется характеристический рентгеновский спектр, обычно K_{α} -линия. Коллимирования падающего пучка кристаллом, как правило, не требуется, однако оно часто применяется главным образом для ограничения вертикальной расходимости, чтобы исключить опасность облучения и ограничить экспонируемую область кристалла. Схемы реализации различных методов, которые последовательно описаны ниже, показаны на рис. 2.13, *a—e*.

а) Метод обратного отражения Берга — Барретта, впервые примененный в работах [574—576]. Метод предполагает дифракцию рентгеновского луча от той же стороны кристалла, куда входит падающий луч. Кристалл устанавливается под углом Брэгга и регистрируется дифрагировавший луч. Это дает проекцию дислокационной структуры на поверхности кристалла и вблизи от поверхности.

б) Метод Берга — Барретта на прохождение, разработанный Лангом [496—498]. Здесь кристалл устанавливается в положение брэгговского отражения от определенного набора плоскостей. Коллимированный пучок проходит через кристалл. Луч, прошедший прямо, задерживается экраном, а дифрагировавший луч регистрируется на фотопластинке. Для того чтобы просканировать весь кристалл, последний медленно перемещают вместе с фотопластинкой.

в) В отличие от метода «б» данный метод на прохождение допускает использование более толстых кристаллов. Дифрагировавший и прошедший пучки выходят с одной и той же стороны кристалла. Регистрируются оба луча.

г) и д) Метод Барта — Хоземанна [53] и метод Отье [40]. Представляют собой сочетание методов «б» и «в».

е) Метод двухкристального отражения [106, 107]. Является модификацией метода «а».

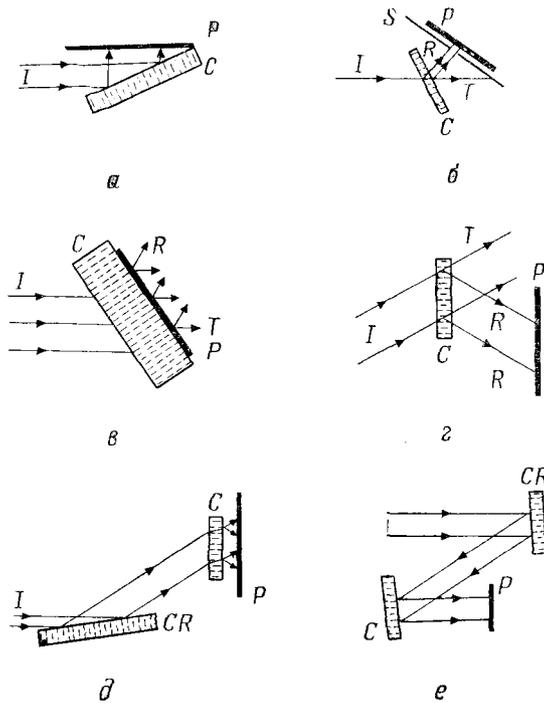


Рис. 2.13. Геометрическое представление различных рентгенотопографических методов: *a* — Ньюкирк [574-576]; *b* — Ланг [496-498]; *в* — Борман и др. [112]; *г* — Барт и Хоземанн [53]; *д* — Отье [40]; *e* — Бонз и Капплер [107, 106].

В рентгенотопографических методах исследование контраста изображения, образовавшегося в результате дифракции от различных систем кристаллографических плоскостей, пересекающихся дислокацией, позволяет определить направление вектора Бюргерса дислокации. Зная геометрическую форму и вектор Бюргерса, можно различать дефекты, образовавшиеся в процессе роста и после него, дислокации краевые и винтовые, дислокации и другие дефекты, такие, как двойники, дефекты упаковки, полосы сегрегации примеси и т. д.

Дислокации, образовавшиеся во время роста при высоких температурах, как правило, искривлены в результате переползания, в то время как возникшие при температурах, ненамного превышающих комнатную, обычно прямые, почти нормальные к граням роста. В кристаллах, выращенных из раствора, линия дислокации, которая выходит из одной ростовой грани и входит в другую, резко изменяет свое направление, так что опять ока-

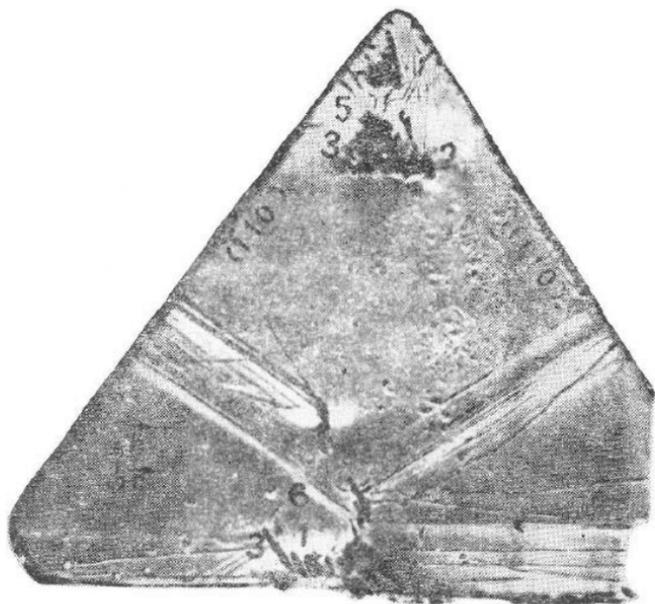


Рис. 2.14. Рентгеновская топограмма кристалла TGS, на которой видны дислокации, выходящие из затравки, и включения [404].

зывается нормальной к грани. По этим тонким различиям, точно обнаруживаемым рентгеновской топографией, можно получить информацию не только о кристаллическом совершенстве, но и о механизме роста и форме модификации кристалла. Рентгеновская топограмма на рис. 2.14 иллюстрирует некоторые описанные выше особенности кристаллов, выращенных из раствора.

Для получения рентгеновских топограмм вследствие малой интенсивности облучающего потока требуются большие времена экспозиции. Это ограничение частично удается преодолеть, применяя рентгеновские трубки с вращающимся анодом, обеспечивающие гораздо большие потоки излучения. Однако при регистрации фотографий на месте с помощью как обычных источников рентгеновского излучения, так и трубок с вращающимся анодом нельзя изучать поведение дефектов в динамике. Для получения топограмм на месте и для выполнения прецизионных измерений искажений решетки недавно было использовано синхротронное излучение [683].

Чтобы исследовать топограмму по методу Ланга, образец должен быть не очень толстым, поскольку многие материалы имеют большой коэффициент поглощения. Этот недостаток в какой-то мере нейтрализуется при нейтронной топографии, так

как для большинства материалов коэффициент поглощения нейтронов во много раз меньше, чем рентгеновских лучей. В результате можно исследовать гораздо более толстые кристаллы, в частности только что выращенные. Однако исследование методом нейтронной топографии возможно только ценой потери разрешения, составляющего ~ 30 мкм.

В заключение рекомендуем читателю ознакомиться с рядом обзоров по методам топографии [24, 499, 500, 808, 41, 42, 809, 683].

2.10. Метод фотоупругости

Метод фотоупругости или двойного лучепреломления на напряжениях основан на том, что напряженная область оптически изотропного материала ведет себя как анизотропный кристалл с двойным лучепреломлением. Исследование такого материала в скрещенных поляризаторах выявляет картину характеристических напряжений вокруг краевой дислокации, имеющую вид розетки. Эта розетка проявляется в виде отдельных черных или белых лепестков как результат наложения микронапряжений, окружающих дислокацию, и фоновых напряжений, присутствующих в кристалле. Форма розетки определяется углом между вектором Бюргерса этой дислокации и вектором поляризации падающего плоскополяризованного света.

По такой картине напряжений можно определить ось дислокационной линии, а также направление, величину и знак вектора Бюргерса. Винтовая дислокация не создает видимой картины напряжений при наблюдении вдоль ее оси. В случае смешанной дислокации вектор Бюргерса можно вывести из картины напряжений, связанных с краевой компонентой.

Чувствительность метода фотоупругости к обнаружению отдельных дислокаций возрастает вместе с твердостью, постоянной фотоупругости материала и величиной вектора Бюргерса данной дислокации. Изображения изолированных дислокаций при двойном лучепреломлении обнаруживают две особенности [527], что можно видеть на рис. 2.15. Во-первых, размер изображения дислокации увеличивается с расстоянием между дислокацией и ее соседями (сравните дислокации G с F и B с C и D на рис. 2.15). Это связано с тем фактом, что изображение дислокации возникает в области, где поле ее упругих напряжений доминирует над полями напряжений соседних дислокаций. Такая особенность изображений при двойном лучепреломлении позволяет наблюдать высокую плотность дислокаций в кристалле. Вторая особенность состоит в том, что дислокации на сером фоне наблюдать легче, чем на черном, в чем можно убедиться, сравнивая изображения дислокации A на рис. 2.15 и дислока-

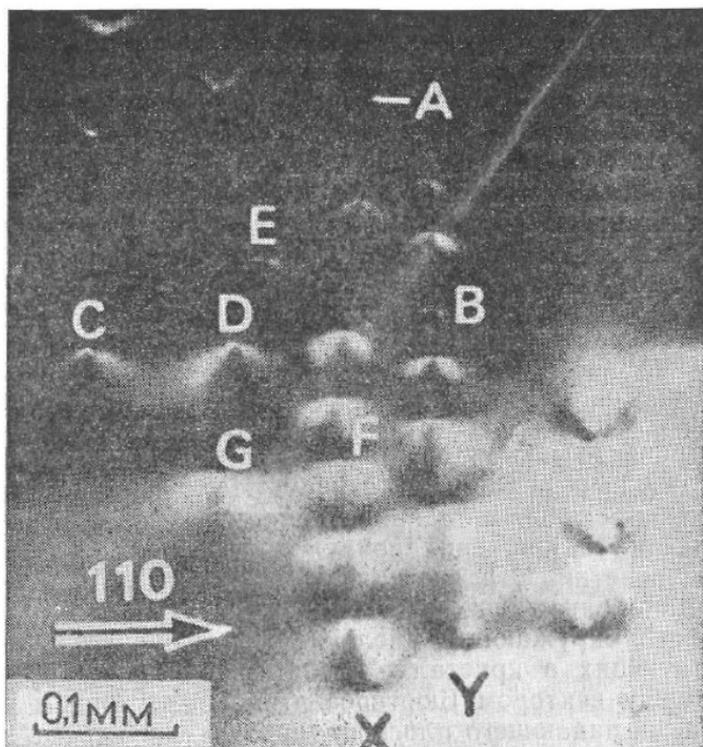


Рис. 2.15. Малоугловая граница, состоящая из двух параллельных столбцов X и Y на пластине неодим-галлиевого граната с ориентацией (001), выявленная методом двойного лучепреломления [527].

ций в нижней части этого рисунка. Различия фона обусловлены разницей напряжений, соответствующих этому фону.

Метод фотоупругости был с успехом использован для наблюдения отдельных дислокаций в кремнии [105], гранатах [667, 162, 528, 527] и GaP [364, 516]. В квасцах, сегнетовой соли и корунде такие изображения соответствуют скоплениям дислокаций, а не дислокациям с вектором Бюргера одиночной дислокации [386, 387, 860]. При использовании этого метода в кристаллах обычно наблюдают полосы скольжения [591, 590, 443, 540, 390].

Теоретическую интерпретацию метода читатель найдет в работах Булло [132] и Инденбома и др. [388].

2.11. Методы исследования тонких пленок

В просвечивающей электронной микроскопии регистрируются эффекты дифракционного контраста, возникающего как результат взаимодействия электронного пучка со смещенными

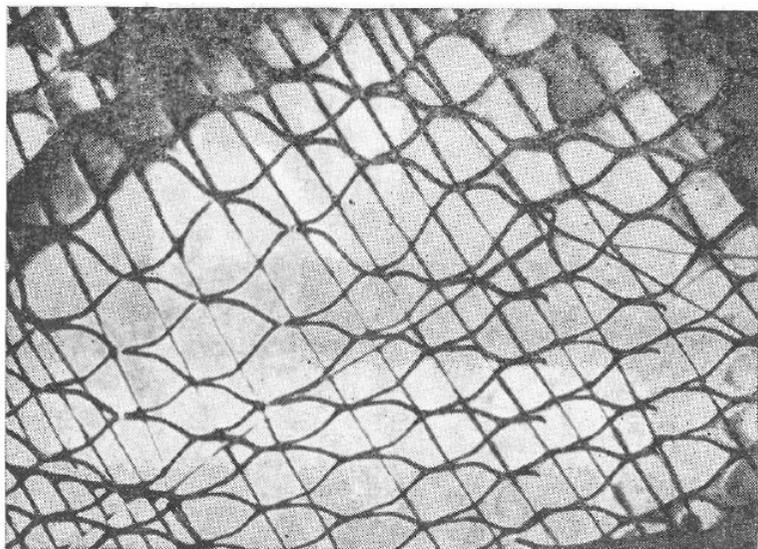


Рис. 2.16. Недиссоциировавшие дислокации в MoTe_2 [8].

атомами в полях напряжений вокруг дислокаций. Этот метод пригоден для любого материала, который может быть приготовлен в виде тонкой фольги, прозрачной и устойчивой по отношению к электронному пучку при заданном напряжении [367]. Большое увеличение электронного микроскопа позволяет изучать дислокационные петли размером порядка несколько нанометров, а также узлы, образованные пересечением дислокаций в сетке (рис. 2.16). Поскольку дислокации видны только в том случае, когда есть компонента вектора Бюргерса, нормальная к системе отражающих плоскостей, формирующих дифракционный контраст, как при рентгеновской топографии, и здесь имеется возможность определения вектора Бюргерса дислокации.

Выпускаемые промышленностью микроскопы обеспечивают высокое разрешение, но толщина просвечиваемого образца ограничена; при прочих равных условиях она тем меньше, чем выше плотность материала образца. При заданной яркости изображения проникающая способность пучка и соответственно допустимая толщина образца, который еще можно исследовать, увеличиваются с ростом ускоряющего напряжения. Следовательно, высоковольтная электронная микроскопия позволяет исследовать сравнительно толстые образцы [169]. Она особенно пригодна для исследования пороговых толщин, выше которых

Таблица 2.1. Обзор методов исследования кристаллов

Метод исследования	Метод реализации	Наибольшая площадь поверхности образца	Типичная толщина образца (исследуемой области)	Предел разрешения	Плотность дислокаций, пригодная для исследований, см ⁻²	Основные преимущества	Основные недостатки
Ямки травления	Оптическая микроскопия	Несколько см ²	Поверхностный метод	1—2 мкм	<10 ⁷	Быстрая оценка дефектов; не требуется сложное оборудование	Результат зависит от ориентации поверхности; требуется соответствующее травление
	Электронная микроскопия реплик	»	» То же	~0,5 мкм	<10 ¹⁰	То же	То же
Ускоренная безызлучательная рекомбинация	РЭМ НТ/ГП	Несколько мм ²	Поверхностный метод; проникновение несколько микрометров	Диффузионная длина неосновных носителей	<10 ⁶	Обнаружение электрически активных дефектов; является неразрушающим	Подготовка образца может изменить структуру дефекта; обнаружение только электрически активных дефектов
	РЭМ НТ/БШ, РЭМ катодoluminescения, фотoluminescения	»	» То же	То же	<10 ⁶	То же	Обнаружение только электрически активных дефектов
Топография	Рентгеновский на просвет (по Лангу)	Не ограничена	<1—2 мм	10 мкм	<10 ⁵	Обзор больших площадей; идентификация дефектов; чувствителен к напряжениям	Малое разрешение; большие экспозиции
	Рентгеновский на отражение (по Бергу — Барретту)	»	» Поверхностный метод; проникновение ~15 мкм	»	<10 ⁴ —10 ⁶	Обзор больших площадей; пригоден для царапин и дислокаций несоответствия	Малое разрешение; большие экспозиции; слабый контраст
	Рентгеновский на отражение (двухкристальный)	»	» То же	»	<10 ⁴	Обзор больших площадей; чувствителен к напряжениям	Малое разрешение; большие экспозиции
	Синхротронное излучение (на просвет)	»	» 1—2 мм	Несколько мкм	<10 ⁶ —10 ⁷	Очень чувствителен к малым разориентациям и различиям в постоянных решетке соседних областей	Источник радиации
	Нейтроны (на просвет)	»	» Несколько мм	30 мкм	<10 ³	Возможность исследования толстых образцов	Малое разрешение
Декорирование	На просвет	Несколько см ²	10 мкм	0,5 мкм	<10 ⁷	Возможность исследования дислокационной структуры отожженного кристалла	Декорированные кристаллы нельзя использовать для последующего исследования; ограничен прозрачными кристаллами; необходимость декорирования

Метод исследования	Метод реализации	Наибольшая площадь поверхности образца	Типичная толщина образца (исследуемой области)	Предел разрешения	Плотность дислокаций, пригодная для исследований, см ⁻²	Основные преимущества	Основные недостатки
Двойное лучевое преломление на напряжениях	На просвет	Несколько см ²	До нескольких мм	3—4 мкм	< 10 ⁵	Быстрая оценка дефектов; идентификация дефектов	Малое разрешение; винтовые дислокации не обнаруживаются; не пригоден для кристаллов с низкой твердостью и постоянной фотоупругости
Просвечивающая электронная микроскопия	Дифракционный контраст	10 ⁻² —10 ⁻¹ см ²	< 1 мкм (в зависимости от ускоряющего напряжения)	5—50 нм	> 10 ⁵	Очень высокое разрешение; идентификация дефектов	Длительный по времени; разрушающий
	Фазово-контрастный (отображение решетки)	»	» То же	0,2 нм	Очень высокая	Очень высокое разрешение; идентификация отдельных дефектов	То же

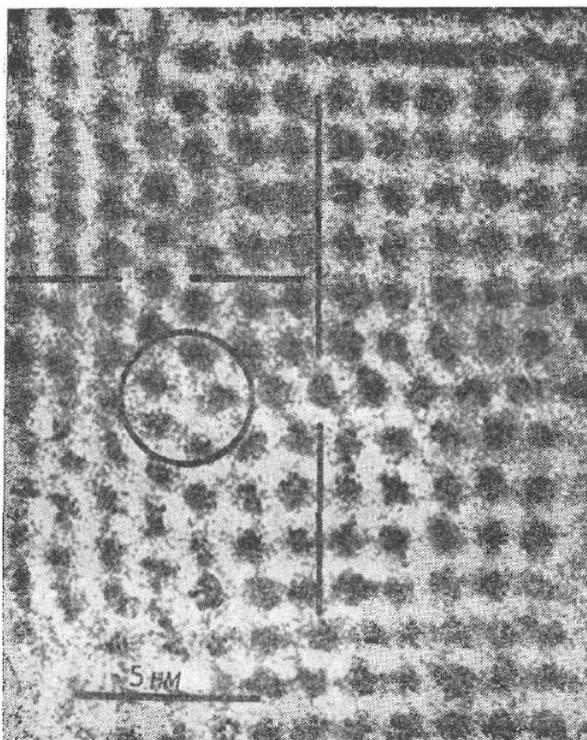


Рис. 2.17. Линейный дефект (кружком обведено место встречи двух перпендикулярных дефектов упаковки), наблюдаемый в электронном микроскопе высокого разрешения [470].

фольга начинает проявлять свойства объемного материала, а дефекты — динамическое поведение.

Описанные электронно-микроскопические методы изучения дефектов решетки имеют низкое разрешение, что вызывает трудности при изучении деталей дефектов, меньших ~ 10 нм. Электронная микроскопия слабых пучков делает возможным изучение дефектов с более высоким разрешением [165].

В последние годы при исследовании структуры и дефектов решетки на атомном уровне [858] все шире используется многолучевая электронная микроскопия высокого разрешения с большим числом прошедших лучей. Пример линейного дефекта, наблюдаемого во фталоцианине тория, показан на рис. 2.17.

Ионно-полевая микроскопия, развитая Мюллером [555, 556], является еще одним мощным методом, способным выявлять отдельные атомы, образующие кристаллическую решетку. Точечные дефекты, такие как вакансии, межузельные атомы и атомы

примеси, можно наблюдать по отдельности, а обнаружение более крупных несовершенств в расположении атомов, например дислокаций и кластеров, значительно упрощается.

2.12. Преимущества и недостатки различных методов изучения дефектов

Среди методов микроскопического исследования поверхности кристаллов наиболее широко применяется метод ямок травления благодаря надежности, скорости и простоте. Преимущества и недостатки этого, а также и других методов, которыми обычно пользуются для изучения дефектов, нашли отражение в табл. 2.1.

РОСТ И РАСТВОРЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Рост кристаллов протекает в два этапа. Первый этап предполагает образование зародышей микроскопического размера. Второй этап состоит в последующем росте этих зародышей до образования определенных граней, что в конечном итоге приводит к возникновению кристалла с его габитусом. Размер и упаковка атомов в кристалле определяются природой данного кристалла и условиями его выращивания.

3.1. Условия образования зародышей роста

Рассмотрим условия образования кристаллических зародышей (фаза II) из гомогенной фазы (фаза I), например паровой, расплава или раствора (рис. 3.1). Кривая на рис. 3.1 определяет условия равновесия двух фаз. Фазовый переход пар — кристалл описывается диаграммой $p-T$, а переход раствор — кристалл — диаграммой $c-T$, где p — давление, c — концентрация. Обозначим через p_0 и c_0 давление насыщенного пара и равновесную концентрацию раствора при температуре T_0 соответственно.

Рассмотрим переход из паровой фазы в кристаллическую при охлаждении пара, как показано на диаграмме $p-T$ (линия $ABCD$), рис. 3.1. Точка B описывает состояние равновесия двух фаз. Снижение температуры означает переход через равновесную кривую, при этом фаза I становится метастабильной или перенасыщенной. Это пересыщение характеризуется разностью $\Delta p = p_1 - p_0$. При достаточно большой величине Δp имеет место спонтанное образование зародышей из паровой фазы. При постоянной температуре T_0 происходит переход вдоль кривой CD как результат пересыщения до точки D , где Δp обращается в нуль.

На диаграмме $c-T$ пересыщение характеризуется разностью $\Delta c = c - c_0$. Переохлаждение расплава обозначают как $\Delta T = T - T_0$, где T — температура переохлажденного расплава, T_0 — точка плавления твердого тела. Относительное пересыщение σ можно записать через $\Delta p/p_0$ или $\Delta c/c_0$, а коэффициент пересыщения — через p/p_0 или c/c_0 ($=S$).

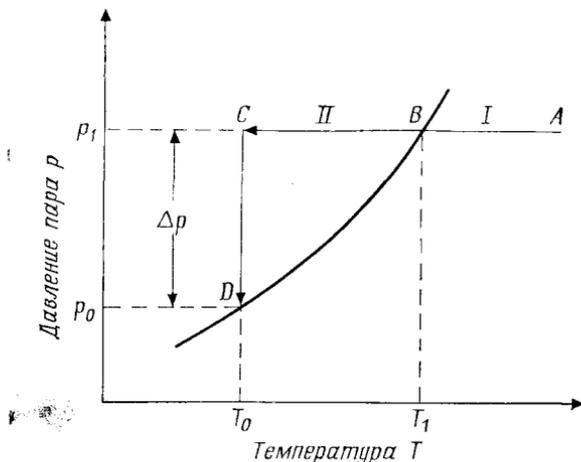


Рис. 3.1. Кривая равновесия между фазой I (пар, расплав или раствор) и фазой II (кристалл).

3.2. Образование зародышей

Свободная энергия переохлажденного расплава или пересыщенных раствора или пара может уменьшаться в результате выпадения твердой фазы. Тем не менее такие жидкости замечательно устойчивы, поскольку твердая фаза может образоваться только в том случае, если уменьшается общая энергия системы. Если изменение свободной энергии при переходе между твердой и жидкой фазами есть ΔG_v , свободная энергия системы уменьшается на эту величину для каждой единицы объема образовавшегося твердого тела, но возрастает на величину, равную энергии поверхности раздела γ_{sl} для каждой единицы площади образовавшейся поверхности раздела твердое тело — жидкость. Изменение свободной энергии системы, содержащей паровую фазу, расплав или раствор и твердую фазу, в зависимости от температуры показано на рис. 3.2.

3.2.1. Гомогенное зарождение

При гомогенном зарождении изменение свободной энергии задается выражением

$$\Delta G = -V\Delta G_v - \sum_i A_i \gamma_{sl}, \quad (3.1)$$

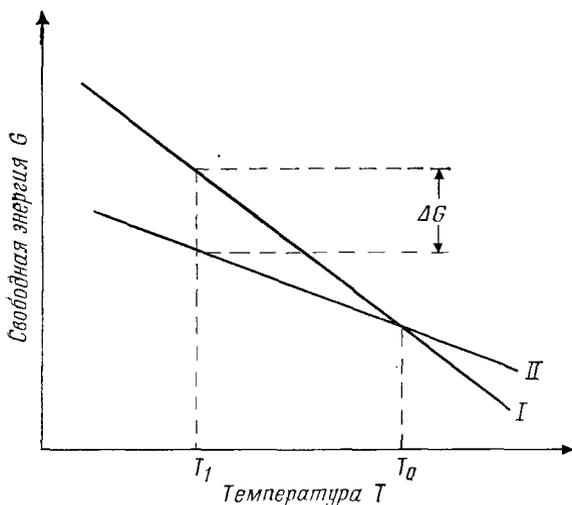


Рис. 3.2. Изменение свободной энергии пара, расплава или раствора (фаза I) и твердого тела (фаза II).

где V есть объем зародыша, который имеет грани площадью A_i , а

$$\Delta G_v = -aRT \ln(p/p_0) = -aRT \ln S, \text{ пар,}$$

$$\Delta G_v = -aRT \ln(c/c_0) = -aRT \ln S, \text{ раствор,}$$

$$\Delta G_v = \Delta H_{пл}(T - T_0)/T_0 = \Delta H_{пл}\Delta T/T_0, \text{ расплав} \quad (3.2)$$

для зарождения из пересыщенного пара, пересыщенного раствора и переохлажденного расплава соответственно. Здесь a — число ионов, образовавшихся из одной молекулы, R — газовая постоянная, а $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления.

Поведение вновь образовавшейся структуры с кристаллической решеткой в пересыщенной среде зависит от размера этой структуры. Она может расти или опять растворяться, при этом результатом процесса должно быть снижение ее свободной энергии. Изменения поверхностной энергии, объемной энергии и свободной энергии зарождения ΔG для сферических зародышей радиуса r связаны соотношением

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{sl} \quad (3.3)$$

и иллюстрируются рис. 3.3.

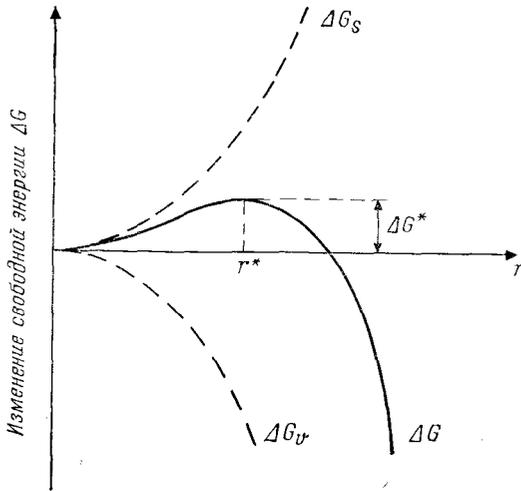


Рис. 3.3. Зависимость изменения поверхностной энергии ΔG_s , объемной энергии ΔG_v и свободной энергии ΔG от радиуса r гомогенного зародыша.

Минимальный размер устойчивых зародышей критического размера получается дифференцированием уравнения (3.3) по r , т. е.

$$d(\Delta G)/dr = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma_{sl}, \quad (3.4)$$

и приравниванием $d(\Delta G)/dr$ к нулю:

$$r^* = -2\gamma_{sl}/\Delta G_v. \quad (3.5)$$

Соответствующая критическая свободная энергия равна

$$\Delta G^* = 16\pi\gamma_{sl}^3/3\Delta G_v^2. \quad (3.6)$$

Зависимость ΔG от r показывает, что зародыши, меньшие чем r^* , будут растворяться, тогда как большие, чем r^* , будут продолжать расти. Из (3.5) следует, что величина r^* уменьшается вместе с уменьшением γ_{sl} (т. е. пересыщения) и увеличением ΔG_v (т. е. переохлаждения).

Скорость зародышеобразования J , т. е. число зародышей, образовавшихся в единице объема за единицу времени, можно выразить уравнением Аррениуса:

$$J = J_0 \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (3.7)$$

где J_0 — предэкспоненциальный множитель, а k — постоянная Больцмана.

Используя соотношение Гиббса — Томсона:

$$\ln(c/c_0) = \ln S = \frac{-2\gamma_{sl}\Omega}{kTr}, \quad (3.8)$$

где Ω — молекулярный объем, получим

$$\Delta G_v = \frac{2\gamma_{sl}}{r} = -\frac{kT}{\Omega} \ln S = \frac{\Delta\mu}{\Omega}. \quad (3.9)$$

В уравнении (3.9) $\Delta\mu$ — изменение разности химического потенциала данной системы. Таким образом, из уравнения (3.6) критическое изменение свободной энергии равно

$$\Delta G^* = 16 \pi \gamma_{sl}^3 \Omega^2 / 3 (kT \ln S)^2, \quad (3.10)$$

а из уравнения (3.7) скорость зародышеобразования есть

$$J = J_0 \exp \left[-16 \pi \gamma_{sl}^3 \Omega^2 / 3 k^3 T^3 (\ln S)^2 \right]. \quad (3.11)$$

Уравнение (3.11) показывает, что температура T , степень пересыщения S и энергия поверхности раздела γ_{sl} определяют скорость зародышеобразования.

Перегруппировав уравнение (3.11) и положив J равным одному зародышу в единице объема в секунду, так что $\ln J = 0$, будем иметь

$$S_{\text{крит}} = (c/c_0)_{\text{крит}} = \exp \left(16 \pi \gamma_{sl}^3 \Omega^2 / 3 k^3 T^3 \ln J_0 \right)^{1/2}. \quad (3.12)$$

Подставив значения различных параметров, можно получить оценку критического пересыщения, необходимого для спонтанного образования зародышей. Как правило, в процессе выращивания используют пересыщение, равное ~ 4 .

3.2.2. Гетерогенное зарождение

Скорость зарождения зависит в существенной степени от наличия на поверхности мест, на которых происходит рост. Так, ступеньки на поверхности, включения и т. д. являются естественными готовыми участками, которые инициируют процесс зародышеобразования. Этот процесс также стимулируется присутствием в кристаллизаторе определенных областей с локально повышенным пересыщением (например, вблизи охлаждающей поверхности или на поверхности жидкой фазы), наличием трещин и щелей в стенках кристаллизатора, а также примесей в растворе. Поскольку присутствие подходящего инородного тела или соответствующей поверхности вызывает зародышеобразование при пересыщениях, меньших, чем требуется для спонтанного процесса, общее изменение свободной энергии, связанное с образованием критических зародышей в условиях



Рис. 3.4. Поверхностная энергия на границах между тремя фазами (две твердые, одна жидкая).

Если зародыш радиуса r образует угол контакта θ с инородным твердым телом и если обозначим через γ_{cl} энергию границы раздела между кристаллической фазой (c) и жидкостью (l), через γ_{sl} — энергию границы между поверхностью инородного твердого тела (s) и жидкостью, а через γ_{cs} — между кристаллической фазой и инородной твердой фазой, то можно записать следующее выражение:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cos \theta,$$

или

$$\cos \theta = (\gamma_{sl} - \gamma_{cs}) / \gamma_{cl}. \quad (3.14)$$

Далее имеем

$$r^*_{\text{гет}} = 2\gamma_{cl} / \Delta G^*_{\text{гет}}. \quad (3.15)$$

Множитель Φ можно выразить как

$$\Phi = (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 / 4. \quad (3.16)$$

Тогда, если $\theta = 180^\circ$, то $\cos \theta = -1$, а $\Phi = 1$ и уравнение (3.13) примет вид

$$\Delta G^*_{\text{гет}} = \Delta G^*_{\text{гом}}. \quad (3.17)$$

Когда θ лежит между 0 и 180° , имеем $\Phi < 1$, следовательно,

$$\Delta G^*_{\text{гет}} < \Delta G^*_{\text{гом}}. \quad (3.18)$$

При $\theta = 0$ имеем $\Phi = 0$, тогда

$$\Delta G^*_{\text{гет}} = 0. \quad (3.19)$$

Таким образом, при $\theta = 180^\circ$ энергия гетерогенного зарождения та же, что требуется для гомогенного зарождения. В этом случае нет содействия между поверхностью данного кристаллического твердого тела и инородного твердого тела. В случае частичного содействия, когда $0 < \theta < 180^\circ$, зарождение облегчено. При полном содействии ($\theta = 0$) в растворе не образуется зародышей.

гетерогенного зарождения $\Delta G^*_{\text{гет}}$, должно быть меньше, чем при гомогенном зарождении ($\Delta G^*_{\text{гом}}$), т. е.

$$\Delta G^*_{\text{гет}} = \Phi \Delta G^*_{\text{гом}}, \quad (3.13)$$

где множитель Φ меньше единицы.

Рассмотрим теперь процесс зарождения кристаллической

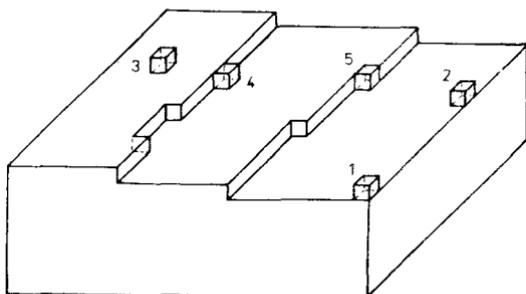


Рис. 3.5. Различные положения атомов на поверхности кристалла: 1 — атом в углу; 2 — атом на краю; 3 — атом на террасе; 4 — атом на ступени и 5 — атом в месте перегиба.

Поскольку для гетерогенного зарождения $\Delta G^*_{\text{гет}} \leq \Delta G^*_{\text{гом}}$, легко видеть [сравните с уравнением (3.12)], что здесь зародышеобразование имеет место при пересыщениях, меньших, чем требуется для спонтанного зародышеобразования.

3.3. Кинетика роста кристаллов

После образования зародышей, размер которых больше критического, идет их рост, в результате чего получаются кристаллы видимого размера. Для объяснения механизма и скорости роста кристаллов развито несколько теорий, которые можно классифицировать по категориям: теории поверхностной энергии, теории адсорбционного слоя и диффузионные теории.

Теории поверхностной энергии базируются на идеях Гиббса и Кюри о том, что форма, которую принимает растущий кристалл, соответствует минимуму поверхностной энергии (разд. 3.5.1). Диффузионные теории, впервые предложенные Нойесом и Уитни, а также Нернстом, предполагают, что материал осаждается на грань кристалла непрерывно, со скоростью, пропорциональной разности в пересыщении (см. разд. 3.9). Согласно теории адсорбции, первоначально предложенной Фольмером, рост кристалла — процесс непрерывный, идущий путем адсорбции материала на грани кристалла, слой за слоем. Описание разработки различных теорий роста в хронологической последовательности имеется в работах [129, 783].

В соответствии с работой Фольмера [875] ростовые частицы, поступающие на кристаллическую поверхность (рис. 3.5), не встраиваются сразу же в решетку, а просто теряют одну степень свободы и могут свободно мигрировать по поверхности (поверхностная диффузия). Такие строительные элементы составляют свободно адсорбированный слой с максимальной тол-

щиной в несколько межплоскостных расстояний, причем между этим слоем и объемом раствора существует динамическое равновесие. Строительные элементы будут входить в решетку в положениях, наиболее выгодных энергетически (т. е. в местах перегибов), и при идеальных условиях (например, в отсутствие примесей). Такая ступенчатая упаковка будет продолжаться до тех пор, пока не заполнится вся плоскость. Прежде чем кристалл сможет продолжить рост на плоской поверхности, должны образоваться двумерные зародыши — центры, способствующие дальнейшему росту.

3.3.1. Скорость образования двумерных зародышей критического размера

Уравнения энергии, требуемой для двумерного зародышеобразования и двумерных зародышей критического размера, можно вывести так же, как и в рассмотренном выше случае гомогенного зарождения. Если r — радиус круглых зародышей в форме диска высотой h , то изменение свободной энергии при двумерном росте зародыша можно записать в виде

$$\Delta G_{\text{дм}} = 2\pi r h \gamma + \pi r^2 h \Delta G_v, \quad (3.20)$$

где γ — свободная поверхностная энергия.

Максимизируя это выражение, получим радиус зародыша критического размера:

$$r_c = -\frac{\gamma}{\Delta G_v} = \frac{\gamma \Omega}{kT \ln S} \quad (3.21)$$

и соответствующее изменение свободной энергии

$$\Delta G^*_{\text{дм}} = \pi h \gamma^2 / \Delta G_v. \quad (3.22)$$

Подставляя сюда выражение для ΔG_v из (3.9), имеем

$$\Delta G^*_{\text{дм}} = \pi h \gamma^2 \Omega / (kT \ln S). \quad (3.23)$$

Число молекул в зародыше связано с r соотношением

$$n_i = \pi r^2 h / \Omega. \quad (3.24)$$

Для образования зародыша критического размера необходимо выполнение следующего условия:

$$\partial \Delta G / \partial r = \partial \Delta G / \partial n_i = \mu - \mu_0 = 0. \quad (3.25)$$

Таким образом, химические потенциалы молекул в зародыше критического размера μ_0 и в пересыщенной среде μ равны; однако образование зародыша происходит при локальном возрастании свободной энергии благодаря статистическим флуктуациям с участием ограниченного числа молекул. Когда засе-

ленность критическими зародышами находится в равновесии с одиночными адсорбированными атомами, концентрация зародышей составляет

$$n^* = n_1 \exp(-\Delta G^*_{\text{дм}}/kT), \quad (3.26)$$

где n_1 — концентрация адсорбированных на поверхности мономеров. Скорость образования критических зародышей радиуса r_c и высоты h , т. е. число зародышей критического размера, образующихся на единице площади в единицу времени, равна

$$J_{\text{дм}} = \frac{(2r_c \bar{v} n_1) (2n^*)}{(2\pi kT)^{1/2}} \left(\frac{\gamma \Omega}{2\pi k r_c^3} \right)^{1/2}. \quad (3.27)$$

Здесь \bar{v} — средняя скорость адсорбированных поверхностью молекул. Исключив r_c и n^* из уравнений (3.21) и (3.26), получим

$$J_{\text{дм}} = (2\bar{v} n_1^2 / \pi) [(\Omega/h) \ln S]^{1/2} \exp(-\Delta G^*_{\text{дм}}/kT) = \quad (3.28)$$

$$= C_1 \exp[-C_2/(T^2 \ln S)], \quad (3.29)$$

где

$$C_1 = (2/\pi) n_1^2 \bar{v} (\Omega/h)^{1/2} (\ln S)^{1/2} \quad (3.30)$$

и

$$C_2 = \pi h \gamma^2 \Omega / k^2. \quad (3.31)$$

Положив $J_{\text{дм}}$ равным одному зародышу на единицу площади в секунду, так что $\ln J_{\text{дм}} = 0$, получим

$$S'_{\text{крит}} = (c/c_0)'_{\text{крит}} = \exp[\pi h \gamma^2 \Omega / (k^2 T^2 \ln C_1)]. \quad (3.32)$$

Сравнивая выражения (3.12) и (3.32), можно видеть, что отношение пересыщений при трех- и двумерном зарождении есть $\exp[16\gamma\Omega \ln C_1 / (3hkT \ln S \ln J_0)]^{1/2}$. Поскольку типичные значения $\ln J_0$ и $\ln C_1$ есть 65 и 25, можно прийти к заключению, что для двумерного зарождения требуется высокое пересыщение, однако оно меньше, чем необходимо для образования при идентичных условиях трехмерных зародышей.

3.3.2. Нормальная скорость роста согласно теориям двумерного зарождения

В предположении отсутствия сопротивления массопереносу при движении раствора скорость роста можно вычислить несколькими возможными способами [592].

1) *Монозародышевое двумерное зарождение.* В этом случае этапом, ограничивающим скорость, является образование зародышей критического размера, однако, если такой зародыш образовался, его последующее тангенциальное расширение по

поверхности идет бесконечно быстро. Скорость роста по нормали к любой грани общей площади A задается выражением

$$R = AJ_{\text{дм}}h, \quad (3.33)$$

где $J_{\text{дм}}$ определяется уравнением (3.28), а h — высота ступени. Согласно этой модели, $R \propto A \infty L^2$ (где L — линейный размер грани).

2) *Полизародышевое двумерное зарождение.* В этой модели предполагается, что скорость тангенциального расширения зародыша равна нулю, но при этом рост идет в результате накопления зародышей критического размера. Тогда скорость роста по нормали к грани равна

$$R = \pi r_c^2 J_{\text{дм}} h, \quad (3.34)$$

где r_c задается уравнением (3.21). Здесь R не зависит от площади ростовой поверхности, однако, поскольку при росте относительного пересыщения S скорость зарождения $J_{\text{дм}}$ возрастает, а r_c уменьшается, при некоторой величине пересыщения R достигает максимума.

3) *Модели зарождения — расширения.* Согласно модели мезозародышевого двумерного зарождения, скорость роста зависит от площади ростовой поверхности, тогда как в полизародышевой модели зависимость скорости роста от пересыщения должна иметь максимум. Экспериментально такие зависимости не наблюдались. В моделях зарождения — расширения предполагается, что происходит образование зародышей, которые растут и расширяются с конечными скоростями. В исходной модели зарождения — расширения образование зародышей возможно как на ростовой поверхности, так и на ранее образовавшихся зародышах. В модифицированной модели зарождения — расширения образование новых зародышей ограничено полностью заросшей поверхностью. Конечное выражение для скорости роста в обеих моделях одинаково. Поэтому ниже мы кратко опишем только модифицированную модель.

Скорость роста определяется выражением

$$R = h J_{\text{дм}}^{1/3} v_{\infty}^{2/3}, \quad (3.35)$$

где $J_{\text{дм}}$ задается уравнением (3.28), а скорость продвижения прямой ступени определяется как

$$v_{\infty} = 2D_s \Omega (c - c_0) \beta \Lambda / h \lambda_s, \quad (3.36)$$

где λ_s — расстояние взаимной диффузии, β — коэффициент задержки прямых ступеней, Λ — коэффициент задержки перегиба и D_s — коэффициент диффузии растворенного вещества на по-

верхности. Подставляя соответствующие выражения для $J_{\text{дм}}$ и v_{∞} в (3.35), получим

$$R = C_3 (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \exp[-C_2 / (3T^2 \ln S)], \quad (3.37)$$

где C_2 задается уравнением (3.31), а

$$C_3 = 2h^{1/6} \Omega^{5/6} (\bar{v}/\pi)^{1/3} (n_1 D_s \beta \Delta c_0 / \lambda_s)^{2/3}. \quad (3.38)$$

Согласно теориям двумерного зарождения, при малых пересыщениях рост кристалла отсутствует либо происходит его незначительный рост, и для измеримых скоростей роста требуется пересыщение 25—30%. Тем не менее хорошо известно, что многие кристаллы хорошо растут при малых пересыщениях.

3.3.3. Поверхностно-диффузионная теория роста Бартона, Кабреры, Франка (БКФ)

Для разрешения дилеммы, состоящей в том, что кристаллы часто растут при пересыщениях, много меньших предсказываемых моделями двумерного роста, Франк [242] указал, что невозможно объяснить наблюдаемые скорости роста кристаллов в условиях низкого пересыщения, не предполагая существования некоторых кристаллических несовершенств. Франк полагал, что кристаллическим дефектом, играющим важную роль в процессе роста кристалла, является винтовая дислокация, поскольку последняя исключает необходимость поверхностного зародышеобразования. Винтовая дислокация представляет собой единственную атомную плоскость в форме геликонда, так что образовавшись, такая плоскость неограниченно растет вокруг оси дислокации в результате добавления атомов к бесконечному источнику перегибов. Поскольку ступень закреплена в точке выхода дислокации и внутренние части ступени движутся радиально с большей скоростью, чем внешние, ступень будет скручиваться в спираль (рис. 3.6).

Предел кривизны спирали определяется соотношением Гиббса — Томсона, т. е. кривизной ступени в равновесии с пересыщенной средой [уравнение (3.21)]. Бартон и др. [134] установили, что расстояние между последовательными ступенями, отходящими от дислокации, есть

$$y_0 = 4\pi r_c. \quad (3.39)$$

Вычисление этого расстояния с учетом энергии упругого напряжения дислокации приводит к выражению

$$y_0 = 19 r_c = 19 \gamma \Omega / (kT \ln S), \quad (3.40)$$

где подставлена величина r_c из уравнения (3.21).

В соответствии с поверхностно-диффузионной теорией БКФ скорость перемещения прямой ступени равна

$$v_{\infty} = (\Omega/h\lambda_s) 2D_s c_0 \sigma \beta \Lambda \operatorname{th} (y_0/2\lambda_s), \quad (3.41)$$

где β и Λ определены в разд. 3.3.2, а относительное пересыщение $\sigma = S - 1$. Нормальная к поверхности скорость роста задается выражением

$$\begin{aligned} R &= v_{\infty} h / y_0 = (2D_s c_0 k T \sigma^2 \beta \Lambda / 19 \lambda_s \gamma) \operatorname{th} (\sigma_1 / \sigma) = \\ &= (\Omega D_s \beta \Lambda c_0 \sigma^2 / \lambda_s^2 \sigma_1) \operatorname{th} (\sigma_1 / \sigma) = \\ &= [\Omega \nu \beta \Lambda c_0 \sigma^2 \exp (-\Delta G_{\text{дес}} / k T) / \sigma_1] \operatorname{th} (\sigma_1 / \sigma) = \\ &= C (\sigma^2 / \sigma_1) \operatorname{th} (\sigma_1 / \sigma), \end{aligned} \quad (3.42)$$

где

$$\sigma_1 = 19 \gamma \Omega / 2 k T \lambda_s \quad (3.43)$$

и

$$C = \Omega \nu \beta \Lambda c_0 \exp (-\Delta G_{\text{дес}} / k T). \quad (3.44)$$

В уравнении (3.44) энергия активации десорбции $\Delta G_{\text{дес}}$ и частотный фактор ν связаны с D_s и λ_s^2 соотношением

$$D_s / \lambda_s^2 = \nu \exp (-\Delta G_{\text{дес}} / k T).$$

При $\sigma \gg \sigma_1$ наблюдается линейная зависимость ($R = C\sigma$), тогда как при $\sigma \ll \sigma_1$ зависимость имеет вид параболы ($R = C\sigma^2 / \sigma_1$). Это означает, что соотношение БКФ по мере увеличения пересыщения описывает изменение закона роста от параболического к линейному.

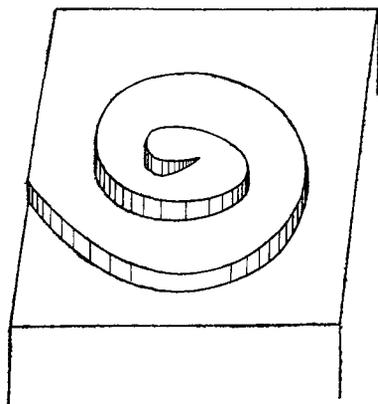


Рис. 3.6. Развитие спирали роста в точке выхода винтовой дислокации [369].

Предположение Франка [242] относительно того, что за рост кристалла при пересыщениях, слишком малых для двумерного зарождения, ответственны винтовые дислокации, было подтверждено некоторыми исследователями, которые наблюдали спирали роста (см. разд. 2.1, а также работы [868, 193]). Кроме того, было обнаружено, что краевые дислокации также могут действовать как постоянные источники ступеней для роста кристалла [446, 60, 61]. Зарождение на краевой дислокации авторы работ [60, 61] приписали ее диссоциации на две частичные дислокации с возможной пере-

стройкой поверхности в точке выхода. Частичные дислокации могут иметь компоненты вектора Бюргерса, перпендикулярные поверхности роста, и, следовательно, образовывать на поверхности ступеньку. Кроме того, к зарождению на дислокации можно приводить распределение заряда на дислокации. Франк [248] предложил общее объяснение зарождения на краевых дислокациях и показал, что поверхностные напряжения того же порядка величины, что и поверхностная свободная энергия, связанная с дислокацией, образуют области сжатия с одной стороны дислокации и области растяжения с другой стороны. Эти поверхностные напряжения являются источником дополнительной энергии, требуемой для образования зародышей роста, даже при отсутствии компоненты дислокации, перпендикулярной данной поверхности.

3.3.4. Теории объемной диффузии

В теориях объемной диффузии поверхность представляется как ряд параллельных ступеней, разделенных расстоянием y_0 . Предполагается, что рост идет за счет диффузии молекул жидкости непосредственно к перегибам, расположенным вдоль ступени эквидистантно на расстоянии x_0 друг от друга.

1. *Модель объемной диффузии БКФ*. Согласно этой модели [592], скорость движения прямой ступени определяется как

$$v_{\infty} = \frac{2\pi h^3 D c_0 \sigma}{x_0 [h(\delta - y_0)/x_0 y_0 + (h/x_0) \ln(y_0/x_0) + 1]}, \quad (3.45)$$

где D — коэффициент диффузии молекул раствора в объеме, а δ — толщина диффузионного слоя. Тогда скорость роста равна

$$R = \frac{h v_{\infty}}{y_0} = \frac{2\pi h^4 D c_0 \sigma}{x_0 y_0 [h(\delta - y_0)/x_0 y_0 + (h/x_0) \ln(y_0/x_0) + 1]}, \quad (3.46)$$

где y_0 определяется по уравнению (3.39) или (3.40). Поскольку $h \ll x_0 < y_0 < \delta$, имеем два следующих случая:

а) σ мало (т. е. y_0 велико). Тогда

$$R \propto \frac{\sigma}{y_0 \ln(y_0/x_0)} \propto \frac{\sigma}{C_4 - \ln(1+\sigma)}, \quad (3.47)$$

где C_4 — постоянная. Следовательно,

$$R \propto \sigma^n, \quad (3.48)$$

где $n > 2$ и R не зависит от δ .

б) σ велико, но еще можно воспользоваться приближением $\ln(1+\sigma) \approx \sigma$. Тогда

$$R \propto D c_0 \sigma / \delta. \quad (3.49)$$

Таким образом, R обратно пропорционально δ и прямо пропорционально σ .

II. *Модель объемной диффузии Чернова.* В этой модели [152, 592] предполагается, что расстояние между двумя последовательными перегибами настолько мало, что ступень можно рассматривать как линейный сток. Скорость продвижения задается как

$$v_{\infty} = \frac{\pi \Omega \varepsilon c_0 \sigma}{1 + (\varepsilon h/D) \ln [(y_0/\pi h) \operatorname{sh} (\pi \delta/y_0)]}, \quad (3.50)$$

где ε — параметр, имеющий размерность длина/время. Скорость роста равна

$$R = v_{\infty} \frac{h}{y_0} = \frac{\Omega \varepsilon c_0 \sigma^2 h}{\sigma_{\text{крит}} \delta \{1 + (\varepsilon h/D) \ln [(\sigma_{\text{крит}} \delta / \sigma h) \operatorname{sh} (\sigma / \sigma_{\text{крит}})]\}}, \quad (3.51)$$

где критическое переходное пересыщение есть

$$\sigma_{\text{крит}} = 4\Omega \sigma / kT\delta. \quad (3.52)$$

Возникают два следующих случая:

а) $\sigma \ll \sigma_{\text{крит}}$. Тогда

$$R \propto \sigma^2 / [1 + K \ln (\delta/h)] \quad (3.53)$$

при $K = \varepsilon h/D$. Следовательно, R пропорционально σ^2 , но уменьшается с ростом δ .

б) $\sigma \gg \sigma_{\text{крит}}$, так что $\ln(1 + \sigma) \approx \sigma$. Тогда

$$R = \frac{D\Omega c_0 \sigma}{\delta} - \left[1 + \frac{\varepsilon h}{D} \ln \left(\frac{\sigma_{\text{крит}} \delta}{2\sigma h} \right) \right] \frac{D^2 \Omega c_0 \sigma_{\text{крит}}}{\varepsilon h \delta}, \quad (3.54)$$

где использовано разложение $\operatorname{sh}(\sigma/\sigma_{\text{крит}}) \approx \frac{1}{2} \exp(\sigma/\sigma_{\text{крит}})$ при $\sigma/\sigma_{\text{крит}} \gg 1$. Следовательно, в первом приближении R пропорционально σ и обратно пропорционально δ .

III. *Эмпирическое соотношение для переноса массы.* В этом соотношении, применяемом в основном химиками-технологами, предполагается, что

$$R = \Omega D(c - c_0)/\delta = \Omega D c_0 \sigma / \delta, \quad (3.55)$$

т. е. R прямо пропорционально σ и обратно пропорционально δ . Такие же зависимости предусматриваются случаями «б» в описанных выше моделях I и II [сравните (3.49) и (3.54)].

3.3.5. Уравнения стационарной скорости последовательности параллельных ступеней

Если движение ступеней определяется объемной диффузией для $y_0 \approx x_0$ и $\delta \gg y_0$, так что $h\delta/y_0 \gg 1$, то из (3.45) получим стационарную скорость последовательности параллельных ступеней в виде

$$v_{\infty} = 2\pi \Omega D c_0 \sigma y_0 / h \delta. \quad (3.56)$$

Это соотношение показывает, что скорость ступеней непрерывно уменьшается с уменьшением y_0 , т. е. с увеличением концентрации ступеней, в соответствии с идеями, высказанными Франком [246] относительно зависимости потока ступеней J от их плотности ρ для чистого растворителя в отсутствие ингибитора (разд. 4.2.2).

В работе [246] предполагается, что $\delta \gg y_0$. Однако часто оказывается, что толщина разделительного слоя $\delta < y_0$. При таком условии весьма вероятно, что этапом, ограничивающим диффузию раствора к ступеням, будет движение раствора по поверхности, а не в самом растворе. Это приводит к решению, аналогичному полученному в работах [368, 369] по испарению кристалла. Решение применительно к задаче о поверхностной диффузии дает скорость движения ступени как функцию тангенса гиперболического расстояния между ступенями y_0 , т. е.

$$v_{\infty} = (2\lambda_s/h) (D\Omega c_0 \sigma / \delta) \operatorname{th} (y_0 / 2\lambda_s). \quad (3.57)$$

Скорость движения ступени здесь приближается к своему конечному значению асимптотически, в то время как тангенс гиперболический приближается к единице при значении аргумента более ~ 3 . Следовательно, ступени кристалла ускоряются при малых величинах y_0 (т. е. при высоких пересыщениях) до тех пор, пока не достигнут максимума v_{∞} при $(y_0 / 2\lambda_s) \approx 3$. Это предельное значение определяется выражением

$$v_{\infty} \approx D\Omega c_0 \sigma y_0 / 3\delta h, \quad (3.58)$$

имеющим ту же форму, что и уравнение (3.56).

Вследствие нестационарного характера кинетических процессов плоскости с высокими индексами, возникающие в углах

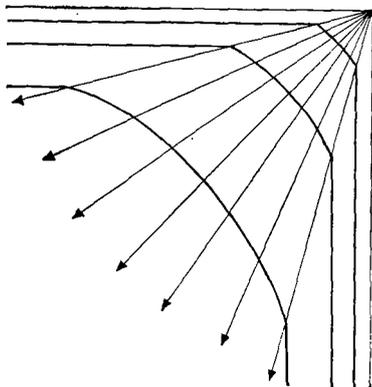


Рис. 3.7. Схема поперечного сечения плоскостей $\{100\}$ квадратной призмы как функции испарения [369].

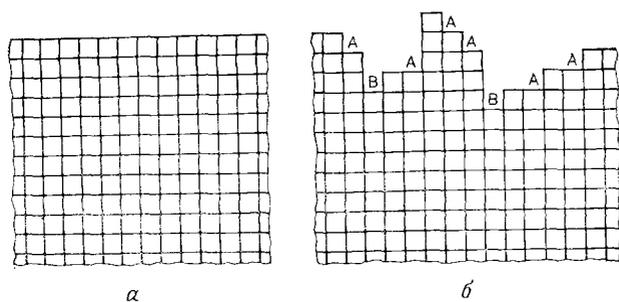


Рис. 3.8. Схематическое представление плоской (а) и шероховатой (б) границ раздела кристалл — среда.

кристалла, через достаточно большое время покроют кристалл, в результате чего его форма будет соответствовать расстоянию между ступенями $y_0 \ll \lambda_s$. Типичный случай показан на рис. 3.7. Следовательно, для кристалла, первоначально ограниченного плоскостью с высокими индексами, y_0 вначале мало и поэтому во время растворения (или испарения) $y_0 \ll \lambda_s$.

3.4. Фактор поверхностной энтропии

3.4.1. Шероховатость поверхности и α -фактор

Область изменения морфологии растущих кристаллов достаточно широка. Она зависит от величины и анизотропии скоростей роста по различным направлениям. Эффекты объемной диффузии изотропны, а эффекты поверхностного натяжения слишком малы для того, чтобы изменить форму макроскопического кристалла. Скорость роста зависит от поступления атомов или молекул к поверхности, а также от структуры поверхности и кооперативных процессов на поверхности, обеспечивающих образование новых слоев. На рис. 3.8, а показано сечение идеализированного кристалла, имеющего атомарно-плоские грани, где одинаковые атомы представлены маленькими кубиками. Внутри кристалла каждый атом будет иметь шесть соседей, и если энергия связи на одну пару есть ϕ_1 , то энергия, с которой каждый атом связан с кристаллом, есть $3\phi_1$, так как каждая связь делится между двумя атомами. Если к кристаллу надлежит добавить один дополнительный атом, он может образовать связь лишь с ближайшим соседом, и, следовательно, его энергия связи есть ϕ_1 . Последующие атомы могут образовывать дополнительные связи с первым добавленным атомом и составлять устойчивый кластер, однако небольшая энергия, с которой закреплен этот первый атом, является главным препятствием росту кристалла.

Атомарно-шероховатая поверхность кристалла имеет в поперечном сечении вид, показанный на рис. 3.8, б. Атом, закрепляющийся в узлах, подобных *A*, будет образовывать связи с двумя атомами в плоскости, тогда как атомы, поступающие в узлы, подобные *B*, будут образовывать связи с тремя атомами в плоскости. Ясно, что атомы, поступающие на шероховатую поверхность, будут иметь гораздо большую вероятность стать частью поверхности, чем атомы, поступающие на гладкую поверхность. Эта вероятность зависит от выражений вида $\exp(\varphi_1/kT)$, $\exp(2\varphi_1/kT)$ и т. д. Отсюда следует, что атомарно-шероховатые поверхности имеют гораздо большую скорость роста, чем атомарно-гладкие. Шероховатые поверхности остаются таковыми до тех пор, пока атомы могут добавляться к любому узлу поверхности без изменения ее конфигурации.

Для исследования конфигурации поверхности привлекалось несколько моделей [405, 406, 407]. Имеется обзор по соответствующей литературе [295]. Простейшей является двухуровневая модель Джексона [405], который рассматривал изначально плоскую поверхность раздела и вычислил изменение свободной энергии при присоединении дополнительных атомов (молекул). В предположении, что дополнительные молекулы размещены по поверхности случайным образом, получено выражение для изменения свободной энергии при добавлении молекул в зависимости от доли x занятых из N возможных узлов изначально плоской поверхности при равновесной температуре T_0 :

$$\Delta F/NkT_0 = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x), \quad (3.59)$$

где

$$\alpha = \xi \Delta H_{\text{пл}}/kT. \quad (3.60)$$

Здесь ξ — коэффициент кристаллографической анизотропии, т. е. отношение энергии ростовых частиц в пределах тонкого слоя E_{st} к общей энергии кристаллизации $E_{\text{крист}}$ при определении энергии относительно вакуума; $\Delta H_{\text{пл}}$ — скрытая теплота плавления, равная теплоте растворения или роста из раствора. Для поверхности Косселя (001) и кристалла типа каменной соли $\xi = 2/3$ и $1/2$ соответственно.

Соотношение (3.59) представлено в графической форме на рис. 3.9 для разных значений α . Легко заметить, что для $\alpha < 2$ конфигурация с наименьшей свободной энергией соответствует половине заполненных узлов из имеющихся. Исходя из этого, можно говорить о шероховатой поверхности раздела. При $\alpha > 2$ конфигурация с низкой энергией означает, что имеется либо очень мало заполненных узлов, либо очень мало молекул, покинувших слой. И то и другое можно представить как гладкую поверхность раздела.

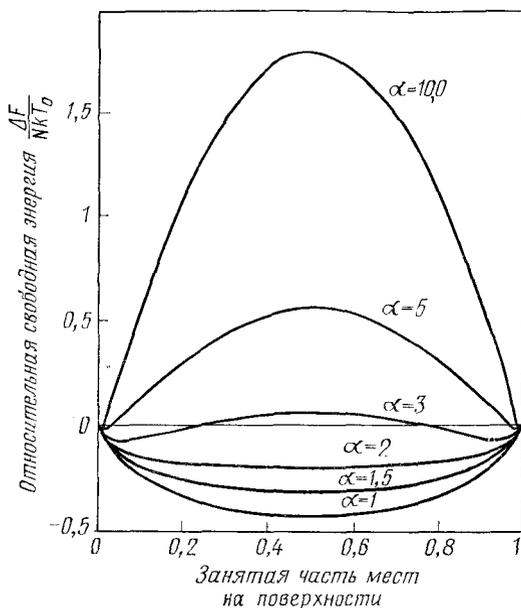


Рис. 3.9. Кривые свободной энергии границы раздела в зависимости от занятой части мест на поверхности при разных α [407].

Влияние увеличения переохлаждения (или пересыщения) состоит в смещении каждой кривой вниз и вправо. В результате поверхности с α , немного большим 2, являющиеся гладкими при равновесной температуре, при увеличении пересыщения могут становиться шероховатыми.

В терминах энергии связи фактор энтропии поверхности α задается выражением [295, 67, 66]

$$\alpha = 4\omega = [2(\varphi_{ss} + \varphi_{ff}) - 4\varphi_{sf}]/kT, \quad (3.61)$$

где φ_{ss} , φ_{ff} и φ_{sf} — энергия связи между соседними ячейками кристалл — кристалл, жидкость — жидкость и кристалл — жидкость соответственно, а ω — безразмерный энергетический параметр. В случае полного смачивания поверхности, т. е. при $\varphi_{sf} = \varphi_{ff}$, приведенное выше уравнение упрощается до вида (3.60). При сильном взаимодействии кристалл — растворитель (т. е. $\varphi_{sf} > \varphi_{ff}$) реальный параметр α , полученный из уравнения (3.60), оказывается меньше ожидаемого по Джексону из уравнения (3.61). В другом случае, когда $\varphi_{sf} < \varphi_{ff}$, реальный параметр α становится больше, чем α по Джексону.

В терминах растворимости x_s (выраженной в молярных долях) α задается в виде [67, 66]

$$\alpha = \xi (1 - x_s)^2 (-\ln x_s + \Delta f_{sf}); \quad (3.62a)$$

при этом предполагается, что Δf_{sf} находится в пределах 1—2,5 вследствие различия внутренних свободных энергий частиц раствора и кристалла. Позже было получено соотношение [921—923]

$$\alpha = \xi [(\Delta H_{пл}/kT_{пл}) - \ln x_s], \quad (3.62b)$$

где $T_{пл}$ — точка плавления кристаллизующегося вещества. Уравнение (3.62) показывает, что чем ниже концентрация насыщения, тем больше величина α . Другими словами, α уменьшается для материалов с положительным температурным коэффициентом растворимости и увеличивается для материалов с отрицательным коэффициентом. Далее, с увеличением растворимости α уменьшается. Следовательно, плотность узлов, имеющих для продолжения роста, также увеличивается с растворимостью и, таким образом, можно согласовать общие экспериментальные данные по связи между растворимостью и ростом.

Для кристалла Косселя α -фактор также связан со свободной энергией ступени γ_e соотношением [68]

$$\gamma_e/kT = (\alpha/4) - \Delta S_k, \quad (3.63)$$

где ΔS_k — конфигурационная энтропия края ступени для зародышей критического размера.

Для грани (001) кристалла Косселя машинное моделирование роста кристалла [67, 68] показало, что при $\alpha < 3$ поверхность раздела кристалл — жидкость молекулярно-шероховатая и происходит линейный непрерывный рост. Когда α становится больше трех, поверхность раздела сглаживается на молекулярном уровне, так что при $3 < \alpha < 4$ возможен рост путем поверхностного зарождения в отсутствие ступеней, тогда как при $\alpha > 4$ заметный рост требует наличия дислокаций. Для кристалла Косселя обнаружено также, что, когда α падает ниже трех, ступени теряют идентичность и свободная энергия края ступени становится равной нулю. В этом случае уравнения для скорости роста в моделях БКФ и зарождения — расширения упрощаются до вида

$$R = C'\sigma, \quad (3.64a)$$

и

$$R = A\sigma^{5/6} \quad (3.64b)$$

соответственно. Здесь C' и A — постоянные, включающие в себя постоянные уравнений (3.42) и (3.37) соответственно.

Поверхность раздела кристалл — жидкость может быть охарактеризована величинами ω или α [уравнения (3.61) и (3.63)] или безразмерной температурой $T=1/\omega$. Переходное значение α соответствует T_R . Таким образом, поверхность раздела является шероховатой или гладкой при температурах соответственно выше или ниже «температуры шероховатости» T_R .

3.4.2. Оценка α -фактора

Оценить α -фактор с помощью уравнения (3.61) довольно трудно. Для этого требуется знание энергий различных связей. Однако можно воспользоваться уравнением (3.60) для роста из паровой фазы или из раствора, в котором кристаллизующееся вещество имеет положительный температурный коэффициент растворимости, так что можно использовать значения теплоты сублимации и растворения соответственно. Если вещество имеет отрицательный температурный коэффициент растворимости (т. е. теплота растворения отрицательна), то уравнение (3.60) использовать нельзя. Применение уравнения (3.62) несложно, поскольку здесь просто требуются данные по растворимости. Такие данные доступны и их можно легко получить в лаборатории. Уравнение (3.63), выражающее соотношение между α и γ_e , имеет простой вид, если можно пренебречь вкладом энтропии ΔS_k . Значение γ_e можно оценить по данным для свободной поверхностной энергии γ , используя соотношение

$$\gamma_e = \gamma \times \text{высота ступени} \times \text{длина ступени, занятой одной молекулой} \quad (3.65)$$

Свободную поверхностную энергию γ можно оценить следующим образом:

1) Из данных по теплоте растворения. Соотношение имеет вид

$$\gamma = \Delta H_p / 2a^2 b N_A, \quad (3.66)$$

где ΔH_p — теплота растворения, a^2 — площадь поверхности молекулы в кристалле, N_A — число Авогадро, $b=3$ для грани (001) кристалла Косселя или $b=2$ для грани (011) объемно-центрированного кубического (ОЦК) кристалла. Грубую оценку γ можно также получить из данных по растворимости и твердости [707].

2) Из данных по зародышеобразованию. Из классической теории зародышеобразования следует, что для заданной температуры кривая зависимости логарифма периода зарождения от $\log \sigma$ должна вырождаться в прямую, которая позволит вычислить γ [577, 557].

3) По спиральям роста. Наклон спирали роста, образующейся на винтовой дислокации с единичным вектором Бюргерса, задается уравнением [сравните уравнения (3.40) и (4.31)]

$$\operatorname{tg} \theta = h/y_0 = hkT \ln(1 + \sigma) / 19\gamma\Omega. \quad (3.67)$$

Таким образом, по измеренным величинам толщины слоя спирали h и расстояния y_0 между последовательными ступенями или по наклону θ спирали роста можно вычислить γ . Приведенное уравнение можно использовать и для макроспирали.

4) По толщине h и по расстоянию y_0 между отдельными ступенями роста. Из [765] имеем соотношение

$$\gamma = (y_0/h) f(v) (nN_{A\rho c}/M)^{2/3} kT \ln(1 + \sigma), \quad (3.68)$$

где n — число ионов в химической формуле кристалла, $f(v) \geq 1$ — отношение скорости движения видимых ступеней к скорости мономолекулярной ступени, M — молекулярный вес кристаллизующегося вещества, а ρc — плотность кристалла.

5) По критической величине недосыщения для образования дислокационной ямки травления. В соответствии с теориями двумерного образования ямок травления на дислокациях существует барьер недосыщения, определяемый уравнением (4.52) (разд. 4.3). Так как c/c_0 можно определить экспериментально, подставляя в это уравнение остальные величины, можно непосредственно оценить свободную энергию края ступени. Такой подход особенно удобно применять для рассмотрения материалов, растворимых в рассматриваемой среде.

3.5. Морфология кристаллов

Из экспериментов давно известно, что кристалл имеет ряд характеристических плоских поверхностей, расширяющихся во время роста параллельно самим себе. Кроме этого, иногда кристалл содержит плоскости с более или менее четко выраженной ступенчатой конфигурацией, хотя имеются еще и округленные плоскости, которые, как правило, существуют непродолжительно. Во время роста монокристаллической сферы можно наблюдать плоскости всех трех видов.

Характеристическая ростовая форма кристалла — многогранник, в котором различные плоскости разделены ребрами. Если изучать рост такого многогранного кристалла при постоянных внешних условиях, то оказывается, что по прошествии некоторого времени кристалл приобретает окончательную форму, которая сохраняется при дальнейшем росте неизменной. Такие формы называют *стационарными* или *устойчивыми ростовыми формами*. В теории роста кристаллов интерпретация исходной формы многогранника, или так называемой *равновесной формы*, привлекает значительное внимание.

3.5.1. Теорема Гиббса — Вульфа для равновесных форм [376, 832]

Равновесная форма есть форма с минимумом общей поверхностной энергии при заданном объеме. Для данного кристалла это определяется условием Гиббса

$$\varphi = \sum \gamma_i A_i = \min, \quad (3.69)$$

$$V = \text{const}, \quad (3.70)$$

где γ_i и A_i — удельная поверхностная энергия и площадь поверхности i -й грани соответственно.

Для того чтобы узнать о равновесных формах несколько больше, будем следовать работе [832]. Поскольку объем кристалла равен

$$V = \frac{1}{3} \sum h_i' A_i,$$

где h_i' — длина нормали к i -й кристаллографической плоскости из произвольной точки P' внутри кристалла, небольшое изменение в объеме можно выразить как

$$\delta V = \frac{1}{3} \sum h_i' \delta A_i + \frac{1}{3} \sum A_i \delta h_i'.$$

Кроме того, имеем

$$\delta V = \sum A_i \delta h_i'.$$

Используя эти уравнения, можно записать равенства (3.69) и (3.70) в виде

$$\sum \gamma_i \delta A_i = 0, \quad (3.71)$$

$$\sum h_i' \delta A_i = 0 \quad (3.72)$$

Учитывая тот факт, что площади поверхности граней не являются независимыми, поскольку для замкнутого многогранника справедливо равенство

$$\sum a_i A_i = 0,$$

где a_i — единичный вектор нормали к соответствующей грани, получим условие

$$\sum a_i \delta A_i = 0. \quad (3.73)$$

Для того чтобы решить уравнения (3.71), (3.72) и (3.73), умножим уравнение (3.72) на скаляр $-\lambda$, а (3.73) на неопределенный вектор $-b$ и сложим с уравнением (3.70). Тогда имеем

$$\sum (\gamma_i - h_i' \lambda - a_i b) \delta A_i = 0,$$

$$\gamma_i = \lambda [h_i' + (a_i b) / \lambda].$$

Взяв за начало вектора $-b/\lambda$ исходную точку P' , найдем, что сумма в квадратных скобках определяет новое расстояние, которое должно измеряться от точки P , совпадающей с концом вектора $-b/\lambda$ (рис. 3.10).

Следовательно, для каждой кристаллографической грани имеем

$$\gamma_i = \lambda h_i, \quad (3.74)$$

где λ зависит только от абсолютного размера кристалла. При обобщении на другие грани получим соотношение

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \frac{\gamma_3}{h_3} = \dots = \text{const}. \quad (3.75)$$

Уравнения (3.74) и (3.75) представляют собой теорему Гиббса — Вульфа для равновесной формы кристаллов.

Согласно этой теореме, равновесную форму можно построить по следующей процедуре. Из произвольной точки проводят векторы по нормальям к возможным кристаллографическим плоскостям. На каждом из этих векторов откладываются длины, пропорциональные соответствующим величинам γ , в результате получается семейство многогранников. Многогранник того же объема, что и заданный кристалл, представляет его равновесную форму. Основная трудность в таком построении состоит в том, что в литературе обычно отсутствуют данные по поверхностной энергии. В качестве примера построим равновесную форму кристалла с простой кубической решеткой в предположении, что силы притяжения действуют только между ближайшими атомами в решетке. Величины γ для граней $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ (рис. 3.11) такого кристалла, часто называемого кристаллом Косселя, есть

$$\gamma_{100} = \frac{\varphi_1}{2d^2}, \quad \gamma_{111} = \frac{\varphi_1\sqrt{3}}{2d^2}, \quad \gamma_{110} = \frac{\varphi_1}{\sqrt{2}d^2}, \quad (3.76)$$

где φ_1 — работа, требуемая для разрыва связей между двумя соседними частицами с расстоянием между их центрами d . Применяя теорему Гиббса — Вульфа, получим

$$h_{111}/h_{100} = \sqrt{3}, \quad h_{110}/h_{100} = \sqrt{2}.$$

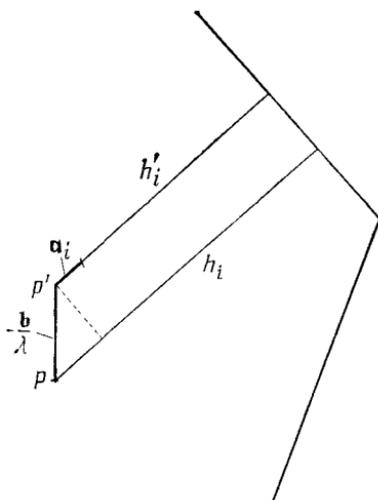


Рис. 3.10. К выводу теоремы Гиббса — Вульфа [832].

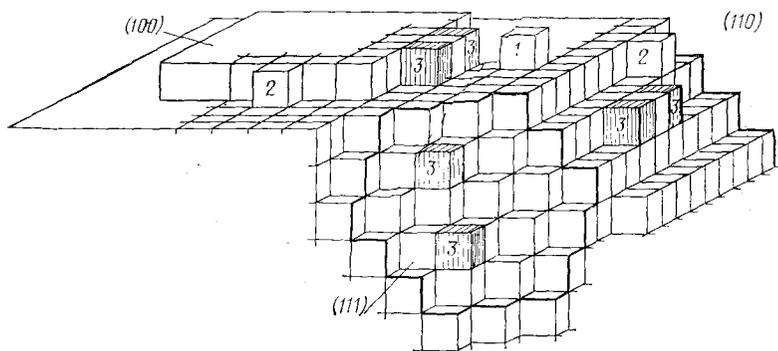


Рис. 3.11. Присоединение строительных элементов на гранях $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ кристалла Косселя; элементы обозначены цифрами 1, 2 и 3 соответственно.

Это означает, что октагональные или ромбододекаэдрические грани не принадлежат равновесной форме. Следовательно, равновесная форма кристалла Косселя есть куб. Абсолютный размер этой формы можно оценить из уравнения Гиббса — Томсона (3.8):

$$kT \ln (c/c_0) = 2\Omega\gamma_i/h_i, \quad (3.77)$$

если известно пересыщение или давление. Здесь Ω — молекулярный объем ростового элемента в кристаллическом состоянии.

3.5.2. Метод Странского и Каишева [376, 832]

Согласно Косселю и Странскому, вероятность испарения является наибольшей в тех местах поверхности кристалла, где связь атомов самая слабая. Из всех положений атома, показанных на рис. 3.5, наиболее важным является место перегиба (излома), называемое также *положением полукристалла*. Легко видеть, что в месте перегиба связь атома вдвое меньше, чем внутри кристалла. При достаточно большом кристалле работа ψ_k , требуемая для отделения атома из положения перегиба, есть энергетическая характеристика равновесия кристалл — пар. Атомы, энергия связи которых меньше ψ_k , испаряются и не могут образовывать полностью развившиеся кристаллографические плоскости. Пользуясь такими соображениями, Странский и Каишев примерно 50 лет тому назад предсказали равновесную форму больших гомополярных кристаллов, исходя из условия, что все атомы с $\psi < \psi_k$ не должны находиться на поверхности кристалла. Такое предсказание возможно только в том случае, если можно оценить энергии связей. Для гомополярных

кристаллов ψ можно оценить по энергии, необходимой для разрыва связей между данным атомом и его соседями, число которых фиксированно для кристалла определенного типа. В случае простого кубического кристалла имеем

$$\psi_k = 3\varphi_1$$

или

$$\psi_k = 3\varphi_1 + 6\varphi_2,$$

или

$$\psi_k = 3\varphi_1 + 6\varphi_2 + 4\varphi_3 \text{ и т. д.,}$$

где φ_1 , φ_2 и φ_3 — энергия связи между ближайшими первыми, ближайшими вторыми и ближайшими третьими соседями соответственно. Подобно этому, для угловых атомов, которые занимают места с наименьшей энергией связи в пределах поверхностного слоя, имеем следующие соотношения:

$$\psi_c = 3\varphi_1,$$

$$\psi_c = 3\varphi_1 + 3\varphi_2,$$

$$\psi_c = 3\varphi_1 + 3\varphi_2 + 3\varphi_3 \text{ и т. д.}$$

Таким образом, кубическая форма будет существовать только тогда, когда в данной решетке осуществляется взаимодействие между первыми ближайшими атомами. Когда подключаются вторые и третьи ближайшие соседние атомы, $\psi_c < \psi_k$ и некоторые атомы будут покидать кристалл, в результате чего появятся новые кристаллографические грани. Следовательно, если структура кристалла и межатомные расстояния известны, можно вывести равновесные формы больших кристаллов.

Итак, мы нашли, что для простой кубической решетки равновесная форма — куб. Такой же результат был получен и из теоремы Гиббса — Вульфа.

3.5.3. Цепи периодической связи [338, 337]

Наблюдения показали, что существует корреляция между значимостью формы кристалла $\{hkl\}$ и межплоскостным расстоянием d_{hkl} , причем эта значимость уменьшается с d_{hkl} , (закон Браве — Фриделя [253]). Однако в некоторых случаях это обобщение нарушается вследствие влияния плоскостей скольжения и винтовых осей [580], а также псевдосимметричных свойств [209]. Последнее означает, что заданная структура обладает псевдопериодичностью или субпериодичностью в одном, двух или трех направлениях, что приводит к дополнительному делению d_{hkl} пополам, на три части и т. д. Хартман показал

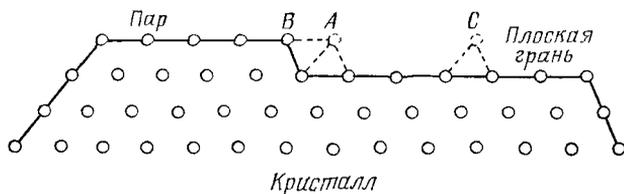


Рис. 3.12. Послойный рост при сильной связи между РВС-векторами A и B . Каждый кружок представляет РВС-вектор, наблюдаемый с конца [337].

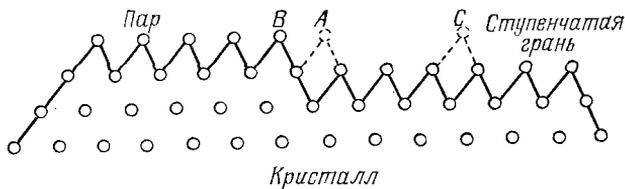


Рис. 3.13. Послойный рост не наблюдается при отсутствии сильных связей между A и B . Вероятность присоединения в A та же, что и в C [337].

[336], что соответствие между значимостью грани кристалла и величиной ее d_{hkl} определяется тем, что d_{hkl} представляет собой период повторения поверхностной энергии (почти то же, что и в случае псевдопериодов). При послойном росте d_{hkl} есть толщина элементарного ростового слоя.

Элементарный ростовой слой ограничен поверхностью, структура которой обеспечивает минимум поверхностной энергии для рассматриваемой грани. Большие d_{hkl} предполагают малую площадь элементарного параллелограмма соответствующей плоскости решетки. Поскольку энергия взаимодействия атомов и молекул в общем случае уменьшается с увеличением расстояния, энергия взаимодействия между неким слоем и лежащим под ним кристаллом для больших величин d_{hkl} мала.

Осаждение строительного элемента в месте перегиба более вероятно, чем в других положениях, поскольку в перегибе он сильнее связан с кристаллом, чем в других местах. Поэтому кристалл ограничен элементами, параллельными направлениям непрерывной цепи сильных связей между этими строительными элементами. Такая цепь называется *цепью периодической связи* (*Periodic Bond Chain — PBC*).

Рассмотрим трехмерный кристалл как решетку таких цепей связи (рис. 3.12). Вероятность осаждения цепи связи на ступени в точке A выше, чем в точке C , где цепь связи, параллельная данной грани, образована сильными связями $A-B$. Это означает также, что должна быть по меньшей мере еще одна цепь связи,

параллельная данной грани. Следовательно, рост слоя возможен, когда он содержит две или несколько цепей связи. В случае когда такие цепи не связаны (рис. 3.13), вероятность их осаждения повсюду одинакова и роста слоя не происходит. Это означает, что осаждение новых цепей связи идет одновременно, и, следовательно, скорость роста велика, когда вектор цепи связи (РВС-вектор) не лежит в плоскости. Для кристалла Косселя можно представить три типа граней (рис. 3.14).

1) плоские грани (F -грани) содержащие два РВС-вектора в слое d_{hkl} ;

2) грани, образованные ступенями (S -грани), включающие только один РВС-вектор в слое d_{hkl} ;

3) грани, образованные перегибами (K -грани), не содержащие РВС-векторов в слое d_{hkl} .

Эти три типа граней имеют различные механизмы роста. F -грани формируются за счет послойного роста, поэтому растут медленно и, следовательно, это грани, имеющие большое значение. S -грани образуются по механизму одномерного зарождения. Для создания K -граней не требуется образования зародышей, поэтому эти грани растут быстро и обычно отсутствуют на поверхности кристалла.

Подчеркнем еще раз, что равновесной формой простой кубической решетки является кубическая.

3.6. Формы роста с точки зрения кинетики

В рамках концепции РВС F -грани являются молекулярно гладкими и растут за счет механизмов спирального роста или двумерного зародышеобразования, описанных в разд. 3.3. Они имеют относительно низкую плотность перегибов и поэтому растут медленно. S - и K -грани шероховаты на молекулярном уровне и содержат большую плотность перегибов. Для их роста не требуется двумерного зародышеобразования, и, следовательно, скорость роста велика и линейно возрастает с пересыщением. Если объемная диффузия раствора к растущей грани или молекул растворителя к объему среды не является фактором,

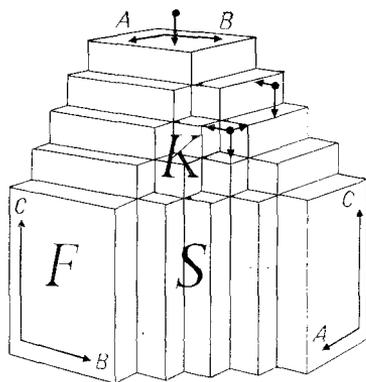


Рис. 3.14. Гипотетический кристалл с тремя векторами РВС: $A \parallel [100]$, $B \parallel [010]$, $C \parallel [001]$. Грани плоская $\{100\}$, ступенчатая $\{110\}$ и состоящая из перегибов $\{111\}$ [337].

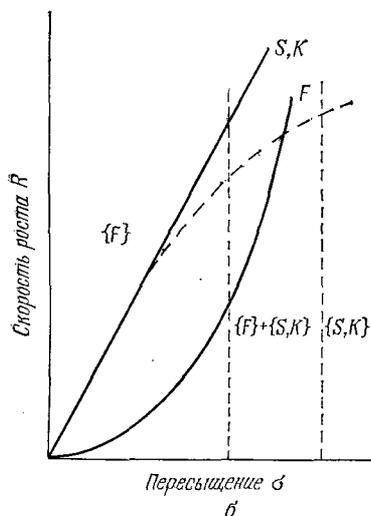
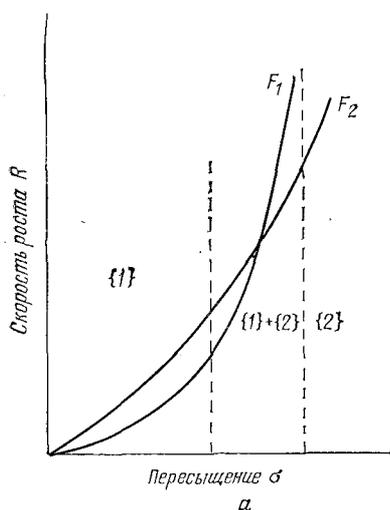


Рис. 3.15. Влияние пересыщения σ на скорость роста R двух граней с различной кинетикой: *а* — морфологическая значимость двух F -граней, растущих по механизму спирального роста; *б* — морфологическая значимость грани F , растущей по механизму спирального роста, и грани S или K , растущей по линейному закону; штриховая линия показывает влияние объемной диффузии.

ограничивающим скорость роста, то для скорости роста в случае F -, S - и K -граней должно выполняться соотношение

$$R^F \ll R^S < R^K,$$

где

$$R_i^F = C_i (\sigma^2 / \sigma_{ii}) \text{th} (\sigma_{ii} / \sigma),$$

$$R_i^{S,K} = K_i S_i^F \sigma.$$

Здесь i обозначает две неэквивалентные грани, C и σ_1 определены уравнениями (3.43) и (3.44), а K — кинетический коэффициент. Следует отметить, что мы предполагали рост за счет механизма поверхностной диффузии цепей связи, однако для граней, растущих по механизму двумерного зарождения, справедливо также рассмотрение, приведенное ниже.

Зависимость R от пересыщения σ для двух F -граней или для одной F -грани и одной S - (или K -) грани, показанная на рис. 3.15, иллюстрирует связь морфологической значимости различных граней с пересыщением. S - и K -грани являются быстрорастущими, если кинетика роста определена поверхностной диффузией и ростовая среда не содержит примесей. Однако, когда в росте принимает участие объемная диффузия или адсорбция примесей, эти грани могут стать морфологически значимыми. Влияние объемной диффузии показано штриховой кривой на рис. 3.15, б, тогда как примесные эффекты будут рассматриваться в следующем разделе.

3.7. Влияние примесей на кинетику и форму роста

Замечено, что присутствующие в небольших количествах присадки изменяют скорость роста и морфологию кристаллов. Такие присадки, обычно называемые примесями, ингибиторами или отравляющими примесями, обычно наблюдаются либо адсорбированными на перегибах, ступенях или террасах грани растущего кристалла, либо образующими эпитаксиальный слой, кристаллографически подобный растущей грани. В первом случае изменение габитуса роста есть следствие изменений в кинетике движения ступени, тогда как в последнем это обусловлено экранированием грани от осаждения раствора.

Предполагается, что адсорбция примесей на F -грани имеет влияние на три параметра, а именно на термодинамические и кинетические члены, входящие в модели роста, и на растворимость кристалла. Таким термодинамическим параметром в моделях роста является свободная энергия ступени γ_e . Обычно предполагается, что адсорбция примеси увеличивает γ_e [592]. Следствием такого возрастания свободной энергии ступени за счет адсорбции примеси является снижение скорости зародышеобразования в теориях двумерного зарождения [экспоненциальный член в уравнении (3.28)] и увеличение радиуса критических двумерных зародышей, а следовательно, и расстояния y_0 [уравнение (3.40)] в теории БКФ. В результате скорость R , базирующаяся на этих теориях, будет снижена.

В противоположность предположению, приведенному выше, рассмотрение процесса адсорбции на ступенях по изотермам адсорбции и по адсорбционному равновесию показывает, что адсорбция примеси уменьшает величину γ [449, 181]. Следствием уменьшения γ будет увеличение R .

Кинетический член в теориях роста непосредственно связан со скоростью ступеней по поверхности кристалла. Адсорбированные на поверхности кристалла примеси уменьшают эту скорость за счет уменьшения β (коэффициент задержки прямой ступени) и Λ (коэффициент задержки перегиба). Адсорбция примеси в местах перегиба уменьшает среднее расстояние между перегибами x_0 , что приводит к уменьшению Λ и, следовательно, v_∞ [592]. Однако Чернов показал [153, 154], что, если вместо нормальной скорости роста учитывать боковую скорость ступеней, снижение скорости роста идет за счет адсорбции на перегибах, что увеличивает среднее расстояние между ними и соответственно снижает их плотность.

Из приведенного выше рассмотрения влияния примесей следует, что различные теоретические модели роста предсказывают противоположные эффекты. Термодинамический эффект

стремится увеличить скорость роста, тогда как кинетический — уменьшить ее. Однако, как показал Дэйви [181], при сравнительно высоких пересыщениях адсорбция примеси снижает скорость роста при любых значениях концентрации примеси, а при низких пересыщениях скорость роста увеличивается при малых концентрациях примеси и уменьшается по мере возрастания концентрации примеси.

Близнаков [93, 94] рассматривал адсорбцию этого типа на F -грани, не принимая во внимание влияние примеси на термодинамический параметр γ . По его мнению, часть мест адсорбции занята примесью, тогда как другая часть остается свободной. Поступление ступеней к растущей грани обеспечивается одновременно и незанятыми, и занятыми местами адсорбции, однако скорость движения в этих двух случаях различна, что приводит к разным скоростям роста R_0 и R_∞ соответственно. Тогда эффективная скорость роста грани равна

$$R = R_0(1 - \theta) + R_\infty\theta \text{ или } \theta = (R_0 - R)/(R_0 - R_\infty), \quad (3.78)$$

где θ — покрытие поверхности, которое можно описать обычными изотермами адсорбции, т. е.

$$\theta = K_1 c_{\text{прим}} / (1 + K_2 c_{\text{прим}}) \text{ — изотерма Ленгмюра,} \quad (3.79)$$

$$\theta = B \log C_0 + B \log c_{\text{прим}} \text{ — изотерма Темкина,} \quad (3.80)$$

$$\theta = K c_{\text{прим}}^m \text{ — изотерма Фрэндлиха.} \quad (3.81)$$

В этих уравнениях m , K , K_1 , K_2 и B — постоянные. Постоянные K_1 и K_2 даны в работе [182]:

$$K_2 = K_1 / (R_0 - R_\infty) = \exp(-\Delta G_{\text{адс}} / RT), \quad (3.82)$$

а постоянная C_0 выражается [597] как

$$C_0 = \exp(\Delta G_{\text{адс}}^0 / RT); \quad (3.83)$$

при этом

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta G_{\text{адс}}^0 (1 - b\theta). \quad (3.84)$$

Здесь $\Delta G_{\text{адс}}$ — дифференциальная молярная теплота адсорбции, $\Delta G_{\text{адс}}^0$ — начальная молярная теплота адсорбции при $\theta \rightarrow 0$, а b — постоянная.

Поскольку зависимость R от концентрации примеси $c_{\text{прим}}$ приводит к изотермам адсорбции, энергия тангенциального взаимодействия между двумя соседними адсорбирующими частицами ϕ_{AA} в адсорбирующем слое будет мала. Это значит, что в данном случае адсорбция идет в местах перегибов.

Совершенно другой механизм действует, когда примеси адсорбируются строго на поверхности кристалла, а не на ступенях или перегибах. Кабрера и Вермили [141] предположили, что

адсорбированные частицы можно рассматривать как неподвижные по сравнению с подвижностью ступеней. Если число адсорбированных частиц есть n_s , среднее расстояние между ними равно

$$d = (n_s \theta)^{-1/2}. \quad (3.85)$$

Когда продвигающаяся ступень входит в контакт с закрепленной примесью, она стремится охватить эту примесь. Такая ступень остановится, если $d < 2r_c$, и протиснется между парой частиц примеси, если $d > 2r_c$. Таким образом, прямые ступени модифицируются частицами примеси и их средняя скорость будет меньше, чем v_∞ . Так как минимальный радиус зародыша критического размера есть

$$r_c = \frac{1}{2} (n_s \theta)^{-1/2}, \quad (3.86)$$

пересыщение среды роста должно быть **больше определяемого** соотношением Гиббса — Томсона (3.21)

$$(c/c_0)_{\text{крит}} = \exp(\gamma \Omega / k T r_c). \quad (3.87)$$

Если $(c/c_0) < (c/c_0)_{\text{крит}}$, ступень не может двигаться. Используя уравнения (3.86), (3.87) и изотерму Ленгмюра (3.79), получим соотношение

$$[1/\ln(c/c_0)_{\text{крит}}]^2 = (A/c_i) + B, \quad (3.88)$$

где A и B — постоянные.

Оказалось, что уравнение (3.88) особенно хорошо выполняется во время растворения [449]. Во время роста процесс усложняется, поскольку сильно адсорбируемые примеси могут быть захвачены в кристалл. Поэтому поток примеси направлен к растущей грани и пропорционален скорости роста. В зависимости от того, следует скорость роста линейному или параболическому закону, показатель в левой части уравнения (3.88) предполагается равным трем или четырем.

Как упоминалось выше, теория Близнакова [93, 94] учитывает адсорбцию примесей в местах перегибов. Для такой адсорбции крупные ионы нежелательны. Более того, в случае примесей с большим ионным радиусом концентрация, необходимая для замедления скорости роста, должна быть высокой, что заставляет предполагать, что примесь образует двумерный адсорбционный слой, кристаллографически подобный адсорбирующей грани. При таких обстоятельствах кинетику эпитаксиального роста можно интерпретировать по механизму Кабре — Вермили.

Предположим, что кристалл растет слой за слоем с линейной зависимостью скорости роста от пересыщения. Когда по-

верхность покрыта двумерным слоем, ее скорость роста приближается к нулю. Образование такого слоя равновесной концентрации $c_{i2\infty}$ со скоростью R' имеет место при $c_{\text{прим}} > c_{i2\infty}$. Роста не будет при $R' > R$. Скорость роста зависит от частоты двумерного зародышеобразования и, согласно работе [782], определяется следующим образом:

$$R' = K \exp \left[-A / \ln (c_{\text{прим}} / c_{i2\infty}) \right], \quad (3.89)$$

где K — постоянная. Тогда соотношение между критическим пересыщением $(c/c_0)_{\text{крит}}$ и концентрацией примеси $c_{\text{прим}}$ задается в виде

$$(c/c_0)_{\text{крит}} = (1 + \sigma_{\text{крит}}) = (K/k) \exp \left[-A \ln (c_{\text{прим}} / c_{i2\infty}) \right]. \quad (3.90)$$

На основании этого уравнения можно прийти к заключению о том, что $\sigma_{\text{крит}}$ снижается при увеличении $c_{\text{прим}}$.

Для того чтобы разграничить механизмы адсорбции на перегибах и образования двумерного адсорбционного слоя, полезно рассмотреть энтальпию адсорбции в обоих случаях. Если φ_{AB} есть энергия взаимодействия между адсорбированными частицами A и атомами в узле адсорбции B на поверхности, φ_{AA} — энергия внутреннего взаимодействия между двумя соседними адсорбированными частицами, а Z — координационное число в слое, то общая теплота адсорбции есть

$$\Delta G_{\text{адс}} = \varphi_{AB} + Z\varphi_{AA}\theta. \quad (3.91)$$

Тогда при адсорбции на перегибах ($\varphi_{AA} = 0$) имеем $\Delta G_{\text{адс}} = \varphi_{AB}$, а в случае механизмов двумерного адсорбционного слоя, когда (при $\theta \rightarrow 1$) $\varphi_{AB} + Z\varphi_{AA} \geq Z\varphi_{AA}$, справедливо соотношение $\Delta G_{\text{адс}} \leq Z\varphi_{AA}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что для механизма адсорбции на перегибах теплота адсорбции не зависит от ориентации поверхности, в то время как для механизма поверхностного адсорбционного слоя теплота адсорбции зависит от координационного числа Z и, следовательно, от ориентации поверхности.

Авторы работ [213, 212] сообщили, что скорость роста граней (100) и (111) кристаллов KCl, выращиваемых из водных пересыщенных растворов, содержащих примеси CdCl_2 и RbCl_2 , снижается с увеличением концентрации примеси. При малых концентрациях примеси снижение скорости роста было более резким, чем при высоких, что говорит о том, что в этих интервалах концентрации имеют место адсорбция на перегибах и двумерный адсорбционный слой соответственно. При адсорбции на перегибах $\Delta G_{\text{адс}}$ для граней (100) и (111) одинакова, а в случае адсорбционного слоя в соответствии с предположением кристаллографического подобия между адсорбционным слоем и гранью (111) $\Delta G_{\text{адс}}$ выше для грани (111). Более того, величина

на $\Delta G_{\text{адс}}$, соответствующая первому механизму, оказалась выше, чем величина, соответствующая последнему механизму.

В работе [760] описано влияние примесных соединений с длинной цепью на зависимость скоростей роста гексатриаконтана из петролейного эфира от пересыщения. Имеется некоторое критическое пересыщение $\sigma_{\text{крит}}$, ниже которого роста не происходит. Эта величина $\sigma_{\text{крит}}$ возрастает с концентрацией примеси в растворе, что согласуется с механизмом Кабреры для адсорбции примесей.

Наконец, следует отметить, что примесь может оказывать влияние на скорость роста в результате физического блокирования ростовых ступеней и тем самым прерывания их тангенциального перемещения по данной грани. Муллен и др. [559] предположили, что роль трехвалентных катионов в замедлении роста кристаллов ADP и KDP в определенной степени связана с гидратацией ионов (см. гл. 6). Гидратированные ионы гораздо крупнее свободных и не так легко будут адсорбироваться и закрепляться в местах перегибов. Эти положительно заряженные ионы будут притягиваться фосфатными группами в окрестности некоторых граней кристаллов ADP и KDP, однако, для того чтобы быть эффективными, они не обязательно должны быть адсорбированы на поверхности.

Согласно [557], механизм сдерживания роста может работать следующим образом: комплексные водные ионы, собираясь вблизи кристаллографической грани, вызывают эффект разбавления, задержку диффузии, препятствуют агрегатированию ростовых частиц и тем самым замедляют скорость роста. В отсутствие адсорбции водные ионы теряют часть или все гидратирующие молекулы, при этом последующий перенос воды из разделительного слоя будет еще больше замедлять скорость роста. Возможно также, что влияние pH на скорость роста обусловлено аналогичными эффектами с гидратированными ионами гидроксония.

Подводя итоги, можно выделить три типа эффектов адсорбции, обусловленные примесями.

1) Адсорбция примеси на F -грани приводит к снижению скорости роста из-за необходимости удаления примеси. Здесь местами адсорбции могут быть перегибы или террасы на поверхности. 2) В случае адсорбции на местах перегибов особенно предпочтительны K -грани и, следовательно, их скорость роста оказывается сильно пониженной. 3) S - и K -грани могут также появляться на кристалле, когда адсорбция идет путем формирования на поверхности двумерного адсорбционного слоя вследствие структурного подобия между ними. Однако в этом случае концентрация примеси, необходимая для замедления, относительно высока по сравнению с первым случаем.

3.8. Упорядоченные примесно-адсорбционные слои и морфодромы роста

Кристаллы, выращиваемые из водных растворов, часто обнаруживают изменение внешнего вида (форм роста) при изменении пересыщения σ и концентрации примесей $c_{\text{прим}}$ [448, 449, 129, 86]. Хорошо известный пример — щелочные галоиды. Такое изменение формы представляется диаграммами (σ , $c_{\text{прим}}$), называемыми *морфодромами*. В случае NaCl при пересыщении $\sigma > 0,23$ форма кристалла изменяется от $\{100\}$ к $\{111\}$. Некоторые примеси значительно понижают величину σ , необходимую для того, чтобы вызвать изменение внешней формы (рис. 3.16) [86, 449]. Примеси, расположенные в порядке снижения эффективности, образуют следующий ряд: Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , MoCl_6 , Zn^{2+} , HCONH_2 и $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$. Кроме того, обнаружено, что такие ионы, как Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и т. д., не оказывают заметного влияния, а приведенный порядок эффективности примесей не выдерживается в случае KCl и других щелочно-галоидных кристаллов.

Это свойство примесей изменять форму кристалла можно объяснить, предполагая, что на грани (111) NaCl периодичность близка к периодичности простых плоскостей их трехмерных соединений, таких, как CdCl_2 , MnCl_2 , ZnCl_2 , PbCl_2 и $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$. Влияние этих примесей проявляется в концентрациях гораздо ниже предела растворимости; при этом полагают, что только плоскость (111) NaCl может иметь преимущество при образовании двумерного адсорбционного слоя. В качестве примера на рис. 3.17 показано образование двумерного адсорбционного слоя Cd^{2+} на грани (111) NaCl. Последовательные слои в этой плоскости NaCl составлены из ионов Na^+ или Cl^- в октаэдрической координации. В слое, следующем за ионами Cl^- , ионы Cd^{2+} могут занимать узлы, нормально занимаемые ионами Na^+ , имеющими такой же ионный радиус. Упаковка слоя Cl^- над слоем Cd^{2+} приводит к образованию двумерного слоя A_2 со структурой CdCl_2 . Такая ситуация имеет место также и для Mn^{2+} и Zn^{2+} , однако с худшим согласованием слоев.

Ионы, подобные $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, и в меньшей степени $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, вызывают развитие форм (120), (110) и (111) кристаллов NaCl [86, 449]. Морфодромы на рис. 3.18 дают представление о совместном влиянии пересыщения и концентрации $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Это можно объяснить (рис. 3.19), рассматривая параметры плоскостей (120), (110) и (111) NaCl и плоскости (110) объемного соединения $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, вероятно, изоморфного с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, структура которого не полностью известна. Возможно, это двумерное соединение образовано на плоскостях (120), (110) и (111), а не на плоскости (100).

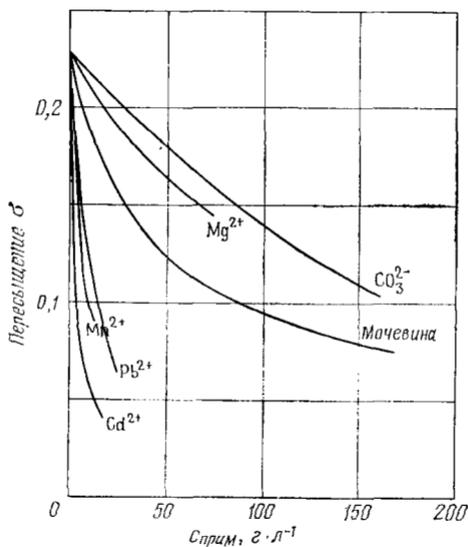


Рис. 3.16. Морфодромы NaCl в присутствии различных примесей, оказывающих влияние на изменение граней от {100} к {111} [86].

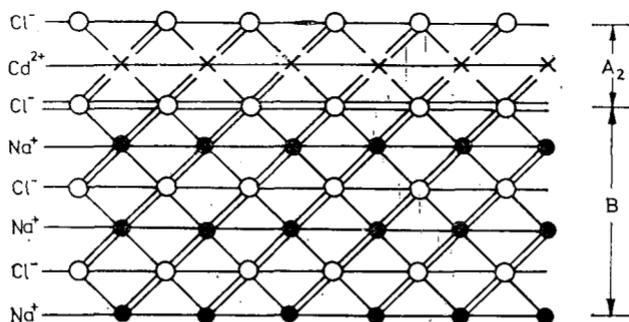


Рис. 3.17. Проекция последовательных плоскостей {111} решетки NaCl на плоскость (110); B представляет кристалл NaCl, тогда как A_2 — двумерный адсорбционный слой $CdCl_2$ [449].

Ростовой габитус может изменяться и при одновременном использовании двух примесей. В этих случаях концентрация одной примеси, необходимая для создания такого изменения формы кристалла, может быть уменьшена за счет увеличения концентрации другой примеси (рис. 3.20).

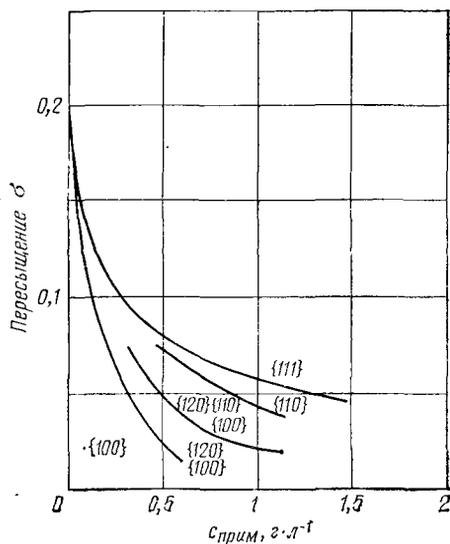


Рис. 3.18. Морфодромы NaCl в присутствии ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ [86].

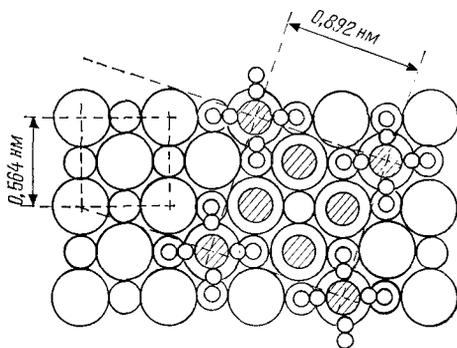


Рис. 3.19. Образование двумерного $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{I}$ на плоскости (100) кристалла NaCl [449].

3.9. Рост, определяемый переносом массы и тепла

Когда рост жестко ограничен объемной диффузией (модель Нернста), поток массы J_m раствора из объема раствора с концентрацией c обусловлен объемной диффузией, а также диффу-

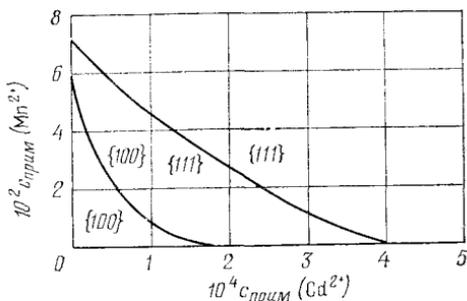


Рис. 3.20. Одновременное действие изменяющейся концентрации ионов Cd^{2+} и Mn^{2+} на изменение плоскостей NaCl от $\{100\}$ к $\{111\}$ при $\sigma=6\%$; концентрация приведена в мольных долях [86].

зией дрейфового потока и задается выражением [88]

$$J_m = D\rho_s \frac{dc}{dx} + J_m c, \quad (3.92)$$

где x — расстояние от грани кристалла, а ρ_s — плотность раствора. Скорость роста равна¹⁾

$$R = \frac{J_m}{\rho_c} = \frac{\rho_s D}{\rho_c \delta} \ln \left(\frac{1-c}{1-c_0} \right), \quad (3.93)$$

где ρ_c — плотность кристалла, c и c_0 — концентрация вещества в растворе ($x > \delta$) и на поверхности кристалла ($x=0$) соответственно, а δ — толщина диффузионного слоя. Концентрация выражена как массовая часть растворенного вещества в растворе. Уравнение (3.93) выполняется, когда D и ρ_s постоянны во всем граничном слое. Эта ситуация имеет место в малых диапазонах недо- и пересыщения. Согласно уравнению (3.93), график зависимости R от $\rho_s \ln[(1-c)/(1-c_0)]$ должен дать прямую линию с наклоном $D/\rho_c \delta$. Следовательно, если ρ_c известна, можно определить $D/\delta = K_d$ (коэффициент массопереноса).

Коэффициент массопереноса K_d можно получить из [592]:

$$N_{\text{Sh}} = B + 0,6 N_{\text{Re}}^{1/2} N_{\text{Sc}}^{1/3}, \quad (3.94)$$

где N_{Sh} — число Шервуда, равное

$$N_{\text{Sh}} = K_d X / \delta, \quad (3.95)$$

N_{Re} — число Рейнольдса

$$N_{\text{Re}} = X \omega / \nu \quad (3.96)$$

¹⁾ При $c_0 \ll 1$ и $c/c_0 \approx 1$ уравнение (3.93) упрощается до (3.55), если $\rho_s/\rho_c = \Omega$.

и N_{Sc} — число Шмидта

$$N_{Sc} = v/D; \quad (3.97)$$

при этом постоянная B предполагается равной 2 для сфер и $2\sqrt{2}$ для октаэдров. В уравнениях (3.95)—(3.97) X — размер кристалла, v — кинематическая вязкость объема среды, а ω — относительная скорость между кристаллом и объемом. При малых относительных скоростях или в случае неподвижных растворов, когда важен первый член в правой части уравнения (3.94), имеем

$$K_d = BD/X. \quad (3.98)$$

При высоких относительных скоростях, когда существен второй член, имеем

$$K_d = 0,6 D^{2/3} \omega^{1/2} / X^{1/2} v^{1/6}$$

или при $X=1$

$$\delta = 1,6 D^{1/3} v^{1/6} \omega^{1/2}. \quad (3.99)$$

Уравнение (3.99) представляет собой хорошо известное соотношение между δ и ω , предложенное Левичем [507]. Уравнение (3.99) выполняется при $N_{Re} < 10^4 - 10^5$. Подставляя величину K_d из (3.98)—(3.99) в (3.93), получим следующие уравнения при $X=1$, $c_0 \ll 1$ и $c/c_0 \approx 1$:

$$R = (\rho_s BD / \rho_c) (c - c_0), \quad (3.100)$$

$$R = (0,6 \rho_s D^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} / \rho_c) (c - c_0). \quad (3.101)$$

Уравнение (3.100) показывает, что соответствующая определенной величине $(c - c_0)$ скорость роста при заданной температуре увеличивается с возрастанием D . Согласно уравнению (3.101), скорость роста при определенной температуре и концентрации $(c - c_0)$ должна увеличиваться с увеличением ω , хотя при постоянной величине ω она должна возрасти с увеличением D и уменьшаться с ростом v .

При заданной величине c каждую из A_i (взятую при насыщении) уравнений (3.100) и (3.101) можно записать в виде

$$A_i = A_0 \exp(-\Delta H_i / kT),$$

так что теоретическое значение энтальпии активации роста в случае (3.100) и (3.101) задается выражениями

$$\Delta H_T = \Delta H_{\rho_s} + \Delta H_D + \Delta H_{(c-c_0)} \approx \Delta H_D, \quad (3.102a)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= \Delta H_{\rho_s} + \frac{2}{3} \Delta H_D - \frac{1}{6} \Delta H_v + \Delta H_{(c-c_0)} \approx \\ &\approx \frac{2}{3} \Delta H_D - \frac{1}{6} \Delta H_v, \end{aligned} \quad (3.102b)$$

поскольку величины ΔH_{ρ_s} и $\Delta H_{(c-c_0)}$ малы по сравнению с ΔH_D и ΔH_v [759]. Следовательно, в случае решений для неподвижного раствора, если график зависимости $\log R$ от $1/T$ дает энергию активации, равную величине, полученной из зависимости $\log D$ от $1/T$, рост контролируется диффузией через объем раствора. По порядку величины ΔH_v такая же, как ΔH_D . Следовательно, если ΔH_v имеет порядок энергии активации для роста, то рост контролируется объемной диффузией. Однако в случае систем с перемешиванием это может привести к ошибочным выводам [см. уравнение (3.102б)]. Следует упомянуть о том, что для низших кетонов, спиртов, органических кислот и разбавленных водных растворов энергии активации по вязкости снижается меньше чем на 17 кДж/моль.

Уравнение (3.93) выполняется, когда высота неровностей на поверхности, определяемых ее шероховатостью, меньше δ . Если же эта высота значительна, то уравнение обычно записывают в виде

$$R = (\rho_s D / \rho_c \delta) A \ln[(1 - c)/(1 - c_0)], \quad (3.103)$$

где A — нормированная площадь поверхности, т. е. отношение истинной площади поверхности к площади поверхности проекции.

Помимо переноса массы на скорость роста может оказывать воздействие выделение или поглощение тепла на поверхности, обусловленное самим ростом [592]. Безразмерный параметр, определяемый как

$$\xi = - (D \overline{\Delta H} / K) (\partial c_0 / \partial T),$$

учитывает одновременный перенос тепла и массы. Здесь $\overline{\Delta H}$ — изменение парциальной молярной энтальпии во время роста, K — теплопроводность раствора, а T — температура. Для того чтобы ввести перенос тепла в уравнения для скорости роста, уравнение (3.100) следует поделить на $(1 + \xi)$, а уравнение (3.101) — на $(1 + \xi N_{Le}^{1/2})$, где число Левиса N_{Le} есть отношение числа Шмидта N_{Sc} к числу Прандтля N_{Pr} , причем последнее определяется как

$$N_{Pr} = C_p \eta / K.$$

В этом уравнении C_p и η — теплопроводность и вязкость объемного раствора соответственно. Когда параметр ξ очень мал, что обычно имеет место при росте из раствора, эффекты одновременного теплопереноса пренебрежимы и рост контролируется объемной диффузией. Когда ξ или N_{Le} становятся чуть больше, перенос тепла может контролировать процесс.

3.10. Рост, определяемый одновременно переносом массы и поверхностными реакциями

При стационарном течении реакции скорость молекулярной (объемной) диффузии становится равной скорости реакции относительно к условиям данного процесса. Это наблюдается в процессах, определяемых скоростью реакции, диффузией, а также в промежуточных процессах. В процессах, лимитируемых диффузией, действительная скорость реакции на поверхности больше скорости диффузии к поверхности, однако из-за медленного переноса реагентов к поверхности скорость химической реакции на поверхности становится равной скорости диффузии. Концентрация реагента на поверхности в этом случае низка, а градиент концентрации в объеме велик. В процессе, контролируемом скоростью реакции, скорость поверхностной реакции ниже, чем скорость диффузии реагента к поверхности, однако из-за низкой скорости реакции скорость диффузии вынужденно становится такой же. Концентрация реагента на поверхности немного отличается от объемной концентрации, и, следовательно, градиент концентрации мал.

При концентрации на границе раздела c_i , меньшей чем c , рост является двухступенчатым процессом. Первая ступень — процесс реакции на поверхности с движущей силой, зависящей от c и c_i , после чего идет перенос растворенного вещества из раствора за счет объемной диффузии. Если первый процесс пропорционален $(c_i - c)^n$, то общая скорость роста задается выражением

$$R = k_0(c_i - c)^n; \quad R = \frac{\rho_s D}{\rho_c \sigma} \ln \left(\frac{1 - c_i}{1 - c_0} \right). \quad (3.104)$$

Исключая c_i , получим

$$R = k_0 \left[(1 - c_0) - (1 - c) \exp(R \rho_c \delta / \rho_s D) \right]^n. \quad (3.105)$$

При заданных величинах δ и n коэффициент k_0 должен быть постоянным. Случай $n=1$ соответствует модели Берту.

Для малых пересыщений уравнение (3.104) можно также записать в виде

$$R \delta = (\rho_s D / \rho_c) (c - c_0) + (\rho_s D / \rho_c k_0^{1/n}) R^{1/n}. \quad (3.106)$$

Если построить зависимость $R \delta$ от $R^{1/n}$ при постоянном пересыщении, то полученные в результате значения пересыщений, соответствующие $R \delta = 0$ и $R^{1/n} = 0$, дадут кинетику поверхностной реакции и объемной диффузии соответственно. Для того чтобы получить линейную зависимость по уравнению (3.106),

величина n должна быть выбрана методом проб и ошибок. Однако скорее всего величина n незначительно влияет на линейность зависимости $R\delta$ от $R^{1/n}$ [261].

3.11. Обратимость роста и растворения

В предположении, что рост и растворение являются процессами, определяемыми диффузией, некоторые исследователи (см., например, работу [129]) экспериментально изучали зависимость скоростей роста и растворения ряда растворимых в воде кристаллов от пересыщения и недосыщения соответственно. Результаты показывают, что, хотя эта зависимость линейная, скорости в двух рассматриваемых случаях различны. Согласно исследованиям, различия в скоростях роста и растворения должны быть связаны с различием в величинах δ и A [уравнение (3.103)]. Величины δ для роста и растворения будут, вероятно, не сильно различаться, однако это не так в отношении величин A , которые зависят от поверхностных нерегулярностей, обусловленных образованием зародышей в углах и на краях поверхности кристалла. Поскольку края и углы часто являются активными источниками ступеней даже при низких недосыщениях во время растворения, скорость растворения должна быть выше скорости роста, несмотря на то что данный кристалл может расти и растворяться по одним и тем же механизмам (см. разд. 3.3).

В том случае, когда рост и растворение определяются процессами на поверхности, ситуация, вероятно, похожа. Предположим, что некоторый кристалл растет и растворяется по одному и тому же механизму (БКФ или механизм зарождения — расширения). Тогда плотность перегибов и ступеней во время растворения должна быть сравнительно выше. Если предполагать, что D_s , β , λ_s и ν имеют одинаковые значения при росте и при растворении, коэффициент задержки перегибов Λ может иметь различные значения. Поскольку Λ выше при большей плотности перегибов и при большем коэффициенте диффузии ступени [592], можно предположить, что при растворении Λ должен быть больше, чем при росте.

Добавление малого количества примеси обычно приводит к весьма значительному уменьшению скорости роста, однако это же количество примеси оказывает незначительное влияние на скорость растворения [129]. Это обусловлено тем фактом, что при росте потоки растворенного вещества и примеси направлены к поверхности кристалла, тогда как при растворении этот поток направлен от кристалла и противоположен потоку примеси. Следует ожидать, что эффект будет сильнее при более высокой скорости растворения.

Механизмы адсорбции примесей во время роста и растворения, вероятно, также подобны. Однако при растворении в отличие от роста работ по механизму адсорбции примесей выполнено сравнительно мало [759, 157, 722]. Результаты работ по влиянию примесей на скорость растворения кубических граней NaCl [722] показывают, что она уменьшается с ростом концентрации примеси, что можно объяснить с помощью теории адсорбции в местах перегибов Близнакова. Имеется сообщение о сходных результатах по гидроксипатиту [157]. Это означает, что при растворении из-за противоположного направления потоков растворенного вещества и примеси не происходит образования двумерного эпитаксиального слоя примеси, особенно при сравнительно высокой степени недосыщения. Здесь имеется широкий простор для будущей плодотворной работы по исследованию влияния примесей на растворение и, в частности, по взаимной зависимости недосыщения и концентрации примеси подобно изучению морфодром роста. Морфодромы можно строить и в случае ямок травления [325], поскольку форма ямок травления чрезвычайно чувствительна к концентрации и недосыщению.

Можно прийти к заключению, что проблема обратимости роста и растворения связана лишь со свойствами растворов вблизи насыщения и что опубликованные до настоящего времени экспериментальные данные не показывают точной обратимости процессов роста и растворения. Конечно, при определенных условиях, включающих в себя чисто объемную диффузию, все грани кристалла будут расти и растворяться с одной и той же скоростью; однако экспериментальные результаты показывают, что процесс растворения может также состоять из связанных этапов реакции на поверхности кристалла [759].

За последние несколько лет получен значительный объем экспериментальных данных по эффектам, наблюдаемым при помещении кристалла в среду, не являющуюся пересыщенным или недосыщенным раствором. Среда такого типа используется в том случае, когда нет соответствующего раствора для выращивания или растворения данного вещества или когда состав раствора, из которого растет данный кристалл, не определен единственным образом. В качестве примера можно привести металлы, полупроводники и ряд растворимых в воде ионных веществ, однако получаемая при таких исследованиях информация ограничена формами растворения.

3.12. Шероховатость поверхности при растворении, определяемом диффузией

Высокая плотность перегибов и ступеней, образующихся при растворении, приводит к образованию пучков и, далее, к макроскопическим нерегулярностям поверхности (шерохова-

тости). Быстрое растворение и примеси (продукты реакции или добавки в травящем растворе) облегчают формирование пучков, что может быть интерпретировано в рамках кинематической теории движения ступеней [246, 141] и описано кривыми зависимости потока ступеней от их плотности (см. разд. 4.2.2). При быстром растворении в отсутствие примесей растворение неизбежно контролируется диффузией (см. разд. 3.13) и, следовательно, возможно образование огромного пучка (см. разд. 3.3.5). Когда примеси, поступающие из раствора, замедляют макроскопическую скорость растворения, образование пучков подавляется (см. разд. 4.2.2 и 8.13) и процесс растворения не остается контролируемым чисто диффузионно.

3.13. Разделительный слой кристалл — раствор

Когда кристалл помещают в травящий раствор, растворение не начинается мгновенно. За небольшое время на границе раздела развивается так называемый двойной слой как следствие разности химических потенциалов ионов в кристалле и в растворе. Ситуация в случае ионных и металлических кристаллов, которые растворяются в результате различных химических процессов (см. разд. 5.3), различна. В случае ионных кристаллов слой образован ионами раствора, тогда как для металлических кристаллов слой образуется положительными ионами металла, в результате чего устанавливается химическое равновесие. Это равновесие динамическое, поскольку имеет место непрерывный перенос ионов раствора и кристалла (электрические заряды на металлическую поверхность) через слой поверхности раздела. Растворение кристалла идет за счет диффузии реагирующих частиц в слое поверхности раздела к местам активного растворения. Вследствие ограничений, налагаемых лежащей ниже кристаллической решеткой, предполагается, что диффузия в этом разделительном слое идет медленнее, чем в объемной среде.

При некоторых величинах разности химического потенциала (например, при низком недосыщении), когда скорость поверхностных реакций мала, растворенные ионы могут скапливаться на первом слое мономолекулярной высоты. Однако при росте разности потенциалов концентрация растворенных ионов растет, а вместе с ней растет и толщина слоя. Благодаря взаимодействию в виде взаимного притяжения и отталкивания между ионами различных типов разделительный слой может достигать толщины порядка нескольких тысяч мономолекулярных слоев. Тем не менее благодаря наличию среды растворителя такие взаимодействия не столь сильны, чтобы удержать ионы на малом расстоянии. Поэтому на расстоянии в несколько мономоле-

кулярных слоев от поверхности кристалла слой рассеян. Существование диффузионного слоя возможно в неподвижных растворах. При перемешивании, когда имеется благоприятная возможность переноса ионов в среду, толщина диффузионного слоя уменьшается, так что при определенной скорости перемешивания толщина слоя поверхности раздела достигает постоянной величины порядка нескольких мономолекулярных расстояний.

3.14. Анизотропия макроскопической скорости растворения

На скорость растворения оказывают влияние как внутренние, так и внешние факторы. Внутренние факторы связаны с химической природой, типом связи, элементами, из которых построен данный кристалл, и т. д., с наличием и химической природой примесей, вошедших в решетку кристалла, с кристаллографической ориентацией поверхности, а также с трещинами и несовершенствами решетки, такими, как дислокации и точечные дефекты. Внешними факторами являются природа растворителя, его температура, перемешивание растворителя и добавление в растворитель примесей. В некоторых случаях, особенно для металлов и полупроводников, время травления также оказывает влияние на скорость растворения.

Согласно многочисленным наблюдениям, различные грани кристалла растворяются в одном растворителе с разными скоростями, тогда как в другом с одинаковой скоростью. Например, авторы работы [294] нашли, что в полирующем растворе $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ скорости растворения сфер LiF вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ одинаковы, но уменьшаются примерно в 10 раз в травителе $\text{FeF}_3 + \text{H}_2\text{O}$; при этом соблюдается порядок $\langle 111 \rangle > \langle 110 \rangle > \langle 100 \rangle$. Воробьев [876] наблюдал слабую анизотропию растворимости щелочных галонидов типа NaCl при высоких недосыщениях и сильную анизотропию при малых недосыщениях. Сообщалось [48], что быстрые травители, такие как HCOOH и CH_3COOH , не обнаруживают анизотропии растворения, которой обладают медленные травители ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) со следующим соотношением между скоростями растворения: $(100) > (110) = (111)$. Имеются сообщения о том [723, 725], что в чистом 96%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ скорости растворения сфер из CsI одинаковы вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, но добавление к спирту примеси $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению скоростей растворения, причем скорость вдоль направления $\langle 111 \rangle$ выше, чем вдоль направления $\langle 100 \rangle$.

Наблюдалось [728], что скорости растворения кристаллов MgO изменяются в последовательности $(100) > (111) \geq (110)$ для

растворов 4N H_2SO_4 , 2,21N H_3PO_4 и 44,1N H_3PO_4 , тогда как для 36 N H_2SO_4 справедливо $(111) = (110) > (100)$.

Мы полагаем, что растворение есть явление, обратное чисто поверхностному зарождению, включающее в себя разрыв связей между атомами, составляющими поверхность кристалла. При малых насыщениях, когда образования зародышей на ступенях и углах недостаточно и когда поведение поверхности следует теории, плотность перегибов изменяется в порядке $(111) > (110) > (100)$. Так как скорости травления непосредственно связаны с плотностью перегибов, следует считать, что и скорости изменяются в таком же порядке. При более высоких плотностях, когда ступени и углы плоских граней также являются местами возможного зарождения, поверхность ведет себя как шероховатая, с высокой плотностью перегибов. Результатом является слабая анизотропия растворения. В значительной мере это относится к растворению, связанному с объемной диффузией (т. е. к инертным растворам), когда толщина δ слоя границы раздела одинакова для всех растворяющихся поверхностей. Если травление ведется при перемешивании, анизотропия растворения будет возникать из-за разницы в величине δ для разных граней.

Результаты работ по NaCl [48] и MgO [728] свидетельствуют о том, что соотношение между скоростями растворения отлично от предсказанного на основании простой концепции поверхностного зарождения. Возможно, что эти расхождения связаны с избирательной адсорбцией молекул раствора на некоторых плоскостях. Избирательная адсорбция примесей, добавляемых в раствор, или продуктов реакции на некоторых плоскостях может также привести к другому соотношению скоростей травления.

Если кристалл травится достаточно долго, анизотропия скорости растворения приводит к образованию многогранника (формы растворения). Для различных типов кристаллов формы растворения исследованы экспериментально и коррелируют с теоретически предсказанными. Тщательному рассмотрению этого вопроса посвящен ряд работ Хеймана и его сотрудников [349, 345—347, 489, 490, 252, 758].

ТЕОРИЯ РАСТВОРЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ

Применение метода травления основано на формировании видимых резких контрастных ямок травления в местах выхода дислокаций. Необходимым условием формирования таких ямок является определенное соотношение между тремя скоростями растворения. Первая, нормальная скорость травления v_n направлена вдоль дислокационной линии, по нормали к поверхности. Тангенциальная, или боковая, скорость травления v_t описывает скорость распространения элементарных ступеней вдоль поверхности. Наконец, скорость v_p отображает растворение или полировку поверхности в областях, свободных от дислокаций. Эта скорость также направлена по нормали к поверхности. Все три скорости схематически показаны на рис. 4.1. Абсолютные значения скоростей для некоего кристалла определяются природой и составом травителя, а также условиями травления (например, температурой, перемешиванием травителя). Примеси, сегрегировавшие вдоль дислокационных линий, также оказывают влияние на величины v_n и v_t . Прежде чем рассмотреть различные теории растворения, сделаем краткий обзор природы тех мест, где могут формироваться ямки травления.

4.1. Природа мест возможных ямок травления

Согласно модели терраса — ступень — перегиб, любая неплотно упакованная плоскость с большими индексами имеет тенденцию к равномерному растворению за счет удаления атомов из многочисленных присутствующих на ней перегибов и ступеней. В случае плоской (F) поверхности растворение возможно только в результате образования двумерных зародышей. Образование таких зародышей происходит в случайных местах, и зародыши, размер которых превышает радиус зародышей критического размера r_c , расширяются, сливаются друг с другом, что вызывает общее растворение данной поверхности. Вследствие своей природы поверхностное зародышеобразование

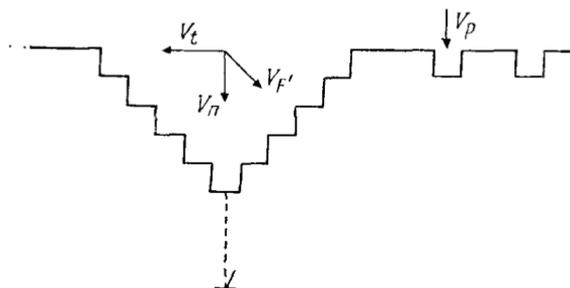


Рис. 4.1. Скорости травления, участвующие в образовании ямки травления на месте выхода дислокации.

не может привести к локализованным фигурам травления. Однако дефекты решетки, такие как вакансии, примеси и дислокации, служат центрами растворения.

Если вакансии существуют в виде кластеров на поверхности кристалла, причем радиус кластера больше r_c , растворение в этом месте будет спонтанным. Если вакансионные кластеры состоят из нескольких моноатомных кристаллических ступенек, их нельзя наблюдать в обычный микроскоп. В том случае, когда кластеры существуют в виде макроскопических пустот, зародившиеся на них ямки будут видны. Распределение ямок, обусловленных вакансионными кластерами, зависит от термической предыстории образца [440, 216]. Поскольку зарождение ямок травления на вакансионных кластерах не связано с какой-либо энергией активации, ожидается, что их присутствие на поверхности увеличивает макроскопическую скорость растворения. Авторы работы [292] показали, что облучение нейтронами кристаллов LiF ускоряет растворение поверхности, по-видимому, вследствие действия такого механизма.

Присутствие примесей может влиять на процесс растворения различным образом. Примесные кластеры в кристалле могут действовать подобно вакансионным кластерам либо декорировать дислокации. Наличие примесей на поверхности может модифицировать кинетику образования зародышей вследствие снижения поверхностной энергии γ [746, 398, 369].

Ямки травления, развившиеся на вакансионных и примесных кластерах, не сохраняются при продолжительном травлении и не приводят к локализованному растворению. Однако в том случае, когда в кристалле присутствуют линейные дефекты, т. е. дислокации, которые являются постоянными источниками зародышеобразования, образуются ямки достаточной для их идентификации глубины и геометрии.

4.2. Кинематические теории

4.2.1. Геометрическо-кинетические теории и критерии устойчивости для бугорков и ямок

Согласно Гроссу [307], «индивидуальная конкуренция между индивидуальными скоростями растворения в различных направлениях есть решающий фактор формирования ямки травления». Если обозначить скорость растворения поверхности ямки через $v_{F'}$, (см. рис. 4.1), то имеются два варианта. При $v_{F'} \gg v_p$ ямки травления образуются, а при $v_{F'} \ll v_p$ растворяющаяся поверхность остается практически гладкой. Таким образом, на плоскости кристалла с максимальной скоростью растворения тенденция к образованию ямок травления минимальна, в то время как минимальная скорость растворения обеспечивает максимальную тенденцию к образованию ямок травления. В случае бугорков приведенные выше аргументы также справедливы. Следовательно, устойчивы лишь те ямки и бугорки, для которых скорость растворения их плоскостей находится в определенном соотношении со скоростью растворения всей поверхности.

Если $v_F (=v_n)$ есть скорость движения начальной плоскости, а θ — угол между нормальными к плоскостям F и F' (рис. 4.2), то соотношение для формирования устойчивых ямок имеет вид

$$v_{F'} > v_F \cos \theta. \quad (4.1)$$

В общем случае наклон ямок травления устойчив, если скорость их движения ${}^a v_{F'}$ и скорости растворения ${}^1 v_F, {}^2 v_F, \dots, {}^n v_F$ n плоскостей удовлетворяют соотношениям

$${}^a v_{F'} > \begin{cases} {}^1 v_F \cos \theta_1, \\ {}^2 v_F \cos \theta_2, \\ \dots, \\ {}^n v_F \cos \theta_n. \end{cases} \quad (4.2)$$

Наклон ямок травления неустойчив на m плоскостях кристалла, если для скорости растворения ${}^b v_{F'}$ выполняются следующие соотношения:

$$\left. \begin{array}{l} {}^1 v_F \cos \theta_1 \\ {}^2 v_F \cos \theta_2 \\ \dots \\ {}^m v_F \cos \theta_m \end{array} \right\} > {}^b v_{F'} > \left. \begin{array}{l} {}^{m+1} v_F \cos \theta_{m+1}, \\ {}^{m+2} v_F \cos \theta_{m+2}, \\ \dots, \\ {}^n v_F \cos \theta_n. \end{array} \right\} \quad (4.3)$$

Ямки травления с такими соотношениями между скоростями являются характеристиками плоскостей $n-m$. Некоторые на-

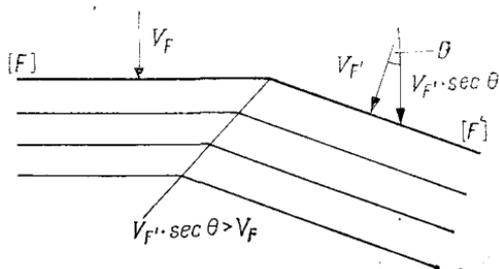


Рис. 4.2. Геометрическое представление первого критерия устойчивости для образования ямки травления ($[F]$ — плоская поверхность кристалла; $[F']$ — поверхность ямки) [57].

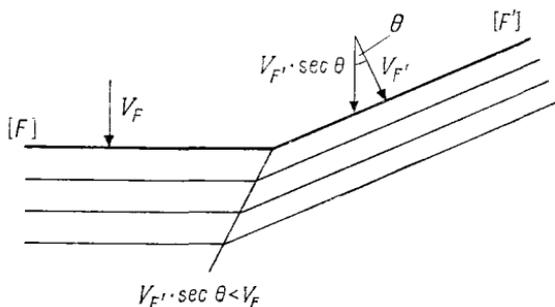


Рис. 4.3. Геометрическое представление первого критерия устойчивости для образования бугорка травления ($[F]$ — плоская поверхность кристалла, $[F']$ — поверхность бугорка) [57].

клоны ямок травления могут развиваться на всех плоскостях исходного кристалла, поскольку остальные наклоны — характеристики иных плоскостей (таких, как плоскости максимальной ретикулярной плотности).

Геометрическое условие устойчивости ямки травления на грани $\{111\}$ имеет вид

$$v_{112} > v_{111} \cos \theta_{112/111} < 0,9428 v_{111}. \quad (4.4)$$

Это первое условие устойчивости для образования бугорка пояснено на рис. 4.3. Второе условие устойчивости [57] для образования ямки травления состоит в том, что на криволинейной поверхности в пределах линии пересечения плоскостей F и F' (см. рис. 4.2 и 4.3) не должно существовать плоскости со скоростью растворения больше $v_{F'}$. Это означает, что выпуклые поверхности ограничены быстрорастворяющимися плоскостями, а вогнутые — медленно растворяющимися. Следовательно, при

образовании ямок травления выполняются следующие условия:

- а) $v_F \cdot \sec \theta_{F \cdot / F} > v_F$ первое условие устойчивости,
 б) $v_F \cdot < v$ второе условие устойчивости
 при любых ориентациях, соседних с выпуклыми поверхностями. (4.5)

Было сформулировано и третье условие [392], согласно которому направление траектории точек пересечения всех плоскостей, составляющих ямку, параллельно максимальной скорости растворения. Для бугорков это направление будет соответствовать минимальным скоростям растворения.

Экспериментальные наблюдения [57] на германии, растворимом в супероксиде, показали, что плоскости, составляющие бугорки травления, — это в основном плоскости {322}. Последние устойчивы, поскольку

$$а) v_{322} \sec \theta_{322/F} < v_F (\rho_{111} > \rho_F > \rho_{110}),$$

где ρ — ретикулярная плотность плоскости, и

- б) $v_{322} > v$ для всех ориентаций вблизи данной выпуклой поверхности. (4.6)

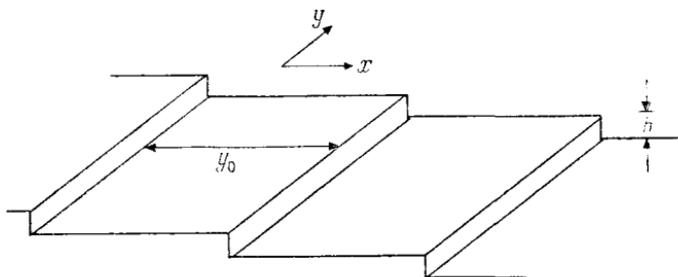
Более подробно ознакомиться с этими вопросами читатель сможет, если обратится к вышеуказанным работам.

4.2.2. Кинематическая теория движения ступени

Теория БКФ постулирует однородное распределение молекул ступенек, которые должны появляться на совершенно гладкой поверхности. Однако исследование поверхности растущего кристалла выявляет нерегулярности, которые можно легко видеть в оптическом микроскопе. Часто наблюдаются макроскопические ступени высотой в несколько сотен молекулярных диаметров, а в некоторых случаях поверхность распадается на ряд холмов и долин. Очевидно, конфигурация поверхности играет роль в движении поверхности кристалла, поскольку скорости роста и растворения должны быть одинаковы для идентичных плоскостей при малых одинаковых отклонениях от равновесия. Тем не менее часто оказывается, что растворение идет быстрее. Следовательно, необходимо знать причину поверхностных нерегулярностей и их влияние на скорость роста.

4.2.2.1 Кинематические волны и их траектории

Идеальная теория роста и растворения кристалла должна дать функцию $z = z(x, y, t)$ (рис. 4.4), которая определяет форму кристалла во время его роста и растворения. Эта функция будет

Рис. 4.4. Ряд ступеней с высотой h и расстоянием между ними y_0 .

зависеть от экспериментальных условий, начальной конфигурации поверхности $z=z(x, y, t_0)$ и несовершенств в кристалле, пересекающих исходную поверхность (x, y) .

Авторы работ [246] и [141] применили теорию транспортно-го потока Лайтхилла и Уитхэма [510] к движению ступеней по поверхности растущего кристалла. Позже Кабрера [138] использовал ее для процесса растворения.

Рассмотрим поверхность $z(x, y, t)$, примерно параллельную плоскости (x, y) . Если R — скорость роста, измеряемая в направлении z , тогда

$$R = \partial z / \partial t. \quad (4.7)$$

Обозначим теперь наклоны поверхности, измеряемые вдоль осей x и y , как

$$p = -\partial z / \partial x \text{ и } q = -\partial z / \partial y \quad (4.8)$$

соответственно. Если плоскость (x, y) параллельна некоторой сингулярной (т. е. плоской) поверхности кристалла, то $\rho = p/h$ есть локальная плотность ступеней (число ступеней на сантиметр), а $J = R/h$ — поток ступеней, проходящих через некоторую точку (число степеней, проходящих через данную точку в секунду). Здесь $\rho = 1/y_0$, где y_0 — расстояние между двумя последовательными ступенями, а h — высота моноатомной ступени (см. рис. 4.4). При условии сохранения ступени имеем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}, \text{ или } \frac{\partial(\rho/h)}{\partial t} = -\frac{\partial(R/h)}{\partial x}. \quad (4.9)$$

Предположим, что $R(x, y, t)$ зависит только от локального среднего наклона поверхности, т. е. от наклона поверхности p , усредненного по расстоянию, много большему, чем расстояние между ступенями, но гораздо меньшему по сравнению с макроскопическими размерами поверхностных неоднородностей. Кроме того, пренебрежем возможным влиянием на скорость со сто-

роны структуры поверхности в смежных областях, флуктуацией условий роста со временем или влиянием объемно-диффузионных полей. Тогда уравнение (4.9) примет вид

$$\frac{dR}{dp} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial t} = 0, \quad \text{или} \quad \frac{\partial p}{\partial t} + c \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad (4.10)$$

где c означает $c(p) = dR/dp$ и является x -компонентой скорости во время роста точек на поверхности, имеющей определенный наклон p . Это действительно так, поскольку, для того чтобы наклон не изменялся, мы должны иметь

$$\Delta p = \frac{\partial p}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial p}{\partial t} \Delta t = 0,$$

или

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = - \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right) / \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) = c. \quad (4.11)$$

Такие области постоянного наклона называются «кинематическими волнами», и, так как c зависит от p , они будут иметь одинаковую скорость. Отметим, что скорость кинематических волн не обязательно равна скорости ступеней. Поскольку скорость роста $R = \rho R_s h$, скорость движения ступеней $R_s = R/\rho$ и $R_s \equiv c$ только в том случае, если R прямо пропорциональна ρ . Такие кинематические волны не обязательно сопровождаются одними и теми же ступенями при движении по поверхности; ступени будут двигаться относительно кинематических волн, за исключением случая $R_s = c$.

Теперь мы можем вывести профиль поверхности по мере роста или растворения кристалла. Ориентация поверхности есть $(dz/dx)_p$, что может быть выражено в виде

$$\left. \frac{dz}{dx} \right|_p = \frac{\partial z}{\partial t} \frac{dt}{dx} \Big|_p + \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{R}{c} - p = \frac{\rho}{c} (R_s - c), \quad (4.12)$$

где нижний индекс показывает, что p постоянно. Следовательно, поверхность заданной ориентации $[(dz/dx)_p = \text{const}]$ существует во время роста или растворения всюду, где dx/dt равна $dJ/d\rho$ и, следовательно, постоянна. Другими словами, места заданной ориентации в последовательности профилей, принимаемых кристаллом во время роста или растворения, могут быть соединены прямой линией ($dx/dt, dz/dt = \text{const}$). Эта линия называется траекторией точки заданной ориентации (т. е. кинематической волны). В случае когда $c > R_s$, траектории будут иметь отрицательную ориентацию $(dz/dx)_p$, и когда $c < R_s$, траектории будут иметь положительную $(dz/dx)_p$.

Рис. 4.5 иллюстрирует соотношение между потоком ступеней J и плотностью ступеней ρ . Кривая типа I (рис. 4.5, а) со-

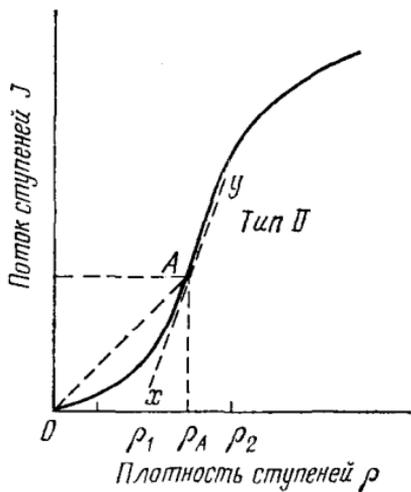
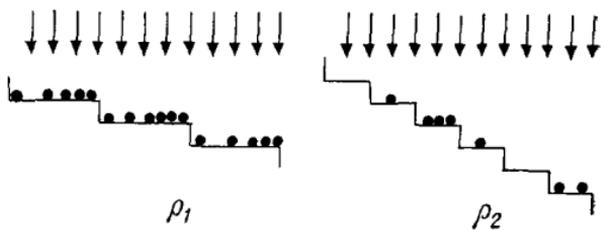
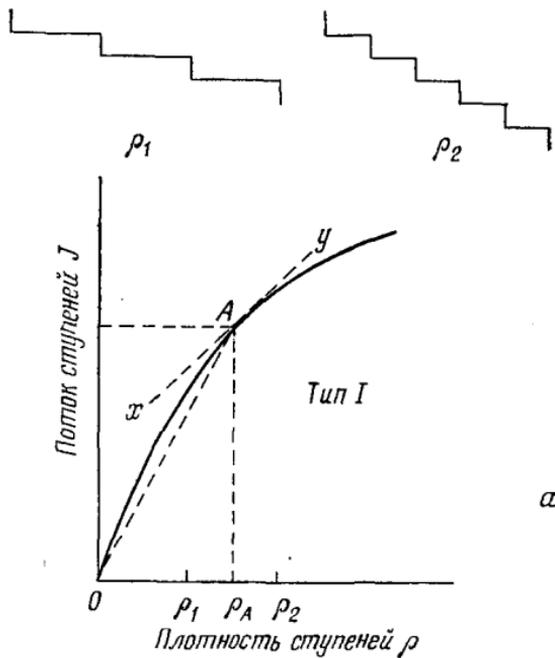
ответствует росту без примеси. Кинематическая волна с плотностью ρ_A будет иметь скорость $c = dR/d\rho = dJ/d\rho$, заданную наклоном касательной в плоскости (J, ρ) . Скорость ступеней $R_s = R/\rho$ задается наклоном линии, соединяющей точки 0 и А. При любой величине ρ соблюдается соотношение $R_s \geq c$ и траектории никогда не будут иметь отрицательную $(dz/dx)_\rho$.

Если на поверхности присутствуют примеси и адсорбция зависит от времени, получается кривая типа II (рис. 4.5, б). Рассмотрим две поверхности с плотностью ступеней ρ_1 и ρ_2 с $\rho_1 > \rho_2$ при условиях типа I (рис. 4.5, а). Поскольку расстояние между ступенями для ρ_1 больше, чем для ρ_2 , в первом случае поверхность будет более продолжительное время испытывать столкновения с примесями. Она будет свободна от примесей там, где ступень только что прошла, однако вдали от ступени на поверхности адсорбируется все больше и больше примеси, что будет значительно снижать скорость движения следующей ступени. Чем больше примеси, тем медленнее движется ступень. При ρ_2 ступени настолько близки друг к другу, что поверхность с трудом обеспечивает адсорбцию примеси, так что $J(\rho_2)$ остается практически неизменным. Влияние примеси таково, что $J(\rho_1) < J(\rho_2)$, что отличается от ситуации без примеси, когда скорости отдельной ступени подчиняются соотношению $J(\rho_1) > J(\rho_2)$. Следовательно, кинематическая волна с наклоном ρ_A будет иметь $c > R_s$, и поэтому $(dz/dx)_\rho$ отрицательна. Небольшие участки поверхности с таким наклоном будут иметь тенденцию исчезать из формы роста.

Для очень высоких скоростей растворения Ван дер Путт и др. [856] вывели соотношение типа III. Кривая типа III описывает ситуацию с очень большим потоком примесей к поверхности, так что адсорбция по существу не зависит от времени (рис. 4.5, в). Тогда поток ступеней J задается только концентрацией адсорбированных частиц и становится независимым от плотности ступеней ρ . Следовательно, в этом случае соотношение $J-\rho$ во всем диапазоне ρ есть прямая линия.

Авторы работы [381] получили результаты, согласующиеся с кривыми Кабреры типа I и II для ямок травления на поверхности меди (III), подвергшейся анодному растворению в 6 N HCl, содержащей 0,03—1,0 N HBr. Изменяя количество ионов брома и плотность тока, они получили кривые $R(\rho)$ обоих типов; ямки травления с резким скачком наклона на ребре были получены по кривым типа II. Их результаты показаны на рис. 4.6. Авторы также нашли, что траектории кинематических волн в плоскости (x, z) должны быть прямыми линиями.

Когда скорость движения ступени имеет тот же порядок величины, что и скорость поверхностной диффузии адсорбированных частиц, происходит скопление ступеней с образованием



б

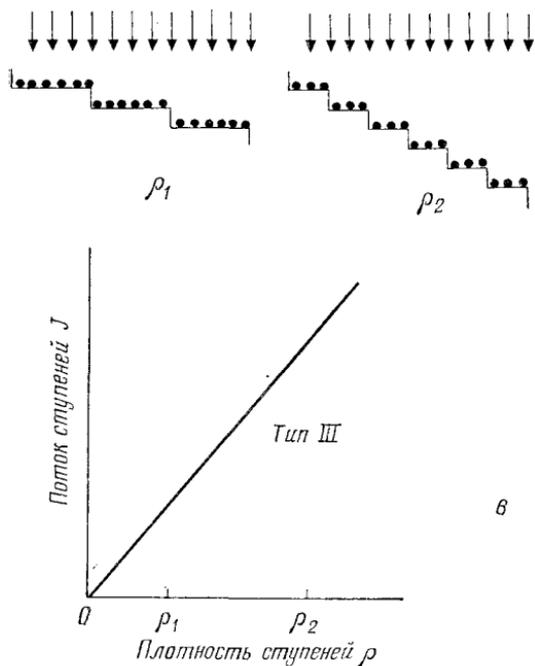


Рис. 4.5. Связь между потоком ступеней роста (растворения) J и плотностью ступеней на поверхности. *a* — тип I: рост без примеси [246, 138]; *б* — тип II: зависящая от времени адсорбция примесей [246, 138]; *в* — тип III: не зависящая от времени адсорбция примесей [856].

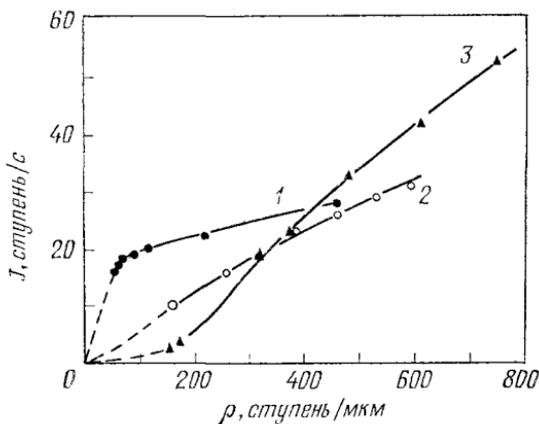


Рис. 4.6. Зависимость потока ступеней J от плотности ступеней ρ для растворения плоскости (111) меди при разной концентрации ионов Br^- . Концентрация HBr : 1) 0,03 N; 2) 0,25 N; 3) 1,0 N; плотность тока $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; концентрация HCl 6 N [381].

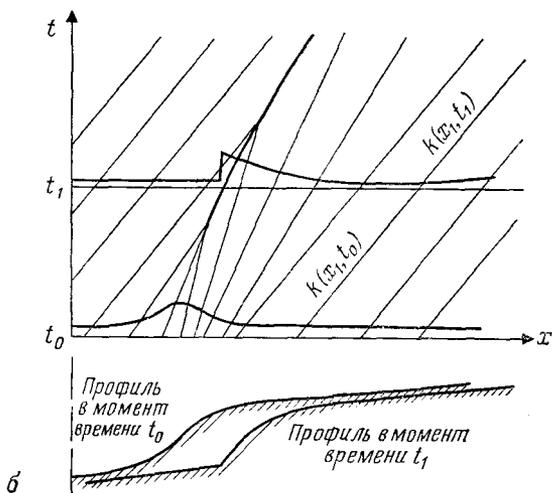
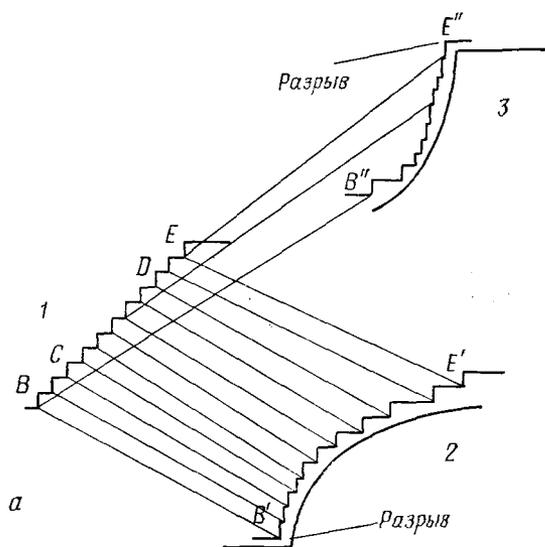


Рис. 4.7. а — модель образования пучка по Набарро [562]. Исходный профиль ступеней 1 преобразуется в профиль 2, когда ступени в области CD движутся медленно (положительный пучок, соотношение $J-\rho$ типа I при $dJ/d\rho < J/\rho$). Исходный профиль ступеней 1 преобразуется в профиль 3, когда ступени в области CD движутся быстро (отрицательный пучок, соотношение $J-\rho$ типа II при $dJ/d\rho > J/\rho$); б — развитие разрыва в плотности ступеней (т. е. образование пучка) по Франку [246].

пучков (рис. 4.7, а). Положительные пучки соответствуют кривой типа I без примесей, тогда как отрицательные пучки соответствуют кривой типа II с адсорбцией примеси. В случае кривой типа III образование пучков невозможно. Подробное обсуждение приведено в разд. 8.13.

4.2.2.2. Образование ударных волн

График зависимости для различных ρ в плоскости (x, t) состоит из прямых линий, называемых характеристиками. Предположим, что J зависит от c , но не зависит от t . Тогда для низкой плотности ступеней ρ получим характеристики с меньшими приращениями $[dt/dx = 1/c(\rho)$, уравнение (4.12)], чем в случае более высоких плотностей. Далее, флуктуации условий движения ступеней на источнике ступеней, например в точке выхода дислокации, или на малоугловой границе зерен, или на ступени спайности могут привести к росту локальных областей с высокой плотностью ступеней, т. е. к образованию пучков (рис. 4.7, б). Как можно видеть, на переднем фронте разрыва плотности ступеней эти характеристики расходятся, тогда как на заднем фронте сходятся. В момент времени t_0 пучок симметричен, однако с увеличением времени он становится все более несимметричным и резким, перемещаясь со скоростью $c(\rho)$. Развитие отклонения от постоянства плотностей ступеней аналогично образованию ударных волн. Скорость V ударной волны определяется плотностью ступеней по обе стороны от пучка, поскольку общий поток ступеней к ударной волне должен быть равен нулю. Следовательно,

$$\rho_0(R_{s0} - V) = \rho_1(R_{s1} - V)$$

или

$$V = (R_0 - R_1)/(p_0 - p_1). \quad (4.13)$$

Здесь использованы соотношения $R = \rho R_s h$ и $p = \rho h$; нижние индексы соответствуют точкам ударной волны в моменты времени t_0 и t_1 . Скорость ударной волны меньше скорости движения отдельных ступеней $R_s(\rho)$, т. е. фронт волны догоняется своими собственными ступенями. Получающийся в результате профиль травления показан на рис. 4.7, б в моменты t_0 и t_1 . Край ямки травления образован фронтом разрыва плотности ступеней. Здесь плотность возрастает скачком от нуля до ρ_c и дает начало так называемому террасированию ямок травления. Внешний край ямки травления можно описать как пересечение ударной волны с исходной поверхностью.

Если обратиться к семейству кривых ρ , зависящих от t , увидим, что траектории $x(t)$ для постоянной плотности ρ линейны.

Полученные таким образом траектории идентичны кинематическим волнам Кабреры, где поток ступеней J определяется наклоном траекторий и возрастанием величины $dJ/d\rho$ в зависимости от ρ .

Кабрера [138] рассмотрел случай, когда скорость зарождения ступеней в точке выхода дислокации есть функция времени. Если ρ со временем уменьшается, ситуация соответствует изменению в поле диффузии по мере травления. Тогда ударные волны образуются внутри ямки травления и ее начальный профиль изменится. Это может привести к изменению наклона ямки и ее округлению (см. разд. 4.3.3.2 и 9.4.4). Следует заметить, что для систем травления, содержащих ингибиторы, адсорбция в активных местах зависит от времени [398]. Таким образом, в этих случаях посылка кинематической теории в ее исходной форме о том, что скорость ступеней есть функция только плотности ступеней, не верна.

Кинематическая теория не предсказывает образования макроскопических ступеней или разрывов по высоте поверхности, но определяет локальный средний наклон ρ на крае, образованном макроступенью, что дает точную величину $R(\rho)$. Образование макроступеней объясняется с помощью процессов, идущих между ступенями моноатомной высоты. Если две ступени приходят в соприкосновение в результате взаимодействия с несовершенством кристалла или вследствие неустойчивости эквидистантного расположения ступеней, они будут стремиться соединиться вместе, поскольку на поверхностях, граничащих с сингулярной поверхностью, ступени взаимно притягиваются [139]. Образовавшаяся таким образом ступень двойной высоты будет двигаться медленнее, поскольку для продвижения с той же скоростью, что и ступень единичной высоты, для нее требуется удвоенный поток (так как $J=R/h$). Следовательно, моноатомные ступени сзади могут догнать объединенную ступень и слиться с ней, образуя макроскопическую ступень.

Авторы работы [560] показали, что для точного описания процесса растворения кинематической теорией необходимо рассмотреть временную зависимость расстояния между ступенями и уменьшения высоты ступеней. Кроме того, они отметили, что вблизи краев кристалла и макроступеней плотность ступеней ρ изменяется со временем очень быстро как результат увеличения скорости движения ступеней вследствие развития разрывов в их плотности. Следовательно, скорость движения ступеней $R_s = R/\rho$ или соответственно поток ступеней J есть функция не только их плотности ρ , но и локального изменения плотности $d\rho/dx$. Не пользуясь описанными выше механизмами, авторы нашли, что в некоторых случаях одна ступень может догнать предшествующую и образовать ступень двойной высоты. Из дру-

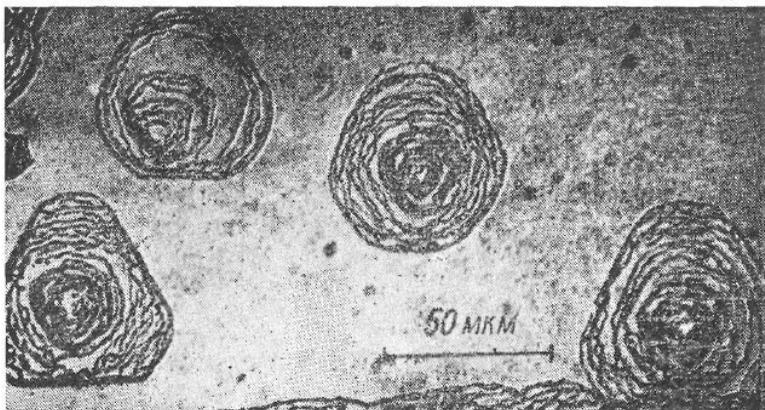


Рис. 4.8. Образование террасчатых ямок травления на грани (111) CaF_2 при травлении в парах HCl при комнатной температуре [198].

гих результатов, полученных этими исследователями относительно поведения ступеней растворения, наиболее важными представляются следующие:

1. Ступень, образовавшаяся в результате скопления одноатомных ступенек, в конце концов диссоциирует путем «разбегания» ступеней с фронта скопления.

2. При условиях, когда быстрая изменения скорости ступеней с расстоянием между ними (dp/dx) отрицательна, атомные ступени будут собираться в макроскопический пучок; отдельная ступень не может пройти через пучок, поэтому среднее расстояние между ступенями в пучке будет уменьшаться со временем.

На травленных поверхностях кристаллов неизбежно обнаруживаются макроступени. Поверхности травления в макромасштабе покрыты также террасами. Террасчатые ямки наблюдались с помощью оптического микроскопа, например, на фтористом литии [292], меди [381], NaCl [564, 722], MgO [714, 706], CaF_2 [619, 198] и на Zn [145]. Ямки травления, образованные водными растворами HCl на грани (111) кристаллов CaF_2 , террасированы слабо (см., например, рис. 9.19), а травление в парах HCl приводит к образованию в ямках макроступеней (рис. 4.8). Аналогично на поверхности (100) MgO ямки травления, образованные сильноразбавленными водными растворами $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не имеют террас, но при более высоких концентрациях соли появляется незначительное террасирование, причем даже на круглых ямках. Увеличение температуры травления приводит к подавлению террасирования (рис. 4.9).

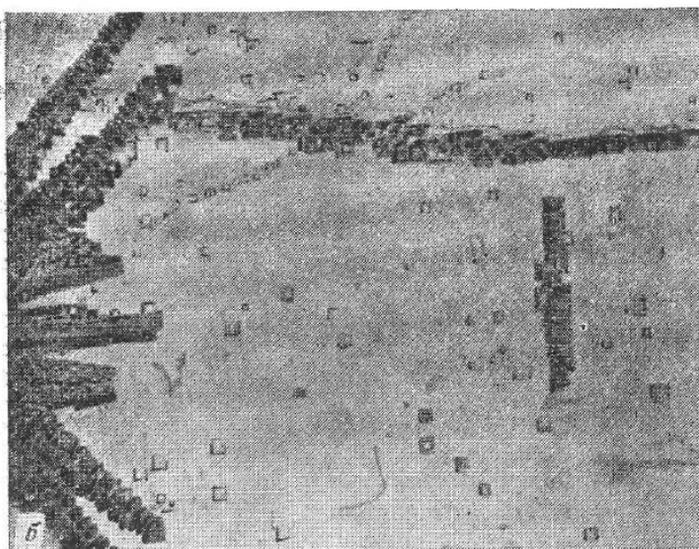
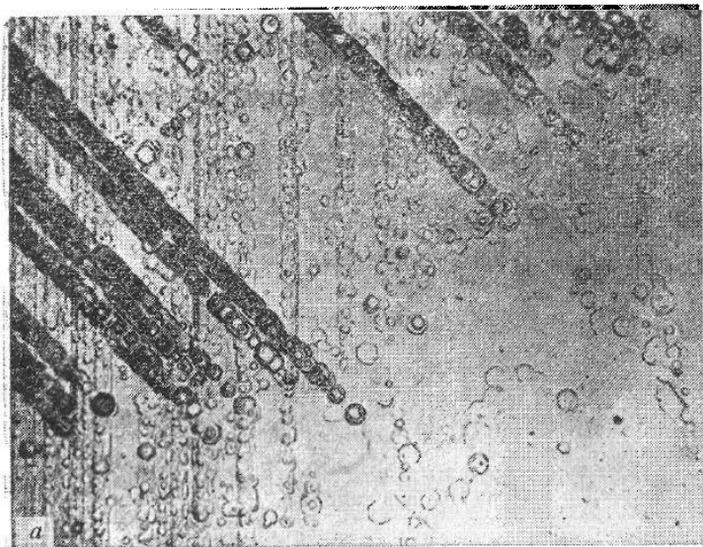


Рис. 4.9. Образование ямок травления на грани (100) MgO в водном растворе 0,5 М $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при а) $21,2^\circ\text{C}$ спустя 21,3 ч и б) $69,8^\circ\text{C}$ спустя 27 мин; в последнем случае заметно подавление террасирования [706].

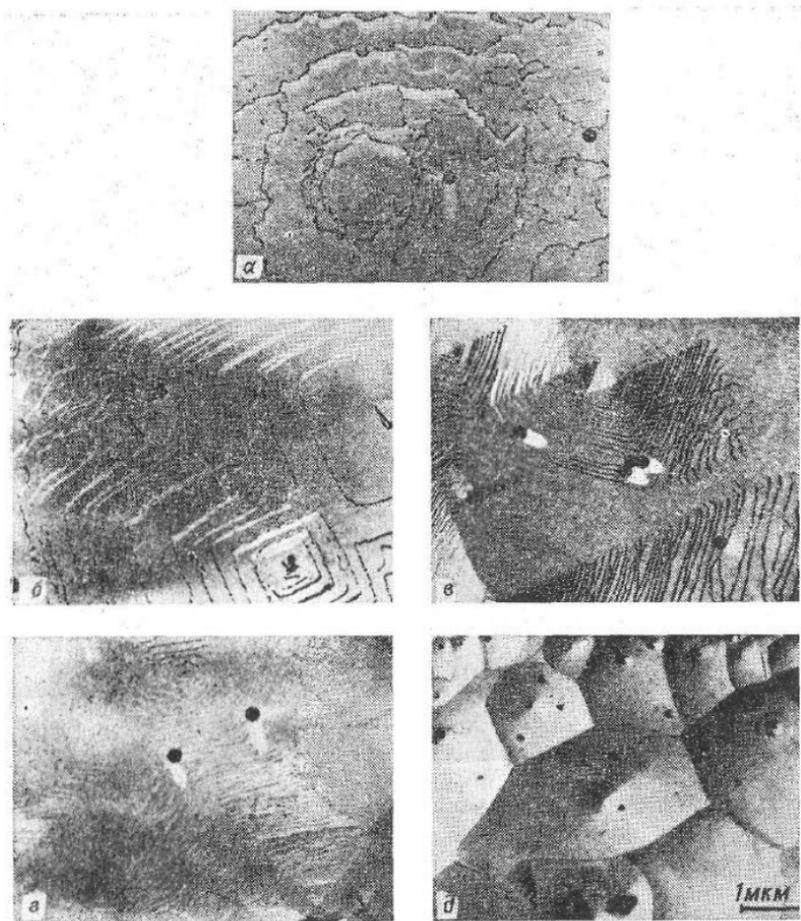


Рис. 4.10. Электронные микрофотоснимки оттененных золотом (палладием) угольных реплик грани (100) кристалла LiF, травленного в водных растворах, содержащих а) $0,1$, б) $0,75$, в) $1,5$, г) 3 и д) $150 \cdot 10^{-6}$ ионов Fe^{3+} ; диаметр калибровочных шариков латекса составляет $0,26$ мкм [674].

Часто расположенные террасы на ямках травления легко выявляются при исследовании травленных поверхностей методом реплик электронной микроскопии высокого разрешения или методом растровой электронной микроскопии. На рис. 4.10 представлены электронные микрофотоснимки реплик, соответствующих морфологии растворения грани (100) кристаллов LiF, травленных в водных растворах с различной концентрацией ионов железа [674]. Анализ картин показал, что высота ступеней, пропорциональная расстоянию между ними, уменьшается при

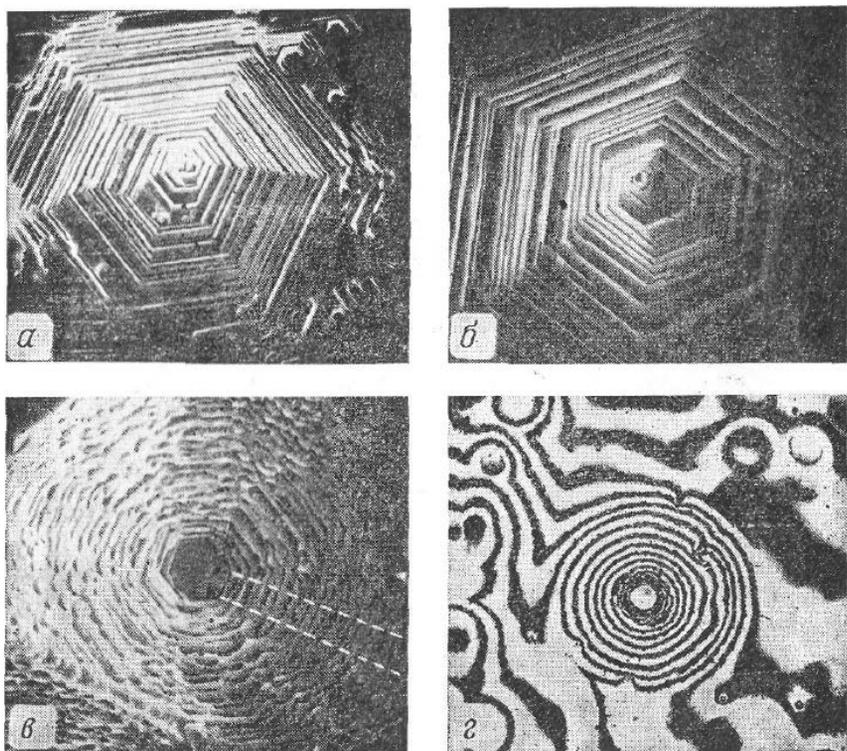


Рис. 4.11. Ямки испарения, полученные на сколах (0001) кристалла Zn при парциальном давлении кислорода а) $4 \cdot 10^{-6}$, б) $1,5 \cdot 10^{-5}$, в) $6,5 \cdot 10^{-5}$, г) $8 \cdot 10^{-5}$ Па. Фотоснимки а, б и в сделаны с помощью РЭМ, а снимок г — интерференционная картина [145].

росте концентрации ионов железа, и при концентрации $>2 \cdot 10^{-6}$ ступени грубо составлены из макроперегибов, при этом их плотность высока. Концентрация примеси, при которой происходит огрубление, соответствует ямкам травления, заметно округленным, что можно установить, используя оптический микроскоп [395].

С помощью растровой электронной микроскопии наблюдалось [145] подобное огрубление ступеней дислокационных ямок травления, полученных на плоскости (0001) кристалла Zn, расколотого в сверхвысоком вакууме и в дальнейшем подвергнутого испарению при различных парциальных давлениях кислорода (рис. 4.11). Испарение грани (100) щелочных галоидов [645, 615, 647] в атмосфере воздуха также приводит к образованию террасчатых ямок травления, которые при исследовании в оптическом микроскопе при малых температурах оказались

составленными из прямых ступеней. При увеличении температуры испарения ямки сначала приобретают октагональную форму, а затем округляются, сохраняя террасчатое строение (рис. 4.12). Испарение щелочно-галогидных кристаллов при относительно низких температурах в вакууме дает сравнительно прямые одно- и двухатомные ступени, в чем можно убедиться при исследовании декорированной золотом поверхности в электронном микроскопе [72].

Приведенные примеры показывают, что морфология растворения или испарения (т. е. контур ямок травления и структура ступеней в них) определяется главным образом условиями травления, такими, как состав травителя, загрязнения атмосферы травления и температура. Кроме того, на морфологию растворения и испарения оказывают влияние примеси, сегрегировавшие на дислокациях.

4.2.2.3. Кинематические волны и профили растворения на дислокационных ямках травления

Геометрическое построение, базирующееся на уравнении (4.11), позволяет получить траекторию любой точки заданной ориентации при условии, что кривая J — ρ известна. Форма профиля растворения соответствует кривой Гиббса—Вульфа. Для построения точки заданной ориентации удобнее пользоваться векторным анализом, где скорость растворения определяется как нормаль к заданной поверхности. Следовательно, траектория параллельна нормали к полярной кривой обратной скорости травления (диаграмме сопротивления) [369, 247]. Оба метода включают в себя определение поверхностной энергии, проявляющейся через скорость растворения по полярной диаграмме, как функции направления в кристалле. Скорости растворения должны быть определены экспериментально для каждой системы кристалл—травитель.

Абсолютно сферическая поверхность обратной скорости травления свидетельствует об однородном растворении по всем направлениям, что обычно достигается при химической полировке. В этом случае процессы зарождения и движения ступеней имеют низкие энергии активации (т. е. оба процесса идут быстро), из чего следует, что весь процесс растворения контролируется объемной диффузией и анизотропия кристаллической структуры сглаживается. Если поверхность обратной скорости сферическая, но в направлении некоторых плоскостей с малыми индексами есть выбросы, это соответствует случаю, когда ступени образуются с трудом (т. е. зарождение предполагает сравнительно высокую энергию активации, так что поверхностные реакции медленны и, следовательно, именно они определяют скорость),

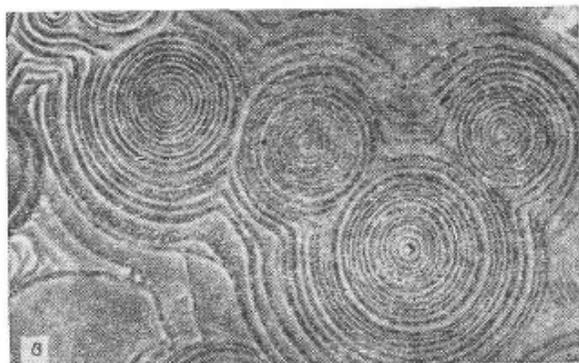
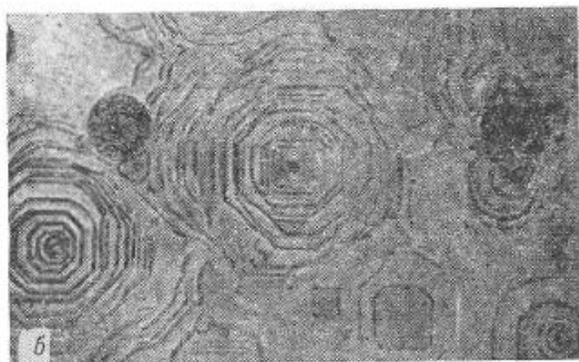
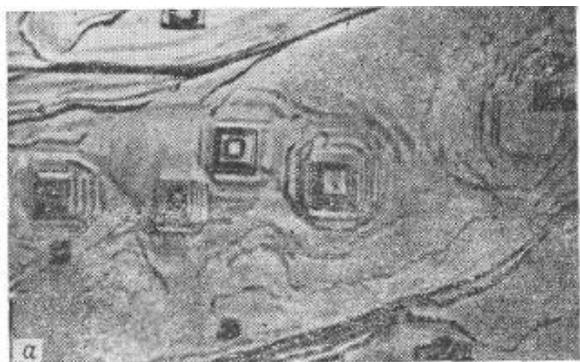


Рис. 4.12. Оптические фотоснимки ямок испарения, полученных на сколах (100) кристалла NaF в воздухе при а) 860, б) 880 и в) 930 °C за 2, 1,5 и 4 ч соответственно [615].

но сравнительно легко движутся по поверхности. Плоскости с малыми индексами будут растворяться гораздо медленнее, чем промежуточные, где ступени уже имеются. В этом случае форма растворения кристалла, которая дает выбросы на поверхности обратной скорости травления, есть многогранник с выпуклыми гранями, но с определенными ребрами и углами и с симметрией, как у ростовой формы.

Кинематическая теория количественно подтверждена Франком и Айвзом [249], применившими ее к анализу работы Баттермана [57] по растворению германия в травителе супероксоль, а также Айвзом [393] в работе по макроскопическому растворению LiF в кислотных и водных травителях.

Используем теперь концепцию кинематических волн для определения профиля ямки травления на дислокации, расположенной в источнике, граничное условие на котором определяет ее последующие формы. Наклон поверхности, примыкающей к оси Z , определяется силой источника R_0 , т. е. наклон p_0 таков, что $R(p_0) = R_0$. Используя это условие и тот факт, что все траектории кинематических волн с наклоном, отличным от p_0 , пересекаются в источнике, можно с помощью кривых $R(p)$ построить траектории и установить последующий профиль ямки.

Согласно теории Кабреры [138], кривая $R(p)$ типа I дает ямку травления, как показано на рис. 4.13, с плавным переходом от наклона p_0 при $x=0$ к нулю при большом x . В такой ямке присутствуют любые наклоны от 0 до p_0 . Кривая $R(p)$ типа II дает траектории с отрицательной $(dz/dx)_p$ для наклонов между p_c и 0, и, поскольку эти траектории должны начинаться в источнике, ямка травления не может иметь наклона в данном диапазоне. Это означает, что источник с силой, меньшей величины $R(p_c)$, будет давать резкий скачок наклона в самом начале. Аналогичные рассуждения применимы и к ростовым бугоркам.

Айвз и Хёрт [398] нашли, что траектории кинематических волн на ямках травления, образовавшихся на грани (100) кристаллов LiF в водном растворе с концентрацией ионов железа $2,5 \cdot 10^{-6}$ в виде FeF_3 , не являются прямыми линиями (рис. 4.14). Прямые траектории получены вблизи края ямки, а ближе к се-

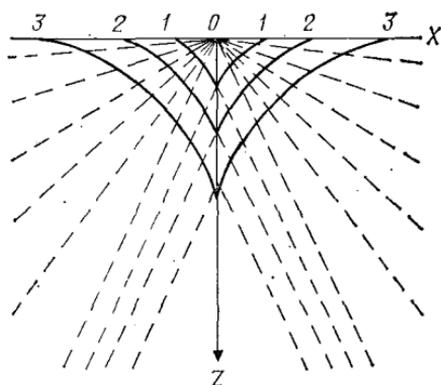


Рис. 4.13. Различные этапы образования профиля ямки травления. Штриховые линии показывают траектории кинематических волн.

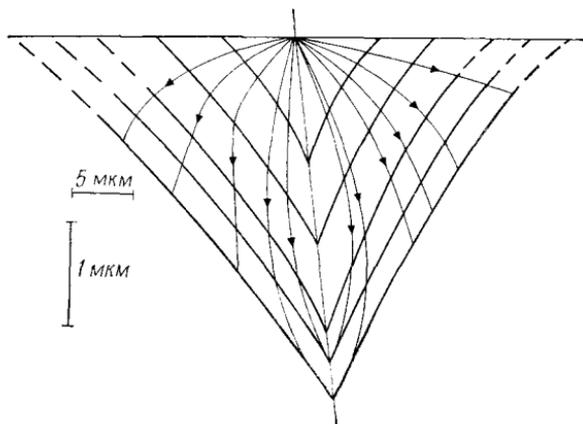


Рис. 4.14. Профили ямки травления и ориентационные траектории для ямки травления на винтовой дислокации [398].

редине ямки траектории искривлены по направлению к ее центру. Авторы приписали это зависящей от времени адсорбции ингибитора на удаляющихся ступенях ямки. Экспериментальные результаты можно только качественно сравнить с теоретическими предсказаниями в силу сложности процесса растворения, зависящего от времени.

Фторид лития не единственный кристалл, в котором наклон ямок травления уменьшается с увеличением времени травления. Обзор опубликованных интерферограмм ямок травления в ряде кристаллов (полупроводников, водорастворимых ионных кристаллов и щелочных галоидов) показывает, что это явление носит общий характер (рис. 4.15). Авторы работы [31] провели математический анализ ямок травления в терминах постоянных скорости реакции и показали, что различные наклоны обусловлены разными механизмами, действующими при растворении даже в отсутствие ингибирования.

4.2.2.4. Равновесие и кристаллографические ямки

Образование дислокационных ямок травления, состоящих из плоскостей, обычно разориентированных менее чем на 10° от плоскостей с малыми индексами, есть кинетическое явление, которое заключается в повторении образования зародышей вдоль дислокационной линии и движении ступеней от нее (см. разд. 4.3). Обнаружено также, что, помимо того что ямки мелкие, их стороны не плоские, а искривлены и состоят из граней с большими индексами (см. рис. 4.14, 4.15). Айвз и Хёрт связали такую геометрию стенок ямок с параметрами, определяющими кинетику растворения (см. разд. 4.4.3). Они предложили учесть

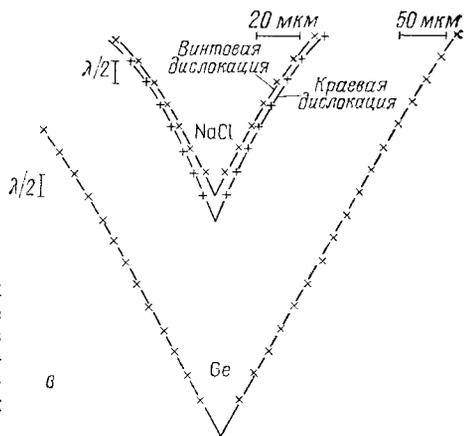
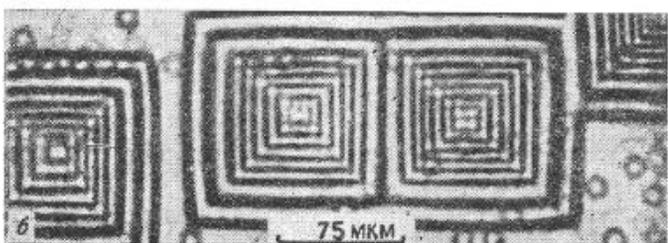
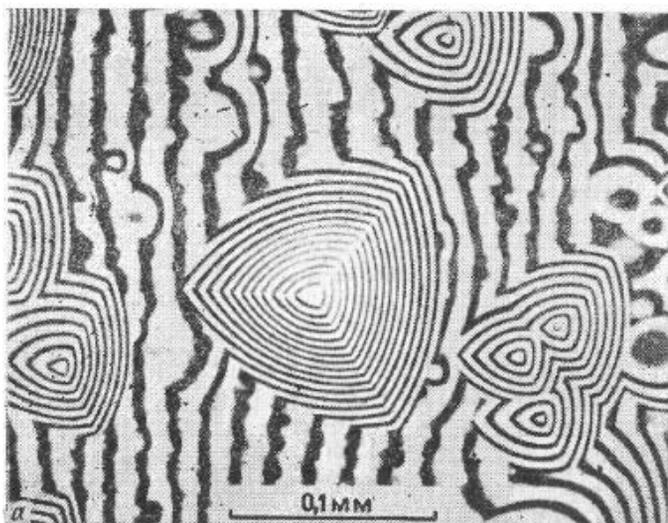


Рис. 4.15. Интерферограммы ямок травления на дислокациях в а) Ge [271] и б) NaCl [45], полученных в окислительно-восстановительном травителе и в уксусной кислоте соответственно; в — профили таких ямок травления.

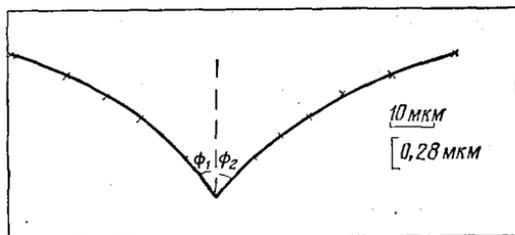


Рис. 4.16. Профиль ямки испарения на поверхности сплава Au — 40% Ag после отжига в течение 12 ч при 900 °С в вакууме 10^{-5} Па; углы $\phi_1, \phi_2 = (\pi/2) - \theta$ [530].

зависящую от времени адсорбцию ингибитора на тангенциально расширяющихся ступенях. В работе [530] указано, что кривизна стенок ямок следует из того, что ямка представляет собой равновесную форму, определяемую соотношением между энергией дислокации $E_{\text{дисл}}$ и поверхностной энергией γ . Было найдено, что для изотропных ямок выполняется соотношение

$$E_{\text{дисл}} = 2\pi a \gamma \sin \theta.$$

Здесь a — радиус дислокации, представляемой в виде стержня вокруг ядра, а θ — угол наклона ямки. Если поверхностная энергия анизотропна, справедливо соотношение

$$E_{\text{дисл}} = 2\pi a \left(\gamma_a \sin \theta_a - \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \cos^2 \theta_a \right),$$

где γ_a — поверхностная энергия при радиусе a , θ_a — соответствующий угол, а член $\partial \gamma / \partial \theta$, как правило, $\leq 0,1 \gamma$.

На рис. 4.16 показан профиль ямки, определенный по интерференционной картине почти симметричной ямки, наблюдаемой на поверхности образца из сплава золото — 40% серебра после отжига в течение 12 ч в вакууме 10^{-5} Па при 900 °С. Представляется сомнительным, чтобы такая ямка являлась равновесной формой, поскольку количество испаренного вещества, необходимое для образования столь мелких структур, очень мало и поэтому нельзя с уверенностью утверждать, что это не есть кинематическая картина испарения.

Имеются также ямки, стороны которых составлены из граней с малыми индексами, образующих большие углы с поверхностью кристалла. В некоторых случаях (см., например, работы [734, 285, 441]) эти «кристаллографические» ямки образовались в местах выхода дислокаций, однако в большинстве случаев [810, 770, 903, 104] такого соответствия нет. Профили таких ямок отражают кристаллографию и ориентацию поверхности, на которой они расположены. Рис. 4.17 иллюстрирует типичные примеры кристаллографических ямок травления на гранях (001),

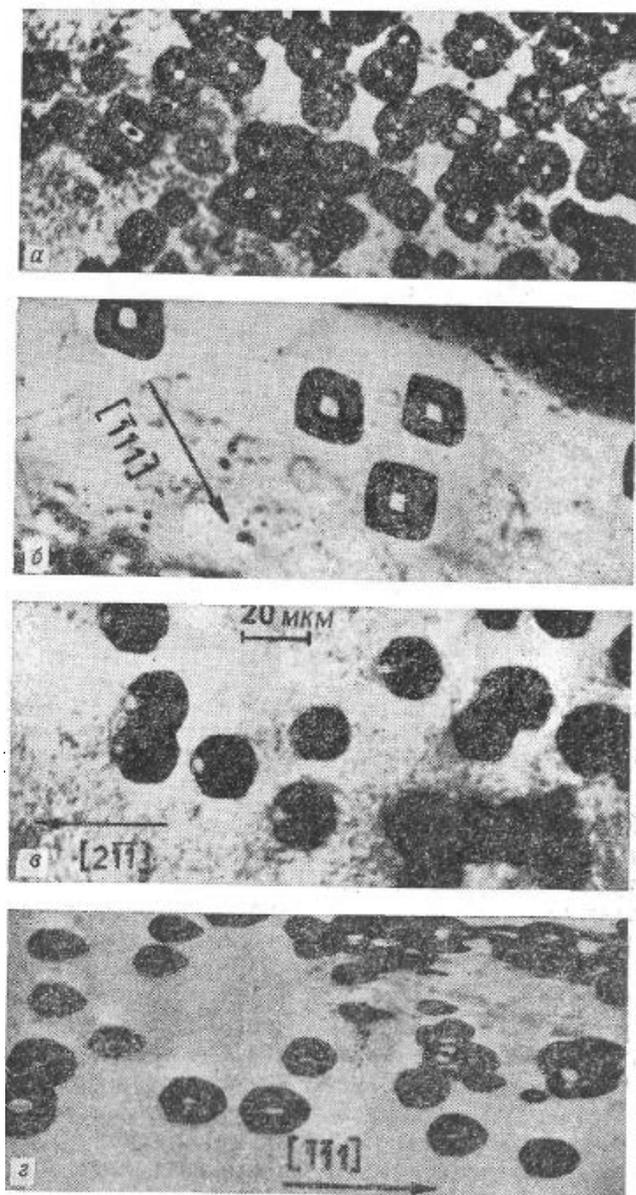


Рис. 4.17. Оптические микрофотоснимки кристаллографических ямок травления, образовавшихся в травителе Таока на гранях а) (001), б) (110), в) (111) и г) (112) Fe [903].

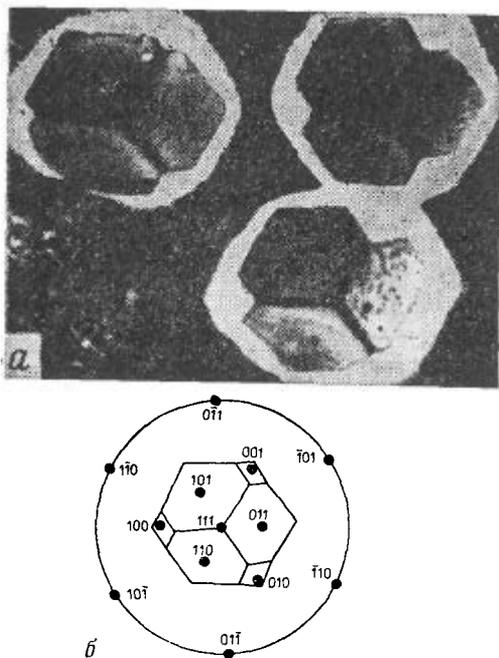


Рис. 4.18. *a* — микрофотоснимок, полученный с помощью РЭМ, показывающий типичную морфологию ямок травления, образовавшихся на грани (111) Fe в травителе Таока; *б* — стереографическая проекция таких ямок [903].

(110), (111) и (112) нитевидного кристалла железа, а на рис. 4.18 показаны соответствующие профили и стереографическая проекция ямки на грани (111).

Тот факт, что в общем случае кристаллографические ямки не возникают на дислокациях и ограничены плоскостями с малыми индексами, означает, что их формирование не контролируется кинетикой травления. Наиболее вероятный механизм, определяющий развитие ямок, предполагает растворение, зависящее от ориентации. Согласно кинематической теории, такой механизм и предусматривает возможность построения теоретических последовательностей профилей травления на основании независимо определенных данных по скорости травления. Если эти профили согласуются с экспериментально наблюдаемыми морфологиями, можно действительно рассматривать процесс растворения для выяснения механизма травления, зависящего от ориентации. В работе [770] показано, что морфология ямок, полученных на чистом железе с применением травителя из работы [810], определяется именно таким механизмом.

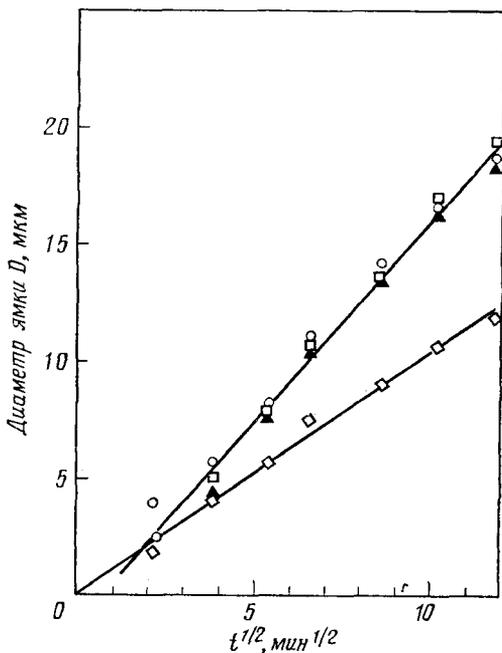


Рис. 4.19. Зависимость диаметра ямки D от времени травления t для грани (111) Si; различные символы относятся к разным ямкам [353].

Образование кристаллографических ямок травления наблюдалось на металлических и полупроводниковых поверхностях и связано с дефектами в поверхностных слоях. Действие травителя развивается через отверстия в слое, приводя к механизму, подобному локализованной коррозии в пассивирующих металлах и сплавах. Распределение ямок показывает [353], что дислокации внутри кристалла не вносят существенного вклада в явление образования ямок.

На рис. 4.19 показана временная зависимость диаметра D ямок различного типа, образовавшихся на поверхности (111) кристалла Si, травленного в смеси $\text{HNO}_3\text{—HF—CH}_3\text{COOH}$. График зависимости D от $t^{1/2}$ представляет собой две прямые линии с разным наклоном. Нижняя линия — для случая роста ямок с вершиной, а верхняя — для ямок с плоским дном. Линейная зависимость между диаметром ямки и корнем квадратным из времени травления означает, что площадь поверхности ямки, подверженная действию травителя, пропорциональна времени растворения. О подобной параболической зависимости сообщалось для W [734], (111) Ni [262] и (100) PbS и (100) FeS₂ [639].

Травление грани (111) Si также показало [353], что сначала образуются небольшие и сравнительно крутые ямки с плоским дном, которые при продолжительном травлении становятся мельче по глубине и круглее. В конце концов они вовсе исчезают. Это говорит о том, что зарождение ямок травления определяется дефектами в поверхностном слое, тогда как их дальнейший рост, зависящий от времени, определяется скоростью движения моноатомных ступеней параллельно поверхности. Параболическая зависимость ширины ямок от времени есть следствие механизма растворения, контролируемого диффузией.

Следует сказать, что в приведенных выше случаях для Si [353] и Ni [262] ямки не кристаллографические, однако в этих материалах образуются и кристаллографические ямки [441]. Кроме того, дислокационные ямки могут быть выявлены в них при использовании травителей других составов. Это означает, что природа и, вероятно, толщина слоя также определяют формирование недислокационных, кристаллографических и дислокационных ямок травления.

4.2.2.5. Феноменологическая модель наклона дислокационной ямки травления

В работе [416] указано, что наклон ямок на дислокациях, полученных химическим травлением, как правило, составляет $< 10^\circ$ относительно грани с малыми индексами, подвергаемой травлению. Авторы обзора [399] представили доказательства того, что малая глубина ямок травления определяется самой их природой. Развита простая модель, в которой малая глубина следует из рассмотрения кинетики зарождения мономолекулярных ступеней на дислокации и движения этих ступеней от источника. Средний наклон ямки задается выражением (см. рис. 4.1)

$$\operatorname{tg} \theta = v_n / v_t. \quad (4.14)$$

Независимо от дислокационной линии поверхность кристалла также растворяется со скоростью v_p . В результате скорость расширения ямки равна

$$dD/dt = v_n - v_p, \quad (4.15)$$

где D — измеренный диаметр ямки спустя время t . Подставив (4.15) в (4.14) и сделав перегруппировку, получим

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{v_t} \frac{dD}{dt} + \frac{v_p}{v_t}. \quad (4.16)$$

Для ямок травления, образующихся с постоянной скоростью, т. е. в стационарных условиях, имеем

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{v_t} \cdot \frac{D}{t} + \frac{v_p}{v_t}. \quad (4.17)$$

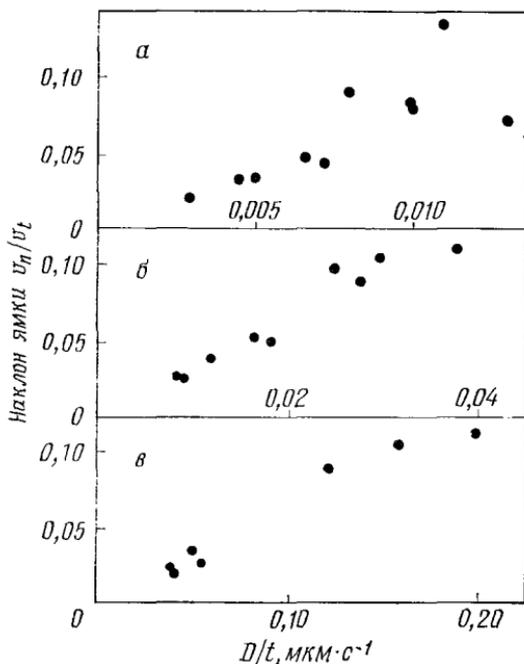


Рис. 4.20. Наклон ямок на поверхности (0001) Zn как функция отношения диаметра ямки D к времени травления t в этиловом спирте, содержащем а) 0,06, б) 0,6 и в) 2,4 М HCl [399].

Из уравнения (4.17) следуют два вывода:

1) Для ямок на различных дефектах (различные v_n), полученных в одном и том же травителе (постоянные v_t и v_p), график зависимости $\lg \theta$ от (D/t) будет прямой линией. Постоянные v_t и v_p можно оценить по наклону и пересечению этой прямой с осью координат.

2) Если $v_p \ll v_n$, то прямая будет проходить близко к началу координат и все ямки на заданной поверхности независимо от типа дефекта будут иметь одинаковую ширину. Если v_p значительна, ямки с крутыми стенками (глубокие) будут шире, чем мелкие.

На рис. 4.20 показаны результаты, полученные при травлении плоскости (0001) Zn в растворе 95%-ного этилового спирта с различной концентрацией соляной кислоты [399]. Экспериментальные значения легко аппроксимируются прямыми. Определенные по их наклону значения v_t оказались равными 0,10, 0,32 и 1,71 мкм·с⁻¹ для концентрации HCl 0,06, 0,6 и 2,4 М соответственно. Тот факт, что эти прямые проходят через начало координат, свидетельствует о пренебрежимо малом растворении

поверхности. Скорость v_t прямо пропорциональна содержанию соляной кислоты. Отсюда также следует, что v_t не зависит от скорости v_n на дефекте и, значит, уравнение (4.14) верно. Таким образом, только разница в v_n вследствие различного содержания энергии в том или ином дефекте приводит к разному наклону ямок на одной и той же поверхности. Образование ямок с плоским дном, когда дефект либо движется в сторону, либо его дальнейшее растворение блокируется, есть частный случай, когда v_n и, следовательно, θ стремятся к нулю.

Дислокационные ямки травления различной глубины, но одинаковой ширины описаны для LiF [294, 398, 395], алмаза [250] и меди [70, 525]. Эти результаты нетрудно объяснить, если предположить, что $v_p \ll v_n$. Однако известны также наблюдения ямок с различными глубиной и шириной на LiF [294], NaCl [695, 325, 722], MgO [714, 706] и BaSO₄ [626]. Для объяснения этих данных достаточно предположить, что v_p велика.

Согласно приведенной выше модели, скорость расширения ямки v_t есть функция состава травителя. Это обобщение, по-видимому, хорошо выполняется в случае Zn [399] и LiF [294, 395]. В последнем случае оказалось, что основное действие ингибитора FeF₃ состоит в уменьшении скорости v_t . Этого следовало ожидать, полагая, что v_n не зависит от ингибитора. Тем не менее предположение не оказалось универсальным. Например, обнаружено [722], что как v_t , так и v_n уменьшаются или увеличиваются одновременно. Такую ситуацию можно понять, если предположить, что примесь не может изменять только v_t как результат ингибирования на ступенях и изломах (см. разд. 9.4), но также оказывает влияние и на v_n за счет изменения поверхностной энергии в результате адсорбции.

4.2.3. Молекулярно-кинетические теории растворения

Кинематические теории движения ступеней или геометрическо-кинетические теории растворения (или роста) поверхности кристалла не описывают характер слоев растворения (или роста). Другими словами, эти теории не рассматривают соотношения между ориентацией слоев и кристаллической структурой.

Молекулярно-кинетическая теория растворения монокристаллических сфер, развитая Лакманном, Франком и Хейманом, основана на том факте, что ступени поверхности составлены из плоскостей равновесной формы. Кроме этого, считается, что скорость растворения может быть определена по скорости отрыва от решетки строительных элементов с мест перегибов. Подробное изложение теории приведено в книге Хеймана [349] и в ряде статей с его участием, которые цитировались в разд. 3.14.

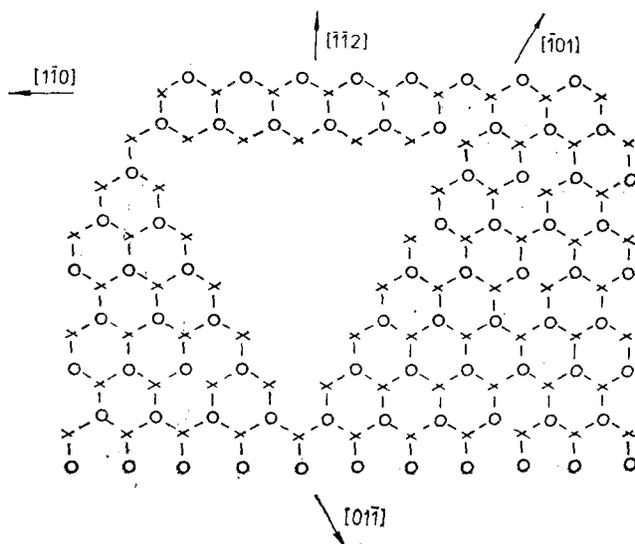


Рис. 4.21. Треугольная фигура отрицательной ориентации, образовавшаяся после последовательного удаления дважды-связанных атомов [31].

Ниже мы приведем процедуру математического анализа травления поверхностей $\{111\}$ алмаза, развитую в работе [31]. Эта модель объясняет множество особенностей, наблюдаемых на поверхности природных алмазов, но ее можно использовать и для анализа травления других кубических структур типа алмаза.

На совершенной поверхности (111) половина атомов (обозначенных крестом) (рис. 4.21) связана с лежащим ниже слоем (111) одной связью в направлении $[111]$, а в поверхностном слое — тремя связями с тремя соседними атомами. Другая половина атомов (обозначенных кружками) связана лишь с тремя соседними атомами (крестами) в поверхностном слое. Атомы расположены в рядах с чередованием крестов и кружков вдоль направления $\langle\bar{1}10\rangle$.

В том случае, когда вероятность удаления четырехжды- или трижды-связанных атомов очень мала по сравнению с вероятностью удаления дважды-связанных атомов, образуются треугольные структуры, ограниченные ступенями $\langle\bar{1}10\rangle$, составленными трижды-связанными атомами (рис. 4.21). Последующее расширение такой структуры идет гораздо медленнее и только за счет удаления в первую очередь трижды-связанного атома с одной из ступеней.

Ориентация треугольной структуры на рис. 4.21 та же, что у образующихся естественным путем треугольников, но противоположна ориентации октаэдрических алмазных граней. Ступень $\langle \bar{1}10 \rangle$, знак которой противоположен знаку ограничивающей треугольной структуры на рис. 4.21, образована только дважды-связанными атомами. В верхней части рисунка можно видеть два возможных варианта ступеней этого типа. Треугольные углубления, образованные дважды-связанными ступенями, имеют ту же ориентацию, что и октаэдрическая грань алмаза. Согласно терминологии Франка [250], ступени, составленные трижды-связанными атомами, отрицательны, а составленные дважды-связанными — положительны. Если с одной из ступеней на рис. 4.21 удален один трижды-связанный атом, на ней образуется двойной перегиб. Двойные перегибы могут распространяться вдоль края ступени за счет удаления дважды-связанных атомов. Когда перегибы достигают краев ступеней, получают угловые конфигурации, составленные только трижды-связанными атомами, и перегибы исчезают. Результат такого процесса — расширение треугольной структуры на один ряд в направлении $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ при сохранении совершенной треугольной формы. Эта форма устойчива до тех пор, пока вероятность удаления трижды- или четырежды-связанных атомов существенно меньше, чем вероятность удаления дважды-связанных атомов.

Развивая данную модель, авторы предполагали следующее:

1) Скорости удаления атомов на отрицательных ступенях $\langle \bar{1}10 \rangle$ не контролируются диффузией. Это предположение согласуется с хорошо определенными линейными контурами $\langle \bar{1}10 \rangle$ наблюдаемых ямок.

2) Вероятности удаления атома подавляются в результате взаимодействия между ближайшими соседями. Трижды-связанные атомы, составляющие ступень $\langle \bar{1}10 \rangle$, более активны.

3) В местах дефекта, такого как дислокация, кольцевая трещина, вакансия или примесь, атом удаляется с повышенной скоростью.

Наклон ямки травления m в атомных единицах задается соотношением

$$m = k_d / v_s, \quad (4.18)$$

где v_s — скорость ступени в направлении $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$, измеренная в рядах атомов за единицу времени, а k_d — скорость зарождения ступеней вдоль направления $\langle 111 \rangle$; k_d представляет собой поток ступеней J в кинематической теории движения ступеней. Удельная скорость k_n процесса удаления n -кратно-связанных атомов, число которых составляет N_n , с поверхности задается уравнени-

ем первого порядка

$$-\frac{dN_n}{dt} = k_n N_n. \quad (4.19)$$

Если атомы отрицательной ступени удаляются за счет движения одиночного (двойного) перегиба, т. е. при $k_{3s} = k_4 = 0$, то

$$k_2/k_{3e} \gg N^2, \quad (4.20)$$

где k_2 — удельная скорость для дважды-связанных атомов, k_{3e} и k_{3s} — удельные скорости для трижды-связанных атомов вдоль краев ступеней $\langle \bar{1}10 \rangle$ и на гладкой поверхности соответственно, а N — число трижды-связанных краевых атомов вдоль ступени. Если r — число рядов $\langle \bar{1}10 \rangle$ атомов $\times - \circ - \times - \circ$, которые были удалены, то

$$N = 6r. \quad (4.21)$$

В этом случае скорость ступени задается как

$$v_s = 6k_{3e}r, \quad (4.22)$$

и, следовательно, наклон ямки травления составляет

$$m = k_d/6k_{3e}r. \quad (4.23)$$

Таким образом, наклон ямок травления, образовавшихся по механизму одиночного перегиба, уменьшается на больших расстояниях от центрального дефекта. Это — результат увеличения скорости ступеней с возрастанием длины ступени.

Когда число краевых атомов вдоль ступени N достаточно велико, время распространения перегиба вдоль всей ступени сравнимо с временем между образованием перегибов или больше него. При достижении этого условия на ступени будет действовать множество перегибов. В этом случае имеем соотноше-

$$k_2/k_{3e} \ll N^2, \quad (4.24)$$

и средняя скорость ступени равна

$$v_s = (2k_2k_{3e})^{1/2}. \quad (4.25)$$

Наклон граней ямки травления составляет

$$m = k_d/(2k_2k_{3e})^{1/2}. \quad (4.26)$$

В режиме существования множества перегибов наклон не зависит от размера ямки травления. Когда $k_2 = k_{3e}$, механизм перегибов разрушается и травление осуществляется за счет случайного, неизбежного удаления атомов. Для того чтобы работал механизм перегибов, необходимо уменьшение концент-

рации перегибов вдоль ступени, т. е.

$$N_h/N \ll 1, \quad (4.27)$$

что приводит к условию

$$(k_{3e}/k_2)^{1/2} \ll 1. \quad (4.28)$$

При выводе уравнения (4.26) предполагалось, что центральный дефект достаточно велик, так что на всем распространении ступеней работает механизм многократных перегибов. Если дефект недостаточно велик, вначале ступень будет распространяться за счет механизма одиночного перегиба, а затем за счет многократных перегибов. Уравнение (4.23) дает наклон ямки в диапазоне механизма одиночного перегиба, а уравнение (4.26) — наклон в диапазоне механизма многократных перегибов. В точке перехода, согласно уравнению (4.22), имеем

$$r \simeq \frac{1}{6} (k_2/k_{3e})^{1/2}. \quad (4.29)$$

Профиль ямок травления, образующихся по механизмам одиночных, многократных и смешанных перегибов, показан на рис. 4.22.

Количественные сопоставления наблюдаемых наклонов естественных трехгранников и трехгранников, рассчитанных по теории, показывают, что трехгранники с острой вершиной образованы по смешанному механизму травления одиночные — многократные перегибы на местах дислокаций. Трехгранники с плоским дном, ограниченные крутыми гранями, близкими к $\{11\bar{1}\}$, образованы по механизму с участием многократных перегибов, действующему на дефекте с высокой реакционной способностью вблизи исходной поверхности. Соприкасающиеся трехгранники и их скопления — результат перекрытия ямок травления, берущих начало с близко расположенных дефектов.

В зависимости от условий травления можно получить искусственные трехгранники отрицательной и положительной ориентаций [250, 224, 638, 910]. Это означает, что и в этом случае $k_2 < k_{3e}$. Очевидными причинами такого изменения порядка могут быть, во-первых, возможная перестройка ступени $[\bar{1}\bar{1}2]$ за счет незаполненных связей тангенциального направления (рис. 4.23) и, во-вторых, адсорбция атомов газа или химических комплексов на ступенях $[\bar{1}\bar{1}2]$ (рис. 4.24). Тогда как перестройка ступени наиболее вероятна при травлении в вакууме, адсорбция играет основную роль при травлении в растворе или в газовой среде. Краткое обсуждение этих вопросов дано в работе [859].

Необходимо отметить, что основанные на моделировании

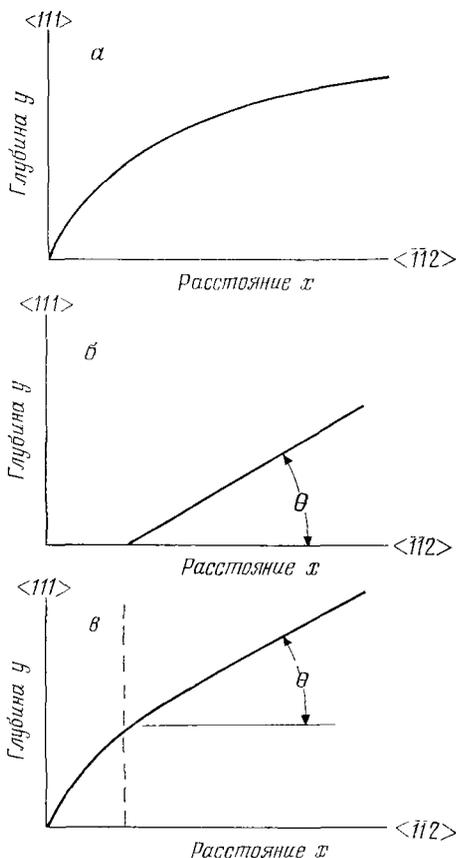


Рис. 4.22. Профиль ямок травления на грани (111) алмаза: *a* — наклон для механизма одиночных перегибов; *б* — наклон для механизма многократных перегибов и *в* — наклон для смешанного механизма одиночных и многократных перегибов. Угол θ связан с наклоном t в атомных единицах соотношением $\operatorname{tg} \theta = 0,9428 t$. Штриховая линия показывает значение x , при котором происходит переход от механизма одиночных к механизму многократных перегибов [31].

предсказания относительно того, что ямка становится мельче при удалении от источника, согласуются с экспериментальными данными (разд. 4.2.2.3).

4.3. Термодинамические теории

При наличии винтовой дислокации, выходящей на поверхность, всегда имеется ступень, равная по высоте вектору Бюргерса, на которой может происходить растворение, если разность

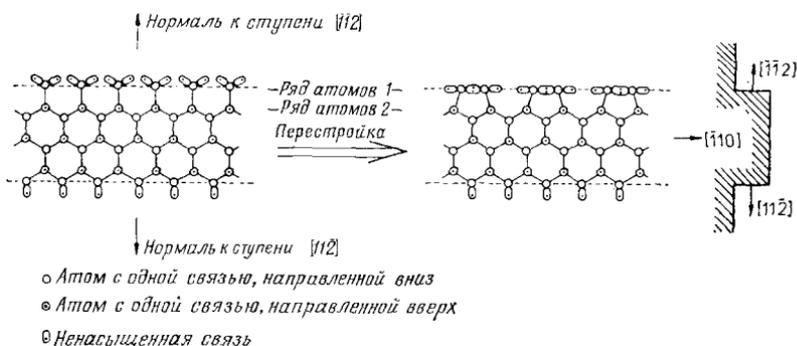


Рис. 4.23. Перестройка ступени в предположении отсутствия адсорбции на ненасыщенных связях; геометрически такая перестройка наиболее вероятна на ступенях $[\bar{1}\bar{1}2]$ и $[11\bar{2}]$ [859].

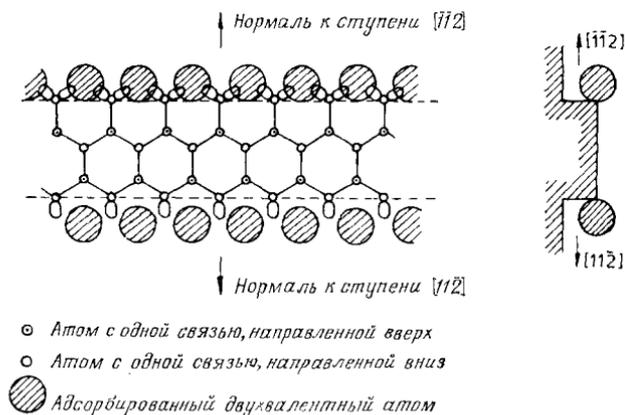


Рис. 4.24. Адсорбция двухвалентных атомов на ступенях $[\bar{1}\bar{1}2]$ и $[11\bar{2}]$; наибольшая устойчивость будет на ступенях $[\bar{1}\bar{1}2]$ [859].

потенциалов $\Delta\mu < 0$. В результате образуется спиральное понижение поверхности. Расстояние между последовательными витками спирали задается соотношением (см. разд. 3.3.3)

$$y_0 = 19 r_c, \quad (4.30)$$

где r_c — радиус двумерного зародыша критического размера. Для того чтобы узнать, можно ли наблюдать спиральное понижение, образующееся по этому механизму, используем выражения для r_c (уравнение 4.35) и наклона ямки

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{h}{y_0} \right) = \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{h}{19 r_c} \right) = \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{h \Delta\mu}{19 \gamma \Omega} \right), \quad (4.31)$$

где разность потенциалов задается (разд. 3.2.1) как

$$\Delta\mu = -kT \ln(c/c_0); \quad (4.32)$$

при этом c_0 — концентрация насыщения в растворе и c — действительная концентрация в месте дислокации. В случае кристалла LiF, полагая $\gamma = 170$ эрг·см⁻² [398], $\Omega = 1,6 \cdot 10^{-23}$ см³, $h \approx 0,2$ нм и $c/c_0 \approx 0,2$ [292, 398], получим из уравнения (4.31) равенство

$$\theta \approx 2,3^\circ.$$

Ямка с таким наклоном будет видимой, в частности, при использовании методов интерферометрии. Наклон будет меньше для металлов и других твердых кристаллов, имеющих более высокую поверхностную энергию.

Можно ожидать, что спиральная ямка, образовавшаяся на винтовой дислокации с единичным вектором Бюргера, должна дать видимую ямку травления. Однако имеются лишь скудные экспериментальные доказательства именно такого способа образования видимых ямок травления. Практически всегда можно получить ямки травления и на краевых, и на винтовых дислокациях с элементарным вектором Бюргера, что означает, что должен быть некоторый механизм, ответственный за такую ямку, отличный от спирального растворения. Возможно, большинство ямок травления, полученных как на винтовых, так и на краевых дислокациях, обусловлено образованием двумерных зародышей на местах дислокаций.

Согласно работам Кабреры [136, 137] и Левина [140], в процессе травления двумерные зародыши образуются как результат существования упругой энергии дислокации. Процесс отрыва атомов, приводящий к выявлению дислокаций, — процесс самовозобновляемый, для которого не требуется тепловая активация. Шаарвехтер показал [732, 733], что модель Кабреры не работает, в частности для металлов. Он развил модель зарождения ямки травления, учитывающую энергию ядра дислокации.

4.3.1. Процесс образования зародышей на совершенной поверхности

При образовании на поверхности зародышей имеет место изменение свободной энергии $\Delta G_p = \Delta G_s + \Delta G_v$, где ΔG_s — изменение поверхностной энергии, а ΔG_v — изменение объемной энергии. Аналогично изменению свободной энергии при образовании двумерных зародышей роста (разд. 3.3.1) изменение свободной энергии, соответствующее образованию круглой ямки

травления глубиной h и радиусом r , можно записать в виде

$$\Delta G_p = \Delta G_s + \Delta G_v = 2\pi r h \gamma - \frac{\pi r^2 h \Delta \mu}{\Omega}, \quad (4.33)$$

где γ — свободная поверхностная энергия, а Ω — объем, занимаемый каждым атомом. Критический радиус зародыша ямки травления при определенных термодинамических условиях постоянен. Для определения размера критического зародыша приравняем изменение свободной энергии к нулю, т. е.

$$\frac{d}{dr} (\Delta G_p) = 2\pi h \gamma - 2\pi r_c h \frac{\Delta \mu}{\Omega} = 0, \quad (4.34)$$

откуда имеем

$$r_c = \gamma \Omega / \Delta \mu. \quad (4.35)$$

Подставив значение r_c в уравнение (4.33), получим

$$\Delta G_p^* = \pi h r_c \gamma = \pi h \gamma^2 \Omega / \Delta \mu. \quad (4.36)$$

Следовательно, для образования зародыша ямки травления требуется энергия, задаваемая уравнением (4.36). Изменение свободной энергии зародыша ямки травления на совершенной поверхности отображает кривая I на рис. 4.25.

4.3.2. Образование двумерного зародыша на месте дислокации

4.3.2.1. Теория Кабреры

Свободная энергия зарождения ямки травления на месте дислокации ΔG_d состоит из следующих компонент: изменения поверхностной энергии ΔG_s , изменения объемной энергии ΔG_v и энергии дислокации $E_{\text{дисл.}}$. Это можно записать в виде

$$\Delta G_d = \Delta G_s + \Delta G_v + h E_{\text{дисл.}} \quad (4.37)$$

Энергия дислокации вне ядра задается выражением (разд. 1.3.5)

$$E_{\text{дисл.}} = -A \alpha \ln(r/r_0), \quad (4.38)$$

где r_0 — радиус ядра дислокации, вне которого справедлива теория упругого континуума, $\alpha = 1/(1-\nu)$ для чисто краевой дислокации, $\alpha = 1$ для чисто винтовой дислокации (где ν — коэффициент Пуассона) и

$$A = Gb^2/4\pi. \quad (4.39)$$

В последнем уравнении G есть модуль сдвига, а b — вектор Бюргера дислокации. Тогда имеем

$$\Delta G_d = 2\pi h \gamma r - \pi r^2 h \frac{\Delta \mu}{\Omega} - h A \alpha \ln(r/r_0). \quad (4.40)$$

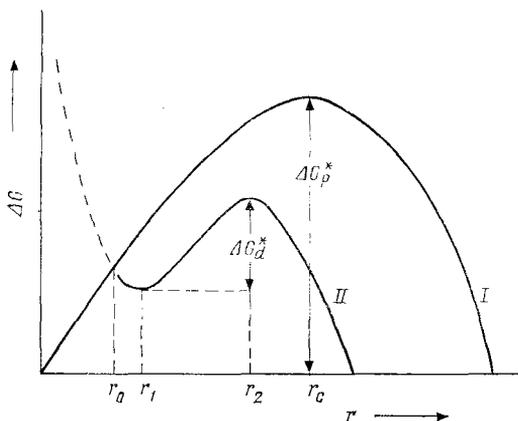


Рис. 4.25. Изменение свободной энергии при образовании зародыша ямки травления на дислокации (кривая II) и на совершенной поверхности (кривая I) [416].

Поведение кривой свободной энергии (кривая II на рис. 4.25) определяется при рассмотрении двух первых производных от ΔG_d :

$$\frac{d}{dr} (\Delta G_d) = 2\pi h\gamma - 2\pi hr \frac{\Delta\mu}{\Omega} - \frac{hA\alpha}{r}. \quad (4.41)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} (\Delta G_d) = \frac{hA\alpha}{r^2} - 2\pi h \frac{\Delta\mu}{\Omega}. \quad (4.42)$$

Приравнивание первой производной к нулю дает квадратное уравнение, имеющее два корня:

$$r_{1,2} = \frac{\gamma\Omega}{2\Delta\mu} (1 \pm \sqrt{1 - \xi}), \quad (4.43)$$

где

$$\xi = \frac{Gb^2\alpha}{2\pi^2\gamma^2\Omega} \Delta\mu = \frac{4r_\Phi}{r_c}; \quad (4.44)$$

радиус Франка равен

$$r_\Phi = \alpha Gb^2 / 8\pi^2\gamma. \quad (4.45)$$

При $\xi = 1$ имеется кратный корень

$$r'_c = r_2 = r_1 = \frac{\Omega\gamma}{2\Delta\mu} = \frac{r_c}{2} = 2r_\Phi. \quad (4.46)$$

Если $\xi > 1$, то действительных корней нет. Это означает, что нет и барьера для образования двумерных зародышей растворе-

ния. Если приравнять к нулю вторую производную, получим единственный положительный действительный корень

$$r_{c2} = \xi^{1/2} \frac{\gamma\Omega}{2\Delta\mu} = \frac{r_c}{2} \xi^{1/2}. \quad (4.47)$$

Следовательно, каждая кривая свободной энергии имеет точку перегиба. При $\xi=0$ наклон кривой в этой точке равен нулю. Уравнение для угла наклона в точке перегиба можно получить, объединив уравнения (4.41) и (4.47):

$$\left[\frac{d}{dr} (\Delta G_d)^* \right] = \left[\frac{d}{dr} (\Delta G_d)_{r_c} \right] = 2\pi h\gamma (1 - \xi)^{1/2}. \quad (4.48)$$

При $\xi < 1$ наклон в точке перегиба является величиной положительной, а при $\xi > 1$ — отрицательной.

Согласно статистике Больцмана, скорость зарождения ямок травления пропорциональна $\exp(-\Delta G_p^*/kT)$, где ΔG_p^* — работа, затрачиваемая на образование двумерного зародыша. Однако в соответствии с уравнением (4.36) или (4.40) в выражение для работы, необходимой для зарождения ямки травления, входит разность потенциалов $\Delta\mu$, которую в свою очередь можно определить по уравнению (4.32). Следовательно, в определенной скорости зарождения мономолекулярных отверстий глубиной h решающее влияние имеет недосыщение в непосредственной близости от места выхода дислокации. Для заданной системы раствор — растворитель ξ можно изменять, варьируя недосыщение в травящем растворе, т. е. изменяя свободную энергию растворения.

При $\xi < 1$ критическую свободную энергию для зарождения ямки травления мономолекулярной глубины на дислокации можно записать в виде

$$\Delta G_{d^*} = \Delta G_d(r_2) - \Delta G_d(r_1). \quad (4.49)$$

Из уравнений (4.40), (4.43) и (4.49) получим выражение

$$\Delta G_{d^*} = \frac{\pi h\gamma^2\Omega}{\Delta\mu} (1 - \xi)^{1/2} + \frac{hGb^2\alpha}{4\pi} \ln \left[\frac{1 - (1 - \xi)^{1/2}}{1 + (1 - \xi)^{1/2}} \right], \quad (4.50)$$

которое справедливо при $r \geq r_0$ и $\xi < 1$. Когда

$$\xi \rightarrow 1, \text{ имеем } \Delta G_{d^*} \rightarrow 0, \quad (4.51)$$

а когда [сравните с уравнением (4.44)]

$$\Delta\mu^* \rightarrow \frac{2\pi^2\gamma^2\Omega}{Gb^2\alpha}, \text{ то } \Delta G_{d^*} \rightarrow 0. \quad (4.52)$$

При $\xi \leq 1$ имеем из (4.50)

$$\Delta G_{d^*} \simeq \frac{\pi h\gamma^2\Omega}{\Delta\mu} (1 - \xi)^{1/2} \simeq \Delta G_p^* (1 - \xi)^{1/2}. \quad (4.53)$$

Таким образом, для образования зародыша растворения на дислокации имеется критическая величина разности потенциалов

$$\Delta\mu^* = \frac{2\pi^2\gamma^2\Omega}{Gb^2\alpha}$$

или барьера недосыщения

$$\left[\frac{c}{c_0} \right]_{\text{крит}} = 1 - \sigma_c = \exp \left[\frac{2\pi^2\gamma^2\Omega}{kTGb^2\alpha} \right]. \quad (4.54)$$

При $\Delta\mu > \Delta\mu^*$ и $\xi > 1$ барьера для образования зародышей растворения на винтовой и краевой дислокациях нет, и ямки травления образуются в результате спонтанного нестационарного и быстрого растворения. В интервале между $\Delta\mu = 0$ и $\Delta\mu = \Delta\mu^*$ может иметь место устойчивый процесс спирального растворения вокруг винтовой дислокации или повторяющийся процесс двумерного зародышеобразования, инициируемый краевой дислокацией, поскольку для $0 < \xi < 1$ барьер зарождения на дислокации в $(1 - \xi)^{1/2}$ раз меньше, чем на совершенной поверхности [уравнение (4.53)].

4.3.2.2. Критика теории Кабреры

Рассмотрение, предлагаемое Кабрерой, имеет смысл только вне ядра дислокации, т. е. когда $r_1, r_2, r_c > r_0$, где r_1 и r_2 действительно только при $Gb^2\alpha\Delta\mu/(2\pi^2\gamma^2\Omega) < 1$. Сравним теперь теорию с экспериментальными данными для LiF. В кристаллах LiF дислокационные ямки травления образуются при $c/c_0 \leq 0,2$ [294, 398] и, согласно уравнению (4.35), $r_c \leq 0,5$ нм. В качестве радиуса ядра дислокации обычно берут $r_0 = (2-3)b \approx 0,6-0,9$ нм, так что в этом случае радиус r_c примерно равен радиусу ядра и рассмотрение Кабреры неприменимо.

Гилман [286] критиковал модель Кабреры на том основании, что, хотя винтовые дислокации имеют чисто сдвиговые напряжения, которые, за исключением ядра дислокации, должны исчезать на поверхности, и хотя краевые дислокации имеют упругие напряжения, простирающиеся далеко за пределы ядра, во многих кристаллах как краевые, так и винтовые дислокации выявляются более или менее одинаково, как в LiF. Он предположил, что энергия ядра дислокации ответственна за образование ямок травления по следующим причинам:

1) Выявлять дислокации в металлах гораздо труднее, чем в ионных или ковалентных кристаллах; энергия ядра дислокации в металлах действительно много меньше, чем в других материалах, хотя энергия упругих напряжений, связанных с дислокациями, примерно одна и та же во всех материалах.

Таблица 4.1. Величины r_0/b и r_1/b для некоторых кристаллов

Кристалл	r_0/b	r_1/b
NaCl	2,0	1,2
LiF	2,2	2,5
Ag	2,4	0,35
Cu	2,4	0,3

2) Поля напряжений в близко расположенных дислокациях стремятся погасить друг друга, следовательно, изолированные дислокации должны травиться быстрее, чем дислокации на наклонных границах и полупетлях. Тем не менее все дислокации травятся примерно с одинаковой скоростью.

3) В соединениях со структурой цинковой обманки положительные и отрицательные дислокации травятся по-разному, несмотря на то что их поля напряжений идентичны.

Шаарвехтер [732] предпринял критику модели Кабреры на основании своей теории образования ямок травления и учитывал в своих вычислениях лишь энергию ядра дислокации. Он рассмотрел отношение минимального радиуса зародыша r_1 и радиуса ядра дислокации r_0 и показал, что в большинстве случаев $r_1 < r_0$. Величины r_0 и r_1 для некоторых металлов и щелочных галоидов даны в табл. 4.1. Величина r_1 вычислена из уравнения (4.43) при $(1-\xi)=0$. Радиус ядра дислокации получен исходя из следующих условий: отношение напряжения сдвига μ , рассматриваемого в плоскости скольжения дислокаций, к модулю сдвига G не должно превышать величину q , которая, согласно Франку [245], равна 0,1. Тогда имеем соотношение

$$\frac{r_0}{b} = \frac{Gb^2}{2\pi q\mu} \approx \frac{1,6Gb^2}{\mu}. \quad (4.55)$$

Из данных табл. 4.1 следует, что для всех кристаллов (за исключением LiF) радиус зародыша критического размера меньше радиуса ядра дислокации.

4.3.2.3. Теория Шаарвехтера

Для энергии ядра дислокации на единицу длины Шаарвехтер [732] получил выражение

$$E_{\text{дисл (ядра)}} = \alpha A (r/r_0), \quad (4.56)$$

где A и α определены выше. Сравнение с уравнением (4.38) показывает, что здесь энергия деформации возрастает линейно по отношению к r/r_0 , тогда как в модели Кабреры энергия есть

логарифмическая функция отношения радиусов. Оценки энергии ядра дислокации, полученные другими авторами [382, 220], хорошо согласуются с уравнением (4.56).

Итак, если учитывать энергию ядра дислокации, изменение свободной энергии, сопровождающее образование ямки травления на дислокации, можно записать как

$$\begin{aligned} \Delta G_d &= \Delta G_s + \Delta G_o + E_{\text{днсл (ядра)}} = \\ &= 2\pi r h \gamma - \pi r^2 h \frac{\Delta \mu}{\Omega} - h \alpha A \left(\frac{r}{r_0} \right). \end{aligned} \quad (4.57)$$

Дифференцируя это уравнение по r , имеем

$$\frac{d}{dr} (\Delta G_d) = 2\pi h \gamma - \frac{2\pi r h \Delta \mu}{\Omega} - \frac{h \alpha A}{r_0},$$

откуда критический размер двумерного зародыша равен

$$r_c'' = \frac{\gamma \Omega}{\Delta \mu} \left(1 - \frac{A \alpha}{2\pi \gamma r_0} \right) = \sqrt{p} r_c, \quad (4.58)$$

где

$$p = \left(1 - \frac{A \alpha}{2\pi \gamma r_0} \right)^2 = \left(1 - \frac{r_\Phi}{r_0} \right)^2. \quad (4.59)$$

Используя величину r_c'' из (4.58), получим энергию образования критического зародыша

$$\Delta G_d^* (r_c'') = p \Delta G_p^*. \quad (4.60)$$

Множитель p зависит от свойств кристалла, в частности от отношения модуля сдвига G ($G = 4\pi A \alpha / b^2$) и вектора Бюргерса b к поверхностной энергии γ . Этот множитель важен при определении условий образования ямки травления. Так как p всегда меньше единицы, в этом случае работа, необходимая для зарождения на дислокации, также меньше, чем для зарождения на поверхности, свободной от дислокации (кривая 1 на рис. 4.25). Изменение свободной энергии при образовании зародыша критического размера стремится к нулю, когда

$$r_\Phi = \alpha G b^2 / (8\pi^2 \gamma) > r_0. \quad (4.61)$$

Следует заметить, что изменение свободной энергии не зависит от величины разности потенциалов $\Delta \mu$.

Шаарвехтер различает три случая образования ямки травления:

1) $r_\Phi / r_0 < 1/2$. Ямки травления образуются согласно рис. 4.26, а. В этом случае процесс инициируется энергией ядра дислокации.

2) $1/2 < r_\Phi / r_0 < 1$. Из рис. 4.26, б следует, что на кривой 2 энергия максимальна при r_c'' , что определяется уравнением

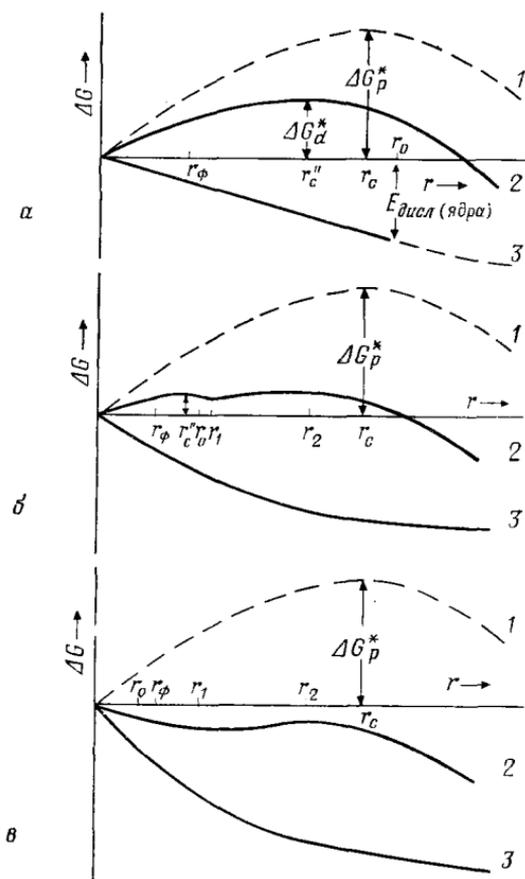


Рис. 4.26. Изменение свободной энергии при зарождении ямки травления для разных отношений r_ϕ/r_0 : а) $r_\phi/r_0 < 1/2$; б) $1/2 < r_\phi/r_0 < 1$; в) $r_\phi/r_0 > 1$. Кривая 1 — случай идеальной поверхности; кривая 2 — для места выхода дислокации; кривая 3 — энергия дислокации согласно уравнению (4.56) [732].

(4.58). Кроме того, в соответствии с (4.43) можно развить ситуации Кабреры при r_1 и r_2 .

3) $r_\phi/r_0 > 1$. Данный случай иллюстрирует рис. 4.26, в. Здесь зарождение определяется, согласно модели Кабреры, упругой энергией дислокации.

4.3.2.4. Другие термодинамические модели

Линейная функция Шаарвехтера для энергии дислокации в ядре [уравнение (4.56)] дает бесконечную плотность энергии (см. гл. 1)

$$u_{\text{объемн}}(r) = \frac{1}{2\pi r} \frac{dE_{\text{объемн}}}{dr} \quad (4.62)$$

при $r=0$. Функция плотности энергии должна соответствовать следующим условиям:

1) при больших r верно приближение континуума, определяемое упругой энергией вне ядра дислокации [уравнение (4.38)].

2) Плотность упругой энергии должна быть конечной при всех r и уменьшаться с увеличением r .

3) Плотность энергии конечна в центре дислокации. Этим требованиям удовлетворяет следующая формула [854]:

$$u(r) = \frac{u(0)}{(1+r^2/r^2_{\Gamma})}, \quad (4.63)$$

где $u(0)$ — плотность упругой энергии в центре. Радиус Гука r_{Γ} связан с $u(0)$ соотношением

$$r_{\Gamma} = [r_{\Phi}\gamma/u(0)]^{1/2}, \quad (4.64)$$

поскольку при большом r уравнение (4.63) должно переходить в (4.62). r_{Γ} может быть не равен r_0 из уравнений (4.38) и (4.56), хотя оба радиуса характеризуют область ядра. Параметр r_{Φ} из уравнения (4.63) — радиус Франка [уравнения (1.12) и (4.45)]. Радиус Гука определяется соотношением [см. уравнение (1.13)]

$$r_{\Gamma} = b[G\alpha/(8\pi^2\Delta H_{\text{пл}})]^{1/2}, \quad (4.65)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — скрытая удельная теплота плавления. Интегрирование (4.63) дает общую энергию дислокации

$$E_{\text{дисл}} = \frac{Gb^2\alpha}{4\pi} \ln\left(1 + \frac{r^2}{r^2_{\Gamma}}\right) = A\alpha \ln\left(1 + \frac{r^2}{r^2_{\Gamma}}\right). \quad (4.66)$$

Тогда уравнение изменения свободной энергии во время роста задается выражением

$$\Delta G_d = 2\pi h\gamma r + \frac{\pi h\gamma r^2}{r_c} - hA\alpha \ln\left(1 + \frac{r^2}{r^2_{\Gamma}}\right). \quad (4.67)$$

Две первые производные этого уравнения имеют вид

$$\frac{d(\Delta G_d)}{dr} = 2\pi h\gamma + 2\pi h\gamma \frac{r}{r_c} - \frac{2hA\alpha r}{r^2_{\Gamma}[1+(r^2/r^2_{\Gamma})]}, \quad (4.68)$$

$$\frac{d^2(\Delta G_d)}{dr^2} = \frac{2\pi h\gamma}{r_c} + \frac{2\pi hA\alpha}{r^2_{\Gamma}} \frac{[1-(r^2/r^2_{\Gamma})]}{[1+(r^2/r^2_{\Gamma})]}. \quad (4.69)$$

Условие существования зародыша состоит в наличии минимума изменения свободной энергии, т. е. $d^2(\Delta G_d)/dr^2=0$ и $d^2(\Delta G_d)/dr^2 > 0$. Тогда уравнение (4.68) можно записать как

$$2\pi\gamma\left(\frac{r}{r_c} + 1\right) = 2\pi\gamma \frac{r_{\Phi}}{r^2_{\Gamma}} \frac{r}{[1+(r^2/r^2_{\Gamma})]}. \quad (4.70)$$

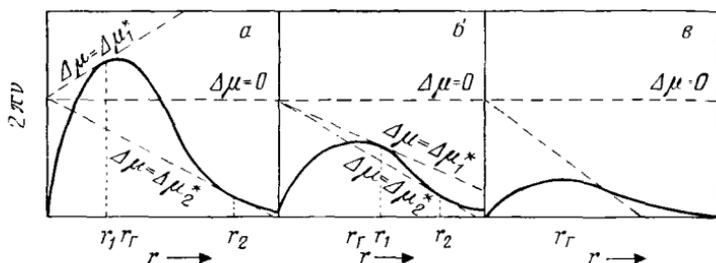


Рис. 4.27. Правая (сплошная линия) и левая (пунктирные линии для различных величин $\Delta\mu$) части уравнения (4.70), показывающие возникновение полей ядер: *а* — термодинамически устойчивое полое ядро возникает при $\Delta\mu_1^* > \Delta\mu_2^*$, $\Delta\mu_1^* > 0$; *б* — термодинамически устойчивое полое ядро возникает при $\Delta\mu_1^* > \Delta\mu > \Delta\mu_2^*$, $\Delta\mu_1^* < 0$ и *в* — устойчивого полого ядра нет; область поля механических напряжений r_0 уменьшается от *а* к *в* [854].

Это уравнение не может быть разрешено относительно r . Авторы работы [854] построили кривые для правой и левой частей уравнения (4.70), чтобы определить размер критического зародыша для полого ядра дислокации (рис. 4.27). Сплошная кривая есть графическое изображение правой части уравнения (4.70), где r_0 уменьшается при переходе от рис. 4.27, *а* к рис. 4.27, *в*. Кривая имеет максимум при $r = r_1$, а затем постепенно падает до нуля. Штриховые линии представляют левую часть уравнения (4.70) для соответствующих критических величин $\Delta\mu$. Наклон прямых равен $1/r_c$, т. е. пропорционален недосыщению $\Delta\mu$. Вертикальное расстояние до кривой $2\pi\gamma u$ равно $d(\Delta G_d)/dr$, и, следовательно, поверхность, заключенная между этой линией и кривой, равна энтальпии свободной активации ΔG_d^* .

При уменьшении $\Delta\mu$ наклон линии $\Delta\mu$ на рис. 4.27 изменяется от $+\infty$ до $-\infty$. Эта линия не пересекает кривую для большого $\Delta\mu$, что говорит о том, что $d(\Delta G_d)/dr > 0$ и, следовательно, полое ядро дислокации неустойчиво. При больших недосыщениях имеется единственная точка пересечения, соответствующая максимуму $\Delta G_d(r)$. При достаточно больших значениях плотности упругой энергии u существуют критические величины $\Delta\mu_1^*$ и $\Delta\mu_2^*$, между которыми имеются три точки пересечения, где $\Delta\mu < 0$. $\Delta\mu_2^*$ всегда отрицательна. При $0 \leq \Delta\mu < \Delta\mu_1^*$ (рис. 4.27, *а*) имеются две точки пересечения, первая из которых соответствует максимуму ΔG_d , а вторая — минимуму, из чего следует существование устойчивого полого ядра в этом минимуме (при r_2 на рис. 4.27, *а*). При $0 > \Delta\mu > \Delta\mu_2^*$ мы имеем те же экстремумы, за которыми следует третий (рис. 4.27, *а*). На рис. 4.27, *б* $\Delta\mu_1^* < 0$, и мы имеем три экстремума, если выполняется условие $\Delta\mu_1^* > \Delta\mu > \Delta\mu_2^*$. В случае трех экстремумов вторым является минимум, указывающий на устойчивое полое ядро. Во

время растворения свободная энергия полого ядра на единицу длины та же, что для растворения зародыша. Таким образом, третий экстремум — максимум — есть размер критического зародыша при существовании напряжений.

При $\Delta\mu < \Delta\mu_2^*$ лишь один экстремум — максимум — обнаруживается на рис. 4.27, а и б. Энергия активации ΔG_d^* (равная площади между прямой линией и кривой) вблизи $\Delta\mu_2^*$ быстро падает до первого максимума и, если $\Delta\mu < \Delta\mu_2^*$, будет очень мала. Эта малая энергия активации ΔG_d^* означает быстрое растворение. Далее, покое ядро термодинамически устойчиво между $\Delta\mu_2^*$ и $\Delta\mu_1^*$, и для его образования всегда требуется энергия активации ΔG_{d1}^* .

При $\Delta\mu = \Delta\mu_1^*$ или $\Delta\mu = \Delta\mu_2^*$ из рис. 4.27, а и б следует, что как $d(\Delta G^2)/dr$, так и $d^2(\Delta G_d)/dr^2$ есть нуль. Используя уравнения (4.69) и (4.70), можно определить значения r_Φ , r_Γ и r_c , при которых полые ядра устойчивы. Приравнявая оба уравнения к нулю и исключая r_c , получим уравнение

$$\frac{r_\Phi}{r_\Gamma} = \frac{[1 + (r^2/r_\Gamma^2)]^2}{2r^3/r_\Gamma^3}. \quad (4.71)$$

Подстановка (4.71) в (4.69) дает выражение

$$\frac{r_\Phi}{r_c} = \frac{[1 - (r^2/r_\Gamma^2)][1 + (r^2/r_\Gamma^2)]^2}{4r^6/r_\Gamma^6}. \quad (4.72)$$

Уравнения (4.71) и (4.72) описывают y - и x -составляющие кривой, для которой имеет место фазовое изменение (т. е. $\Delta\mu = \Delta\mu_1^*$, $\Delta\mu_2^*$), на рис. 4.27. Эта кривая характеризуется соответствующими критическими точками пересечений r_1 , r_2 на рис. 4.27. При изменении r_Φ/r_Γ и r_Φ/r_c эти радиусы могут принимать все положительные значения, как показано на рис. 4.27. В предельном случае, когда $r/r_\Gamma \gg 1$, из уравнений (4.71) и (4.72) получим

$$\frac{r_\Phi}{r_\Gamma} = \frac{r}{2r_\Gamma}, \quad \frac{r_\Phi}{r_c} \approx -\frac{1}{4}. \quad (4.73)$$

Следовательно, критической линией будет линия $r_\Phi/r_c = -1/4$ при $r_\Gamma \rightarrow 0$. Это граница между растворением с полым ядром и без такового (т. е. $\Delta\mu < \Delta\mu_2^*$ на рис. 4.27), и ситуация при этом соответствует макроскопической глубокой ямке травления. При малых r/r_Γ из уравнений (4.71) и (4.72) следуют соотношения

$$\frac{r_\Phi}{r_c} \approx \frac{r^6}{4r^6}, \quad \frac{r_\Phi}{r_\Gamma} \approx \frac{r^3}{2r^3}.$$

Из этих соотношений имеем

$$\frac{r_\Phi}{r_\Gamma} = \left(\frac{r_\Phi}{r_c}\right)^{1/2}. \quad (4.74)$$

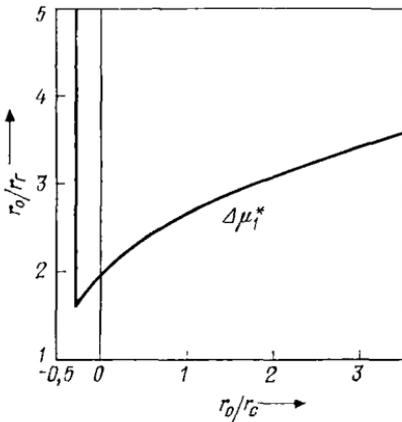


Рис. 4.28. Фазовая диаграмма образования полых ядер и значения r_0/r и r_0/r_c (пропорциональные $\Delta\mu$), при которых движущая сила становится равной $\Delta\mu_1^*$ и $\Delta\mu_2^*$ [854].

$<\Delta\mu_2^*$ дислокации не являются предпочтительным местом зарождения ямок травления.

Вместо общего уравнения энергии дислокации [уравнение (4.66)], использованного в работе [854], можно взять более простую логарифмическую функцию

$$E_{\text{дисл}} = A\alpha \ln[1 + (r/r_{\Gamma})]. \quad (4.76)$$

Это уравнение упрощается до функций энергии, используемых Кабрерой и Шаарвехтером при $(r/r_{\Gamma}) \gg 1$ и $(r/r_{\Gamma}) \ll 1$. Подобно уравнению Шаарвехтера, оно также предсказывает бесконечную плотность энергии в ядре. Несмотря на этот недостаток, уравнение (4.76) было использовано для вывода условий образования дислокационной ямки травления [479].

Уравнение изменения свободной энергии можно записать в виде

$$\Delta G_d = 2\pi h\gamma r - \pi r^2 h\gamma/r_c - A\alpha h \ln[1 + (r/r_{\Gamma})]. \quad (4.77)$$

Дифференцируя по r , получим общее изменение свободной энергии

$$\frac{d}{dr} (\Delta G_d) = 2\pi\gamma h \left(1 - \frac{r}{r_c} - \frac{r_{\Phi}}{r_{\Gamma} + r}\right). \quad (4.78)$$

Разность в значениях корней r и энергетических барьеров при использовании уравнений (4.38) и (4.76) можно получить приближенно по кривым $1 - (r/r_c)$ и $r_{\Phi}/(r_{\Gamma} + r)$ от r (рис. 4.29) и по кривой ΔG_d от r (рис. 4.30). На рис. 4.29 прямые линии

Уравнение (4.74) описывает асимптотическое поведение $\Delta\mu_1^*$. Оба предельных случая, рассмотренные выше, дают части фазовых границ между существованием устойчивых полых ядер и их отсутствием. Эти фазовые границы смещены из начала координат, что показано на рис. 4.28. Используя соотношения (4.73), можно вычислить барьер недосыщения в виде

$$\Delta\mu_2^* = \Delta\mu^* = \frac{2\pi^2\gamma^2\Omega}{\alpha G b^2}. \quad (4.75)$$

Полученный результат тот же, что и в теории Кабреры [см. уравнение (4.54)]. В области недосыщения $0 < \Delta\mu <$

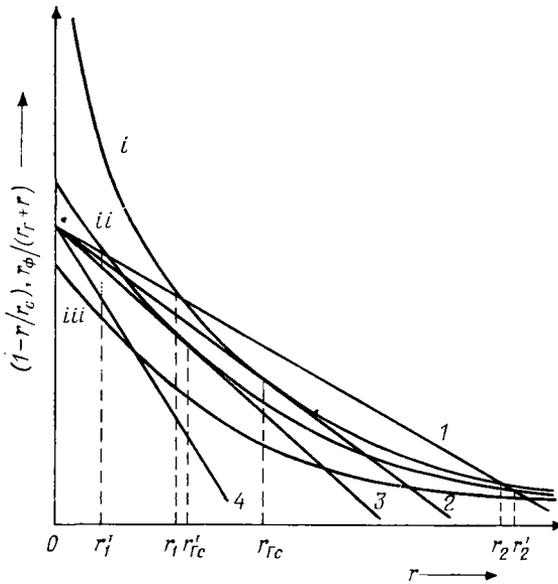


Рис. 4.29. Графики зависимости $(1-r/r_c)$ (прямые 1—4 для возрастающей $\Delta\mu$) и $r_\phi/(r_\Gamma+r)$ (кривые i — iii для возрастающих значений r_Γ) от r . Кривая i соответствует случаю Кабреры при $r_\Gamma \rightarrow 0$ [479].

1—4 представляют зависимость $(1-r/r_c)$ от r при возрастании $\Delta\mu$, тогда как кривые i , ii и iii иллюстрируют зависимость $r_\phi/(r_\Gamma+r)$ от r при возрастающих значениях r_Γ ; кривая i соответствует случаю Кабреры при $r_\Gamma \rightarrow 0$. Зависимость ΔG_d от r , соответствующая кривым i , ii и iii , показана на рис. 4.30.

Как можно видеть на рис. 4.29, для одного и того же значения r_c (т. е. $\Delta\mu$) линия 1 пересекает кривые i и ii при r_1 и r_1' и r_2' соответственно, что показывает необходимость энергии активации для зарождения ямки травления в обоих случаях. При еще большей величине $\Delta\mu$ линия 2 пересекает кривую i в единственной точке, т. е. $r_1=r_2$, однако пересечение с кривой ii происходит в двух точках. Это означает, что в последнем случае при величинах недосыщения, больших, чем представленные линией 2, в случае Кабреры не существует энергетических барьеров, однако при рассмотрении функции энергии дислокации по уравнению (4.76) еще имеются недосыщения и барьеры энергии активации. Очевидно, барьер недосыщения выше в последнем случае (линия 3). При еще более высоких недосыщениях, когда прямая 4 пересекает кривую iii в одной точке или вообще не пересекает ее, барьера недосыщения не существует.

Нетрудно заметить, что при сравнительно большой величине

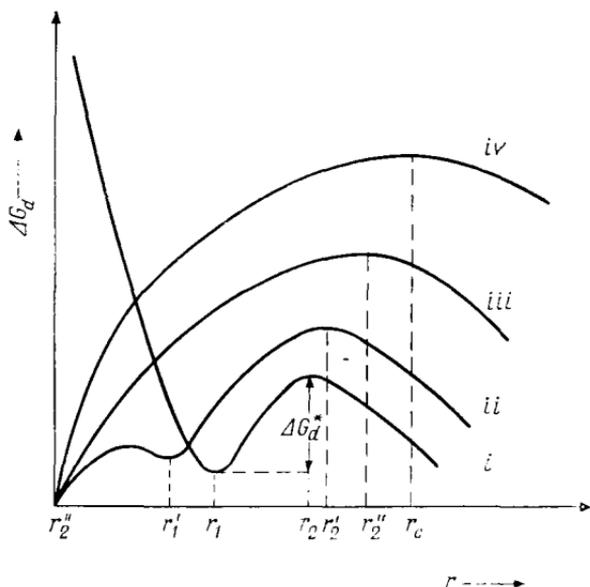


Рис. 4.30. Зависимость изменения свободной энергии ΔG_d от r , соответствующая случаям i , ii и iii на рис. 4.29. Кривая iv отображает изменение свободной энергии, требуемое для растворения поверхности, а кривая iii соответствует $r_\Gamma/r_\Phi=1$ при $0 < r_\Gamma/r_c < 1$ [479].

r_Γ малое значение r_Φ в уравнении (4.76) приводит к модели Кабреры (см. рис. 4.29). Следовательно, в зависимости от отношений r_Φ/r_Γ и r_Γ/r_c можно различить несколько случаев двумерного зародышеобразования в месте выхода дислокации.

При минимизации уравнения (4.78) и подстановке значений корней r_1' и r_2' в уравнение (4.77) получим выражения

$$r'_{1,2} = \frac{r_c}{2} \left(1 - \frac{r_\Gamma}{r_c} \right) \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4r_\Phi[1-(r_\Gamma/r_\Phi)]}{r_c[1-(r_\Gamma/r_c)]^2}} \right] \quad (4.79)$$

и

$$\Delta G_d^*(r_1', r_2') = \Delta G_p^* \left(1 - \frac{r_\Gamma^2}{r_c^2} \right) \sqrt{1 - \frac{4r_\Phi[1-(r_\Gamma/r_\Phi)]}{r_c[1-(r_\Gamma/r_c)]^2}}. \quad (4.80)$$

При $r_1' = r_2' = r'_\Gamma$, т. е. когда справедливо соотношение

$$\frac{4r_\Phi[1-(r_\Gamma/r_\Phi)]}{r_c[1-(r_\Gamma/r_c)]^2} = 1,$$

барьер недосыщения $\Delta\mu^*$ равен

$$\Delta\mu^*(r_1', r_2') = \frac{\gamma\Omega}{r_\Phi[2-(r_\Gamma/r_\Phi) \pm \sqrt{[2-(r_\Gamma/r_\Phi)]^2 - (r_\Gamma/r_\Phi)^2}]}. \quad (4.81)$$

Уравнения (4.79) — (4.81) являются ключевыми. Исходя из этих уравнений, можно рассмотреть различные случаи.

Случай I. При $r_{\Gamma}/r_{\Phi} \rightarrow 0$, т. е. при $r_{\Phi} \gg r_{\Gamma}$, из уравнений (4.79) — (4.81) получим

$$r'_{1,2} = \frac{r_c}{2} \left(1 - \frac{r_{\Gamma}}{r_c} \right) \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4r_{\Phi}}{r_c [1 - (r_{\Gamma}/r_c)]^2}} \right], \quad (4.82)$$

$$\Delta G_{d^*}(r'_1, r'_2) = \Delta G_{p^*} \left(1 - \frac{r_{\Gamma}^2}{r_c^2} \right) \sqrt{1 - \frac{4r_{\Phi}}{r_c [1 - (r_{\Gamma}/r_c)]^2}}, \quad (4.83)$$

$$\Delta \mu^*(r'_1, r'_2) = \frac{\gamma \Omega}{4r_{\Phi}} \quad \text{или} \quad r_c = 4r_{\Phi}. \quad (4.84)$$

Случай II. При $r_{\Gamma}/r_{\Phi} = 1$, т. е. при $r_{\Gamma} = r_{\Phi}$, уравнения (4.79) — (4.81) принимают вид

$$r'_1 = 0, \quad r'_2 = r_c [1 - (r_{\Gamma}/r_c)], \quad (4.85)$$

$$\Delta G_{d^*}(r'_1, r'_2) = \Delta G_{p^*} [1 - (r_{\Gamma}^2/r_c^2)], \quad (4.86)$$

$$\Delta \mu^*(r'_1, r'_2) = \frac{\gamma \Omega}{r_{\Phi}} \quad \text{или} \quad r_c = r_{\Phi}. \quad (4.87)$$

Случай III. При $r_{\Gamma}/r_{\Phi} > 1$, т. е. при $r_{\Gamma} > r_{\Phi}$, уравнения (4.79), (4.80) упрощаются до вида

$$r'_{1,2} = \frac{r_c}{2} \left(1 - \frac{r_{\Gamma}}{r_c} \right) (1 \pm y), \quad (4.88)$$

$$\Delta G_{d^*}(r'_1, r'_2) = \Delta G_{p^*} [1 - (r_{\Gamma}^2/r_c^2)] y, \quad (4.89)$$

где y есть член с квадратным корнем в уравнениях (4.79) и (4.80), который всегда положителен.

Перечисленные случаи сведены в табл. 4.2. Из изложенного можно заметить, что логарифмическая функция в уравнении для плотности энергии дислокации (4.76) определяет существование барьера недосыщения для образования ямки травления и при $0 < r_{\Gamma}/r_{\Phi} < 1$, однако его величина зависит от отношения r_{Γ}/r_{Φ} .

Таблица 4.2. Различные случаи образования дислокационных ямок травления согласно уравнению (4.76)

r_{Γ}/r_{Φ}	$r_{\Gamma}/r_c \rightarrow 0$	$0 < r_{\Gamma}/r_c < 1$	$r_{\Gamma}/r_c > 1$
0	Механизм Кабреры	Механизм Кабреры	Спонтанное зарождение
1	Растворение поверхности	Механизм Кабреры	Спонтанное зарождение
> 1	Растворение поверхности	Механизм Шаарвех-тера	Спонтанное зарождение

При $r_{\Gamma}/r_{\Phi}=0$ барьер такой же, как предсказывает модель Кабреры [уравнение (4.84)], тогда как при $r_{\Gamma}/r_{\Phi}=1$ он в четыре раза больше. При $0 < r_{\Gamma}/r_{\Phi} < 1$ энергия активации для зарождения ямки травления меньше, чем в случае модели Кабреры. При $r_{\Gamma}/r_{\Phi} > 1$ механизм подобен модели Шаарвехтера и не предполагает никакого барьера недосыщения.

4.3.3. Образование видимых ямок травления

4.3.3.1. Теоретический аспект

Согласно модели Кабреры [137], при травлении в растворе наклон дислокационной ямки травления ($m=h/R$) связан с концентрацией материала $c(R)$, где R — радиус кривизны ямки на некотором расстоянии от места выхода дислокации, соотношением

$$\frac{c(0) - c'}{c(R) - c'} = \frac{\pi}{\ln(1/m)} < 1.$$

Здесь $c(0)$ — концентрация насыщения на дислокационном источнике, а c' — концентрация в точке, находящейся далеко от места выхода дислокации в растворе. В частности, при $c' \rightarrow 0$, обозначив $c(0)$ через c , а $c(R)$ через c_0 , для наклона ямки получим выражение

$$m = \frac{h}{R} = \exp\left(-\pi \frac{c}{c_0}\right) = \exp\left(\pi \exp \frac{\Delta\mu}{kT}\right).$$

Следовательно, наклон ямки есть функция $\Delta\mu$. Очевидно, что при больших c/c_0 наклон мал, что соответствует невидимым ямкам травления. В случае отравления ступеней растворения примесью радиус кривизны ямки R уменьшается и ямки становятся видимыми. Это означает, что роль добавления примеси в растворитель состоит в уменьшении c/c_0 . Кабрера предположил [137], что примесь не может замедлить движения ступени и одновременно уменьшить γ .

Согласно [136], нормальная скорость травления вдоль линии дислокации, соответствующая критической величине разности потенциалов $\Delta\mu^*$ [уравнение (4.53)], при которой идет зарождение как на винтовых, так и на краевых дислокациях, задается выражением

$$v_n = hv_n \exp(-\Delta G_d^*/kT), \quad (4.90a)$$

где v_n — частотный множитель порядка 10^{-7} с^{-1} , а ΔG_d^* определяется выражением (4.53). При больших величинах $\Delta\mu$, когда идет зарождение на поверхности, скорость растворения поверх-

ности равна

$$v_p = h\nu_p \exp(-\Delta G_p^*/kT). \quad (4.90б)$$

При обычных температурах частотный множитель ν_p есть величина порядка 10^{-10} с^{-1} и всегда меньше, чем ν_n , а ΔG_p^* задается уравнением (4.36). ΔG_p^* больше ΔG_d^* , так что при некотором значении $\Delta\mu$ имеем $v_p = v_n$. Ямки травления на дислокациях будут зарождаться только при выполнении условия

$$v_n > v_p. \quad (4.91)$$

В уравнениях Кабреры для скоростей травления [уравнения (4.90 а, б)] частотные множители ν_n и ν_p взяты произвольно. Действительно, часто оказывается, что их абсолютные значения определяются составом травителя. В выражениях Шаарвехтера для скорости травления учитываются влияние состава травителя и сольватация молекул. Соотношение между нормальной скоростью травления v_n вдоль дислокационной линии и тангенциальной скоростью травления v_t вдоль поверхности определяет наклон стенок дислокационной ямки травления и имеет вид

$$v_n \geq m v_t, \quad (4.92)$$

где m — наклон ямки. Гилман и др. [294] нашли, что величина m для видимых ямок травления на поверхностях $\{100\}$ кристаллов LiF равна 0,1. Тем не менее при использовании соответствующих методов, таких как интерференционная и фазово-контрастная микроскопия, исследование реплик травленных поверхностей в электронном микроскопе, можно наблюдать и более мелкие ямки травления, соответствующие меньшим величинам m .

Согласно Шаарвехтеру [733], нормальная и тангенциальная скорости травления задаются выражениями

$$v_n = h\nu \exp[-\Delta G_d^*(r_c'') + \Delta H/kT], \quad (4.93)$$

$$v_t = \sigma h k^* \nu \exp(-\Delta H/kT). \quad (4.94)$$

Здесь ν — частотный множитель порядка дебаевской частоты ($\approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$), $\sigma = 1 - c/c_0$ — относительное недосыщение, ΔH — изменение свободной энергии для молекулы, переходящей с поверхности кристалла в раствор, а k^* — коэффициент подвижности ступени, заданный соотношением [134]

$$k^* = 2\beta\lambda_s/h, \quad (4.95)$$

где $\beta \leq 1$ — множитель, учитывающий препятствия движению ступеней и имеющий тот же смысл, что и в уравнении (3.36), а λ_s — среднее смещение атома, диффундирующего от места перегиба к месту адсорбции. Подстановка $\Delta G_d^*(r_c'')$ из уравне-

ний (4.36), (4.59) и (4.60) при больших недосыщениях дает для наклона ямки из (4.93) и (4.94) выражение вида

$$\frac{\Delta\mu kT}{h^4 \gamma^2} = F \geq \frac{p\pi}{\ln(1/mk^*)}. \quad (4.96)$$

Уравнение (4.96) задает нижний предел разности потенциалов, необходимой для образования ямки. Следует отметить, что этот нижний предел определен нечетко, как в теории Кабреры, и возможность наблюдения ямки зависит от используемого метода.

Связь между v_p и v_n , заданная уравнением (4.91), есть второе необходимое условие образования ямок травления. Процесс растворения поверхности идет в результате двумерного зародышеобразования [733]. Шаарвехтер трактует этот вопрос следующим образом.

Зародыши мономолекулярной высоты h , образовавшиеся спустя время t' , расширяются со скоростью $v_p = h/t'$. Через время t они занимают площадь $\Delta Q = \pi v_t^2 (t - t')^2$. Если $\dot{n} = dN/dt'$ — частота образования зародышей, то площадь Q всех зародышей N будет определяться интегралом $Q = \int dQ dN$. Итак,

$$Q = \pi \dot{n} v_t^2 \int_0^t (t - t')^2 dt' = \frac{\pi}{3} \dot{n} v_t^2 t^3.$$

Положив $Q = 1$, $\pi/3 \approx 1$ и $v_p = h/t$, получим выражение

$$v_p = h (\dot{n} v_t^2)^{1/3}, \quad (4.97)$$

где \dot{n} определяется из уравнения

$$\dot{n} \approx (\nu h / \Omega) \exp[-(\Delta G_p^* + \Delta H) / kT]. \quad (4.98)$$

Подстановка величин \dot{n} и v_t из уравнений (4.98) и (4.94) в (4.97) дает уравнение

$$v_p = h^2 \nu \sigma^{2/3} \Omega^{-1/3} (k^*)^{2/3} \exp[-(\Delta G_p^* + 3\Delta H) / 3kT]. \quad (4.99)$$

Подставив значение v_p в (4.91), получим следующее условие для верхнего предела разности потенциалов $\Delta\mu$:

$$F < \frac{\pi \left(\frac{1}{3} - p \right)}{\frac{2}{3} \ln k^*} \quad \text{при } k^* > 1, \quad p \leq \frac{1}{3},$$

$$F > \frac{\pi \left(p - \frac{1}{3} \right)}{\frac{2}{3} \ln(1/k^*)} \quad \text{при } k^* < 1, \quad p \geq \frac{1}{3}. \quad (4.100)$$

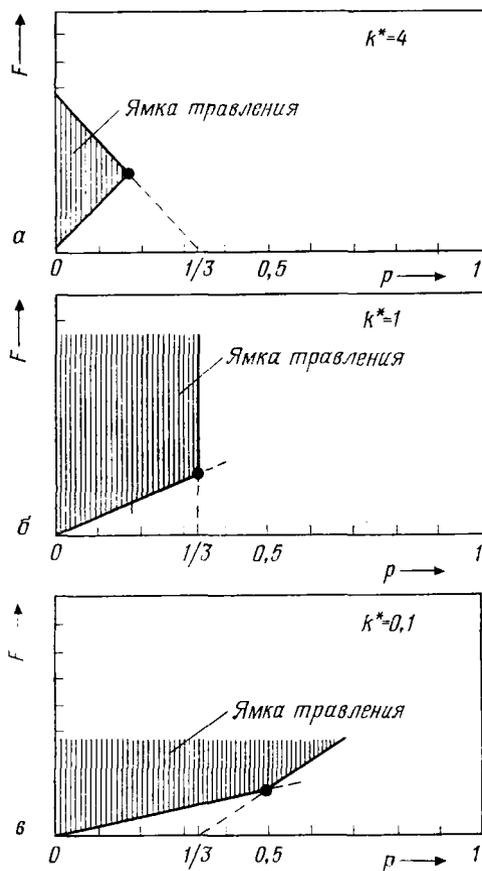


Рис. 4.31. Области (обозначены штриховкой) образования ямки травления при различных значениях k^* [733].

Имеется очень скудная экспериментальная информация о том, какие значения следует приписывать величинам γ , k^* и $\Delta\mu$, так что количественную проверку уравнений (4.96) и (4.100) сделать невозможно. Тем не менее, взяв некоторое произвольное значение k^* , можно оценить минимальную разность потенциалов, необходимую для образования ямки травления. Результаты, полученные Шаарвехтером для значений k^* , равных 4, 1 и 0,1, представлены графически на рис. 4.31. Заштрихованная площадь показывает области образования ямок травления, причем очевидно, что верхний и нижний пределы образования ямок травления зависят от коэффициента подвижности ступени

k^* . При $k^* < 1$ предел на минимальную разность потенциалов, необходимую для образования ямки травления, не существует и возможность наблюдения ямок травления зависит от используемого метода. При $k^* > 1$ происходит сильное растворение поверхности, что при очень больших k^* может дать в результате шероховатые поверхности без ямок травления.

Записывая уравнение (4.96) в виде

$$m = \frac{v_n}{v_t} = \frac{1}{k^* \exp(\pi r h \Omega \gamma^2 / \Delta \mu k T)}, \quad (4.101)$$

найдем четыре параметра, а именно k^* , $\Delta \mu$, γ и r , определяющие наклон ямки. Малые значения k^* , r и γ и большая $\Delta \mu$ благоприятны для образования контрастных ямок (т. е. для большого m). Эти параметры не являются независимыми друг от друга. Меньшие значения r возможны в кристаллах с большей свободной поверхностной энергией¹⁾. Аналогично, когда $\Delta \mu$ велика, k^* тоже может быть большим. Однако для образования ямки травления должны существовать благоприятные условия, при этом, если величина одного из параметров не способствует образованию ямки, она может быть скомпенсирована другим параметром, величина которого обеспечивает рост ямки. Значение $\Delta \mu$ зависит в основном от растворения кристалла и диффузионных процессов на месте выхода дислокации. На величину k^* оказывает значительное влияние кинетика растворения, которая определяется разностью потенциалов и процессами адсорбции на поверхности кристалла. Множитель r зависит от G , b и γ .

Отметим, наконец, что трактовка Кабреры приводит к аналогичным общим выводам и в отношении образования дислокационных ямок травления. Однако теория Шаарвехтера более явным образом связана с зависимостью наклона ямки от различных параметров.

Следует заметить, что использованные выше подходы справедливы для введенных дислокаций. Некоторые экспериментальные результаты указывают на то, что процесс формирования ямки травления облегчается преципитацией примесей на

¹⁾ Соотношение между пределом текучести σ_y , модулем всестороннего сжатия K , модулем сдвига G и твердостью по Виккерсу H_v (в единицах VHN, т. е. кгс·мм⁻²) имеет вид [918, 908]

$$\sigma_y = \sqrt{3} K, \quad H_v = 3\sigma_y, \quad K = \frac{2G(1-\nu)}{3(1-2\nu)},$$

откуда при значении коэффициента Пуассона $\nu=0,3$ получим $H_v=11,2 G$. Поскольку H_v/γ^2 одинаково для кристаллов подобного типа (ср. разд. 6.5), имеем $G/\gamma^2 = \text{const}$. Тогда, используя уравнение (4.58), можно убедиться в том, что величина r уменьшается с увеличением G , H_v или γ .

дислокации. Очевидно, дело в том, что сегрегация примеси приводит к увеличению разности химических потенциалов и к уменьшению изменения свободной энергии, что и требуется для образования критических двумерных зародышей.

4.3.3.2. Некоторые экспериментальные результаты

Часто полагают [294, 548, 848], что для выявления дислокационных ямок травления кристалл должен быть плохо растворим в травящем растворе. Однако экспериментальные результаты на ионных кристаллах показывают [48, 719, 730], что растворитель, в котором ионный кристалл растворяется лучше, является и лучшим селективным травителем (рис. 4.32). Кроме того, отмечено, что ориентация оказывает меньшее влияние на образование ямки травления в тех растворителях, где кристалл растворяется лучше (т. е. в быстрых травителях) [48, 730]. Подобные наблюдения согласуются с термодинамическими теориями, предсказывающими существование критического недосыщения, задаваемого уравнениями (4.52), (4.84) и (4.87). Эти уравнения показывают, что для определенного кристалла с постоянными G , b и Ω величина $\Delta\mu^*$ уменьшается с уменьшением γ^f . Рост растворимости приводит к уменьшению фактора поверхностной энтропии Джексона α , вызывая уменьшение свободной энергии ступени γ_e (см. разд. 3.4) и, следовательно, поверхностной энергии γ . Поэтому для данной грани кристалла высокая растворимость обуславливает более низкую свободную поверхностную энергию и, следовательно, более легкое образование ямки травления на дислокации. Аналогично, поскольку α есть функция коэффициента анизотропии ξ , влияние α , а следовательно, и γ должно быть заметно на различных кристаллографических поверхностях только в медленных растворителях.

Группа авторов [855] изучала морфологию растворения грани $\{111\}$ алюмокалиевых квасцов с помощью микрофотографического исследования картин ямок травления и измерения скорости растворения в недосыщенных водных растворах без примесей. Результаты показали, что существуют три области объемного недосыщения, которое ниже выражено как переохлаждение ΔT_b . В первой области $0 < \Delta T_b < 0,8$ К ямки травления на кристалле не формируются. Во второй области $0,8 < \Delta T_b < 1,8$ К идет образование ямок типа I, имеющих одинаковый наклон, увеличивающийся с возрастанием ΔT_b . В области $\Delta T_b > 1,8$ К помимо генерации ямок типа I происходит образование ямок типа II. Некоторые типичные результаты представлены на рис. 4.33. Ямки травления, полученные при указанных недосыщениях, показаны на рис. 4.33, a — b , тогда как фотоснимки на рис. 4.33, a' — b' показывают картины ямок травления после лег-

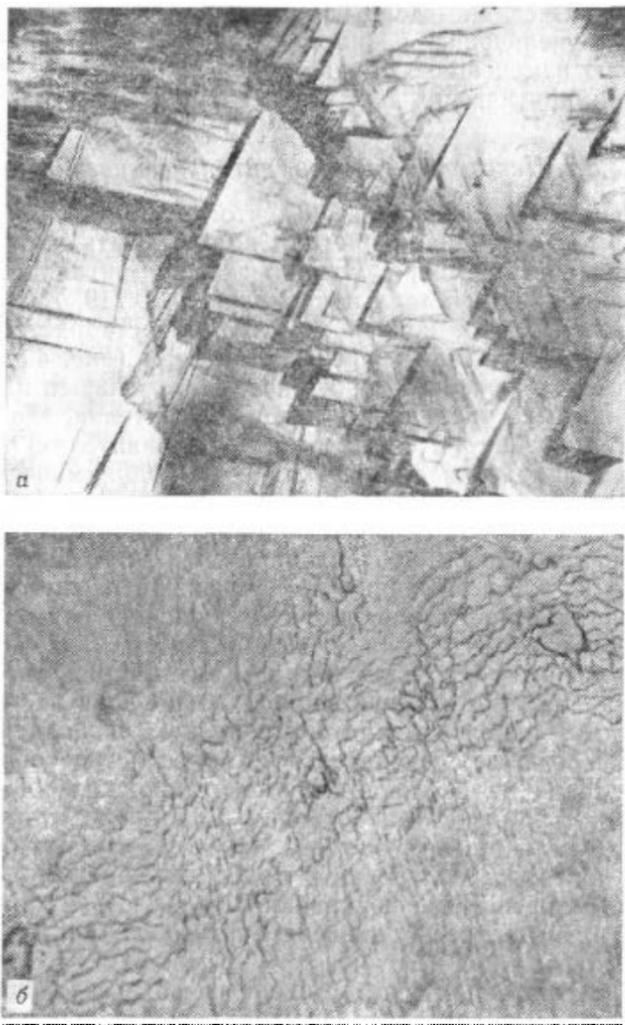


Рис. 4.32. Образование дислокационных ямок травления на грани (101) KDP в воде (а) и в метаноле (б) [730].

кого травления в чистой воде, которое позволяет выявить все дислокации, выходящие на поверхность.

В квасцах наблюдают оба типа дислокаций, т. е. с векторами Бюргера $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ [296]. Так как $|b\langle 110 \rangle| > |b\langle 100 \rangle|$, напряжения в области дислокаций $\langle 110 \rangle$ больше, чем в области дислокаций $\langle 100 \rangle$. Из этого следует, что при меньших недосы-

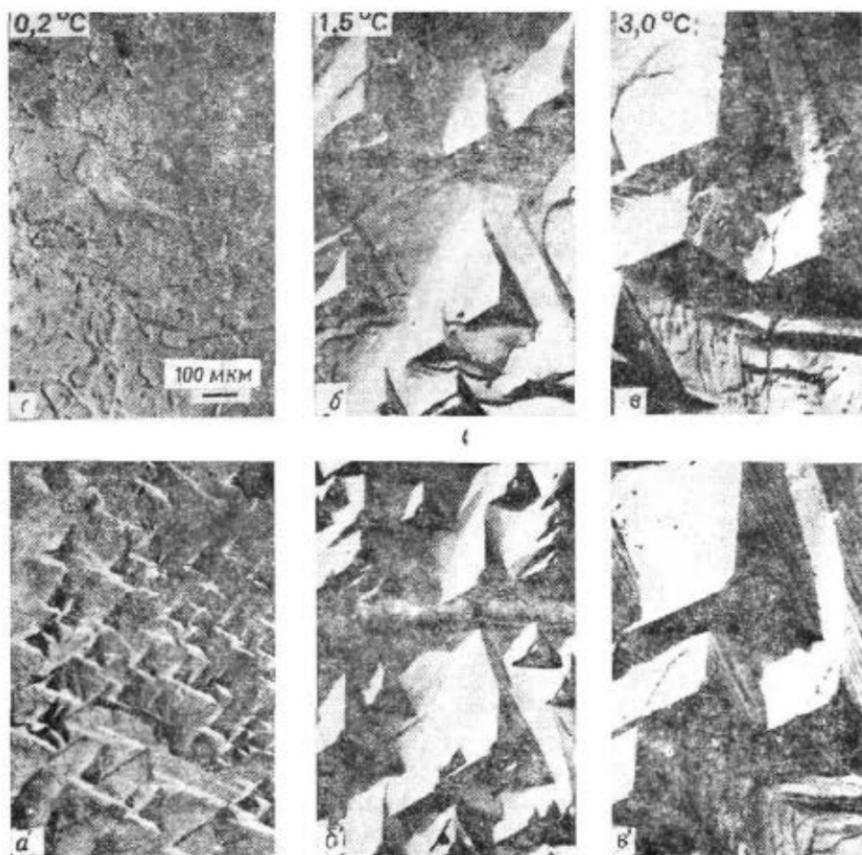


Рис. 4.33. *a—в*: картины ямок травления на гранях (111) выращенных кристаллов кварцов (не подвергавшихся обработке) после травления при различной степени недосыщения; *a'—в'*: ямки травления, образовавшиеся на соответствующих участках *a—в* после легкого травления в воде [855].

щениях выявляются главным образом дислокации $\langle 110 \rangle$. Значит, образование ямок типа I связано с дислокациями $\langle 110 \rangle$, тогда как формирование ямок типа II — процесс, происходящий при сравнительно высоких недосыщениях, — соответствует дислокациям $\langle 100 \rangle$.

С применением двухлучевой интерферометрии была определена зависимость наклона ямки от объемного недосыщения [которое вычислено по зависимости между растворимостью и температурой, т. е. $c_0 = f(T)$] для генерации как ямок типа I, так и ямок типа II (рис. 4.34). Можно заметить, что, начиная с некоторой критической величины, наклон возрастает с увеличением недосыщения для ямок обоих типов. Критическое объ-

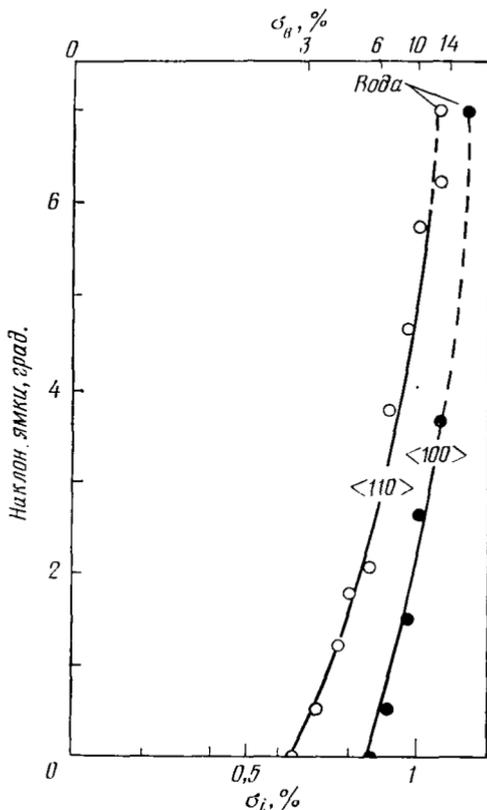


Рис. 4.34. Зависимость наклона ямки от объемного недосыщения σ_v и поверхностного недосыщения (на границе раздела) σ_i для генерации ямок типа I и типа II на дислокациях с векторами Бюргера $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ соответственно [855].

емное переохлаждение (недосыщение) для генерации ямок типов I и II составляет 0,8 К (2,6%) и $\sim 1,8$ К (5,9%) соответственно. Эти величины σ_b соответствуют концентрации на границе раздела σ_i [оцененной с использованием уравнения (3.93) при $c_0 = c_i$], равной $\sim 0,6$ и $\sim 0,9\%$ соответственно.

Графическое изображение зависимости макроскопической скорости растворения v_p от концентрации σ_i на границе раздела дано на рис. 4.35. Рисунок показывает, что скорость растворения сильно возрастает при $\sigma_i \approx 1\%$. Согласно рис. 4.34, дислокационные ямки травления не формируются при концентрации, меньшей этой величины, однако при ее повышении образуются глубокие ямки. Это означает, что теория Кабреры

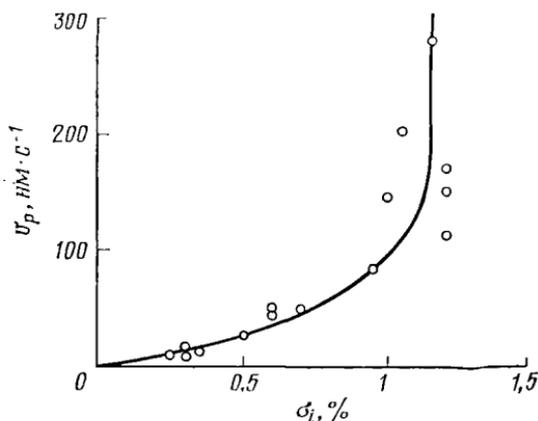


Рис. 4.35. Зависимость макроскопической скорости растворения v_p от недосыщения σ_i на границе раздела [855].

(разд. 4.3.2.1) и ее расширенные варианты (разд. 4.3.2.4) применимы к образованию дислокационных ямок травления на гранях $\{111\}$ алюмокалиевых квасцов. Наблюдаемое экспериментально увеличение наклона ямки с недосыщением качественно согласуется с уравнением Шаарвехтера для наклона ямки травления (4.101), если считать, что k^* , ρ и γ не зависят от недосыщения. Так как ρ есть функция γ , а γ и k^* постоянны для конкретной системы травитель — кристалл, приведенные выше предположения можно считать справедливыми при травлении алюмокалиевых квасцов в недосыщенном водном растворе.

Хорошо известно, что для выявления ямок травления на гранях $\{100\}$ щелочно-галогидных кристаллов необходимо добавить к раствору неорганическую соль. Было отмечено [294, 395], что при травлении грани (100) LiF в воде добавление ионов Fe^{3+} уменьшает тангенциальный рост ямок травления, тогда как скорость травления вдоль линии дислокации практически остается прежней. Авторы работы [49] нашли, что при травлении грани (100) NaCl примесь может вести себя двояким образом: одновременно увеличивать или уменьшать v_t и v_n . В работе [722] обнаружено, что при увеличении концентрации примеси v_t и v_n часто одновременно уменьшаются или увеличиваются, хотя скорость полирования поверхности v_p всегда уменьшается. Результаты исследования NaCl показывают, что v_t не связана с v_n и их абсолютные величины определяются природой ингибирующих веществ, присутствующих в растворе при различной концентрации примеси. Этот вывод о зависимости v_t от v_n и v_n от концентрации примеси находится в противо-

речни с заключением авторов работы [399] о том, что v_n не зависит от концентрации травителя, тогда как v_t зависит от нее (см. разд. 4.2.2.5).

Итак, одно из очевидных воздействий примеси состоит в том, что она изменяет величину коэффициента подвижности ступени k^* , в результате чего, согласно уравнению (4.101), меняется наклон ямки. Уменьшение v_t означает уменьшение k^* и, следовательно, увеличение наклона ямки. Это соответствует ситуации при травлении LiF в водном растворе FeF₃. Когда v_n не зависит от концентрации примеси, увеличение v_t означает увеличение k^* и, следовательно, уменьшение наклона ямки. Однако контраст можно сохранить или усилить увеличением v_n за счет уменьшения ΔG_d^* [увеличивая $\Delta\mu$ и уменьшая γ ; сравните уравнения (4.59) и (4.60)].

Авторы работ [294] и [398] обнаружили, что на грани (100) LiF видимые ямки травления образуются в водных растворах при $c/c_0 \leq 0,20$, хотя Костин и др. [478] наблюдали ямки травления на кубических плоскостях NaCl в этаноле даже при $c/c_0 \rightarrow 1$. В отсутствие отравляющей примеси этанол дает слабые ямки. Это означает, что $c/c_0 \approx 1$, и, следовательно, согласно механизму Кабреры, в данном случае предпочтительно спонтанное зарождение на дислокациях вследствие существования малого барьера гедосыщения. В работе [722] показано, что во время селективного травления грани (100) NaCl в чистом метаноле ямки травления формируются при $c/c_0 \leq 0,98$, а при добавлении к метанолу 10^{-3} М CdCl₂ образование ямок происходит при $c/c_0 \leq 0,94$. Эти результаты показывают, что один из эффектов применения примеси состоит в том, чтобы сделать величину c/c_0 достаточно малой для образования ямок травления. Единственный путь, который может привести к малому c/c_0 — это изменение диффузионных полей в результате усиленной адсорбции ингибитора на ступенях растворения и в местах выхода дислокаций. Другой эффект состоит в уменьшении величины свободной поверхностной энергии. Об этом пойдет речь в разд. 4.4.2 и 9.7.

Механизм формирования дислокационной ямки травления в металлах и полупроводниках мало понятен, поскольку травители в этом случае гораздо сложнее. В то время как для щелочно-галонидных кристаллов химический состав ингибирующих комплексов известен довольно хорошо, данные об эффективности ингибирующих веществ, участвующих в травлении металлов и полупроводников, практически отсутствуют. Возможно, что процесс травления в этих кристаллах аналогичен таковому в щелочно-галонидных соединениях. Например [268], при добавлении поверхностно-активных веществ к травителям для интерметаллических соединений $A^{III}B^V$ дислокации выявляются на поверхностях $\{111\}$, оканчивающихся на атомах V группы. Янг

[913] исследовал травящее воздействие некоторых неорганических солей на грани (100), (110) и (111) Cu и обнаружил, что растворение сопровождается образованием комплексных ионов согласно уравнению



Предполагалось, что ионы Br^- для граней (111), и Cl^- для граней (100) действуют как отравляющие примеси, уменьшая скорость движения слоев растворения и, следовательно, увеличивая контраст ямки. Подобные аргументы использовались для объяснения травящего действия ионов галонидов на кристаллы алюминия и меди [659, 381, 412]. Обнаружено также [844], что такие добавки, как лимонная кислота, уксуснокислый кадмий и ионы Ga^{3+} дают контрастные ямки травления на грани (0001) Cd.

Результаты исследования морфологии дислокационных ямок травления на грани (111) кристаллов Cu, травленных в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — NH_4OH — NH_4Br [384], оказались аналогичными описанным ранее для грани (100) LiF. Обнаружено, что увеличение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ приводит к увеличению размера ямки, тогда как увеличение концентрации NH_4Br уменьшает размер ямки и увеличивает ее наклон. Увеличение концентрации NH_4OH вызывает уменьшение размера ямки, которая становится круглой. Это означает, что влияние NH_4Br подобно отравляющему действию ионов Fe^{3+} , а влияние $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и NH_4OH аналогично увеличению содержания кислоты, в результате чего растет скорость зарождения перегибов при травлении кристаллов LiF. Авторы предположили, что $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ активизирует движение перегибов на ступенях $\langle 110 \rangle$, тогда как NH_4OH стимулирует зарождение этих перегибов.

Результаты работы [145] по влиянию кислорода на морфологию испарения грани (0001) Zn (см. рис. 4.11) близки к результатам изучения влияния ионов железа на морфологию грани (100) кристаллов LiF.

4.4. Диффузионные теории

В кинематической и термодинамической теориях в разд. 4.2 и 4.3 описание процесса растворения связано с концепцией зарождения ступеней растворения на дислокациях, краях и в углах, а также движения этих ступеней по поверхности. Процесс диффузии ионов или молекул травителя к поверхности кристалла через межфазный слой твердое тело — травитель и проблема

переноса растворенного материала в травитель были полностью исключены из рассмотрения. Диффузионные теории трактуют растворение именно с этой точки зрения.

4.4.1. Теория Вермили межфазного слоя макроскопического растворения ионных кристаллов [869]

При погружении кристалла в водный раствор на границе раздела кристалл — раствор в результате установления равновесия между ионами или молекулами растворителя, диффундирующими к растворяемой поверхности, и сольватированными ионами, диффундирующими от нее, образуется двойной слой. Разность потенциалов ψ на таком слое задается соотношением

$$\psi = (RT/zF) \ln(a/a_0), \quad (4.102)$$

где z — заряд ионов, определяющих потенциал, a — активность ионов в действующем растворе, a_0 — их активность в насыщенном растворе, а F — константа Фарадея. Скорость обмена ионов в двойном слое v_e в насыщенном растворе определяется из выражения

$$v_e = Dc/\delta, \quad (4.103)$$

где D — коэффициент диффузии, c — концентрация ионов в растворе, а δ — длина диффузии, имеющая порядок межатомного расстояния. Уравнение (4.103) дает максимальную скорость обмена в результате объемной диффузии ионов в растворе в отсутствие какой-либо энергии активации.

Если кристалл в растворе заряжается, скорость удаления материала v_r и осаждения v_a можно записать как

$$v_r = nk_r \exp\left(\frac{\alpha z F \psi}{RT}\right), \quad (4.104a)$$

$$v_a = ck_a \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF\psi}{RT}\right), \quad (4.104b)$$

где n — число ионов на 1 см² поверхности, α — коэффициент переноса, а k — постоянные скорости. Для чистой диффузии $k_a = D/\delta$.

Для кристалла, растворяющегося в чистом растворителе, когда концентрация катионов и анионов в растворе равна нулю, так что скорость осаждения $v_a = 0$, из уравнения (4.104a) получим

$$\psi = \frac{RT}{F(\alpha_2 z_2 - \alpha_1 z_1)} \ln\left(\frac{n_1 k_{r1}}{n_2 k_{r2}}\right), \quad (4.105)$$

где индексы 1 и 2 означают катионы и анионы соответственно.

С помощью величины ψ из уравнения (4.105) можно оценить скорость растворения по уравнению (4.104а).

Если кристалл находится в равновесии с насыщенным раствором, то, используя уравнения (4.104а) и (4.104б), разность потенциалов можно записать в виде

$$\psi = -\frac{1}{zF} \ln\left(\frac{nk_r}{ck_a}\right). \quad (4.106)$$

Приравнивая уравнения (4.106) для катионов и анионов друг к другу, получим

$$n_2 k_{r2} \left(\frac{n_1 k_{r1}}{n_2 k_{r2}}\right)^{z_2/(z_1-z_2)} = \frac{(c_2 k_{d2})^{z_1/(z_1-z_2)}}{(c_1 k_{d1})^{z_2/(z_1-z_2)}}, \quad (4.107)$$

где c_1 и c_2 — концентрация катионов и анионов в стехиометрическом растворе.

Подставляя в уравнение (4.104а) величину ψ из (4.105) для свободно растворяющегося кристалла, получим скорость растворения в виде

$$v = n_2 k_{r2} \left(\frac{n_1 k_{r1}}{n_2 k_{r2}}\right)^{\alpha_2 z_2 / (\alpha_1 z_1 - \alpha_2 z_2)}. \quad (4.108)$$

Введя уравнение (4.107) в (4.108) и положив $\alpha_1 \approx \alpha_2$, будем иметь выражение

$$v = \frac{(c_2 k_{d2})^{z_1/(z_1-z_2)}}{(c_1 k_{d1})^{z_2/(z_1-z_2)}}. \quad (4.108a)$$

Уравнение (4.108а) дает максимальную скорость растворения кристалла и упрощается до (4.103) при $c_1 = c_2$ и $k_{d1} = k_{d2}$.

При растворении оксидов и гидрооксидов в кислотах и основаниях ионы H^+ и OH^- действуют как комплексообразователи. Скорости удаления катионов и ионов OH^- , образующихся в результате реакции O^{2-} с H^+ , в случае оксидов можно записать в виде

$$v_{r1} = n_1 k_{r1} \exp(\alpha_1 z_1 F \psi / RT), \quad (4.109a)$$

$$v_{r2} = n_2 k_{r2} c_1 \exp(\alpha_2 z_2 F \psi / RT), \quad (4.109б)$$

где c_1 — концентрация ионов H^+ . Для свободно растворяющегося кристалла с $v_{r1} = v_{r2}$ из уравнений (4.109а) и (4.109б) получим

$$\psi = \frac{RT}{(\alpha_1 z_1 - \alpha_2 z_2)} \ln\left(\frac{n_2 k_{r2} c_1}{n_1 k_{r1}}\right). \quad (4.110)$$

Подстановка ψ из уравнения (4.110) в (4.109а) дает выражение

$$v_r = n_1 k_{r1} \left(\frac{n_2 k_{r2} c_1}{n_1 k_{r1}}\right)^{\alpha_1 z_1 / (\alpha_1 z_1 - \alpha_2 z_2)}. \quad (4.111)$$

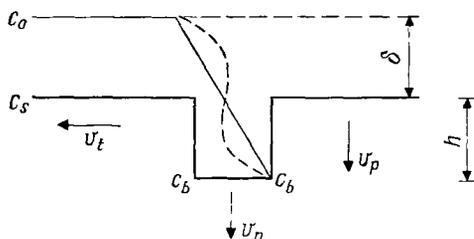


Рис. 4.36. Идеализированное представление распределения концентрации реагента в окрестности ямки травления [102].

Следовательно, если $\alpha_1 = \alpha_2$, скорость растворения возрастает как $c_1^{1/2}$, $c_1^{2/3}$, $c_1^{3/4}$ и $c_1^{4/5}$ для заряда катиона 1, 2, 3 и 4 соответственно.

4.4.2. Диффузионная теория образования ямок травления Бома — Клебера

Предполагая, что в травителе нет ингибитора и градиент концентрации в межфазном слое и во внутренней части ямки травления линейен, рассмотрим процесс растворения, следуя Боуму — Клеберу [102].

Пусть c_0 — концентрация реагента в объеме, c_s — на поверхности кристалла, c_b — в вершине ямки травления на дислокации, h — глубина ямки, а δ — толщина диффузионного слоя (рис. 4.36), тогда скорость растворения поверхности v_n можно записать как

$$v_n = k_s c_s, \quad (4.112)$$

где k_s — постоянная скорости поверхностной реакции. Из первого закона Фика имеем соотношение

$$v_n = \frac{D}{\delta} (c_0 - c_s). \quad (4.113)$$

Следовательно,

$$c_s = \frac{c_0}{k_s(\delta/D) + 1}. \quad (4.114)$$

Аналогично для концентрации в вершине ямки можно записать выражение

$$c_b = \frac{c_0}{(k_b/D)(\delta+h) + 1}, \quad (4.115)$$

где k_b — постоянная скорости в вершине ямки.

Если концентрация линейно уменьшается, как показано на рис. 4.36 штриховой линией, концентрацию c_b' в вершине ямки можно выразить в виде

$$k_b c_b' = \frac{D}{h} (c_s - c_b'), \quad (4.116)$$

что при подстановке величины c_s из уравнения (4.114) дает

$$c_b' = \frac{c_0}{[k_b(h/D)+1][k_s(\delta/D)+1]}. \quad (4.117)$$

Благодаря избыточной энергии, локализованной на дислокации, скорость реакции в месте выхода дислокации всегда выше, чем на поверхности. Следовательно, k_b всегда больше k_s . По этой причине концентрация c_b (или c_b') уменьшается с ростом глубины ямки h [см. уравнения (4.115) и (4.117)]. Если c_b или $c_b' = (k_s/k_b)c_s$, то $v_s = v_n$. В силу этого условия ямка травления не может становиться глубже.

Из уравнения (4.116) величину максимальной глубины ямки травления h_{\max} можно получить, решая его относительно h и подставляя $(k_s/k_b)c_s$ вместо c_b' :

$$h_{\max} = D(k_b - k_s) / (k_s k_b). \quad (4.118)$$

Таким образом, h_{\max} определяется коэффициентом диффузии и не зависит от концентрации растворителя c_0 . Однако, поскольку абсолютные величины k_s и k_b зависят от химических свойств реагентов и кристалла, а k_b также от энергетических свойств дислокации, h_{\max} есть также функция k_s и k_b .

4.4.3. Механизм диффузии ингибитора при образовании ямки травления [398]

Теория Боба — Клебера учитывает в основном диффузию растворителя непосредственно к месту дислокации. Фактически же движение ионов и молекул растворителя предполагает еще и их диффузию по поверхности. Следовательно, примеси, добавленные к растворителю, модифицируют процесс растворения, как в случае щелочных галоидов. Авторы работы [398] изучили эту ситуацию, мы также рассмотрим ее.

Основными факторами, определяющими травление щелочных галоидов в растворителях, содержащих примесь, являются диффузионное поле растворенного щелочного галоида и замедление, обеспечиваемое ионами ингибитора. Отравляющая примесь контролирует этап поверхностной реакции, включающий в себя момент упрочнения химической связи ионов кристалла, тогда как диффузионное поле определяет этапы диффузии растворителя и поверхностной диффузии. Это означает, что присут-

ствии поверхностного ингибитора может замедлять процесс растворения.

Наклон ямки травления на источнике в виде ступени задается выражением [см. уравнение (4.31)]

$$h/y_0 = hkT \ln(c_0 - c)/19\gamma\Omega. \quad (4.119)$$

Когда $y_0 > 6\lambda_s$, расстояние между ступенями будет поддерживаться постоянным [см. уравнение (3.58)] и наклон стенки ямки будет оставаться постоянным в соответствии с выражением (4.119). Если $y_0 < 6\lambda_s$, скорость движения ступеней будет возрастать и по мере увеличения расстояния от источника наклон стенки ямки будет уменьшаться, приближаясь к предельной величине $h/6\lambda_s$. Таким образом, степень наклона ямки есть критерий различия между процессами, контролируруемыми объемной и поверхностной диффузией.

Ингибитор, присутствующий на поверхности кристалла, воздействует в уравнениях для скорости ступени на два параметра — на поверхностную свободную энергию γ и на эффективную концентрацию насыщения c_0 . Ингибитор, осажденный на кристаллической ступени, будет понижать свободную энергию этой ступени и, следовательно, заменять γ некоторой меньшей величиной γ' . Это уменьшение свободной энергии существенно, коль скоро обеспечена адсорбция монослоя. Поскольку равновесный наклон в кристалле [уравнение (4.119)] обратно пропорционален поверхностной энергии, присутствие ингибитора может привести к увеличению наклона. Другой эффект присутствия ингибитора состоит в создании препятствий диссоциации молекул кристалла от ступени, так что концентрация растворителя на перегибе уменьшается. В результате насыщение растворителя при заданной концентрации раствора снижается до c'_0/c .

Следовательно, модифицированные соотношения для скорости ступеней и наклона ямки в кристалле имеют вид [сравните уравнения (3.57), (3.58), (4.119)]

$$v = \frac{2\lambda_s D \Omega}{h\delta} (c'_0 - c) \operatorname{th}(y_0/2\lambda_s), \quad (4.120)$$

$$v_\infty \approx \frac{y_0 D \Omega}{3\delta h} (c'_0 - c), \quad (4.121)$$

$$\frac{h}{y_0} \approx \frac{hkT}{19\Omega\gamma'} \ln(c'_0 - c). \quad (4.122)$$

Наиболее существенные выводы, вытекающие из этих уравнений для характеристик растворения на дислокационных ямках травления, сведены в табл. 4.3.

Возможны и другие эффекты. Во-первых, на поверхности образуется многоатомный адсорбированный слой ингибитора,

Таблица 4.3. Растворение щелочных галондов в местах выхода дислокаций, определяемое как отравляющей примесью, так и диффузией [398]

Кинетическое соотношение	Выводы
$v \propto \text{th } f(y_0)$ $\frac{h}{y_0} \neq f(t)$	При $y_0 > 6\lambda_s$ скорость движения ступеней растет, приближаясь к v_∞ а) С течением времени достигается постоянный наклон кристалла в вершине ямки, а следовательно, и б) линейный рост ямки со временем $v \rightarrow 0$, $y_0 \rightarrow 0$ при $c \rightarrow c_0'$, т. е. при $c \rightarrow c_0'$ кристалл не растворяется
$v \propto (c_0' - c)y_0$ $\frac{h}{y_0} \propto \ln \frac{c_0'}{c}$	Наклон ямки в вершине уменьшается с уменьшением недосыщения
$\frac{h}{y_0} \propto \frac{1}{y}$	Снижение свободной энергии γ края ступени за счет роста концентрации ингибитора будет приводить к увеличению стационарного наклона в центре ямки

который может лимитировать диффузию через него растворенного вещества. В результате такого процесса обеспечивается либо постоянный наклон ямки, либо рост наклона с увеличением расстояния от центра ямки [246]. Во-вторых, концентрация растворенного вещества в растворе в ямке увеличивается по мере растворения. Этот эффект приводит к уменьшению наклона ямки в центре по мере растворения.

Айвз и Хёрт [398] обнаружили хорошее соответствие между экспериментальными результатами по растворению кристаллов LiF в водном растворе FeF₃ и теоретическими выводами, помещенными в табл. 4.3. Было, однако, и исключение, касающееся зависимости наклона ямки от недосыщения. Для того чтобы объяснить свои результаты, авторы ввели понятие зависящей от времени адсорбции отравляющей примеси на ступени. Вблизи линии дислокации отношение числа ступеней к длине увеличивается очень быстро, тогда как на больших расстояниях от вершины ямки это увеличение не так велико. По мере роста расстояния от ступени до вершины ямки адсорбция на ступени будет увеличиваться, асимптотически приближаясь к предельному значению. Поскольку увеличение адсорбции уменьшает γ до γ' и c_0 до c_0' , результатом зависимости адсорбции от времени является временная зависимость $\gamma'(t)$ и $c_0'(t)$. Следовательно, в уравнении (4.122) наклон в вершине будет определяться значениями $\gamma'(t_0)$ и $c_0'(t_0)$, которые не соответствуют предельным значениям $\gamma'(t_\infty)$ и $c_0'(t_\infty)$.

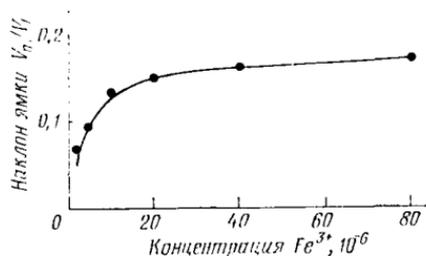


Рис. 4.37. Влияние концентрации ионов Fe^{3+} на наклон ямки в центре ямок травления на краевых дислокациях на грани (100) LiF после 20 мин травления при $32^\circ C$ [398].

[уравнение (4.122)]. Кроме того, скорость заданной ступени [уравнение (4.121)] будет уменьшаться по мере уменьшения $c_0'(t_0)$ до $c_0'(t_\infty)$, так что в результате получится вогнутая траектория (см. рис. 4.14).

Асимптотический характер зависимости наклона ямки от концентрации FeF_3 (рис. 4.37) есть результат асимптотической зависимости свободной энергии границы раздела от содержания ингибитора. В диапазоне монослойной адсорбции [до $(5-10) \times 10^{-6}$ ионов Fe^{3+}], где снижение свободной энергии следует изотерме адсорбции Гиббса, результатом является рост наклона ямки. Однако при переходе через эту концентрацию, благодаря началу многослойной адсорбции на ступенях кристалла асимптотическое поведение наклона, по-видимому, отображает асимптотическое поведение γ . При многослойной адсорбции ступени отравляются сразу же по выходе из вершины ямки и не существует зависимости степени отравления от времени (см. также разд. 4.2.2.1 и 8.13). Ступени будут одинаково определяться ингибитором по мере их продвижения по стенке ямки, что обеспечивает постоянный профиль. Следовательно, при многослойной адсорбции следует ожидать, что процесс ограничивается только отравляющей примесью.

Согласно уравнению (4.119) [сравните с уравнением (3.58)], в отсутствие ингибитора скорость растворения v_t будет уменьшаться с концентрацией кристаллического вещества линейно до нуля при $c=c_0$. При наличии ингибитора образование различных ямок травления прекращается гораздо раньше (рис. 4.38). Это связано с тем, что в присутствии ингибитора замедление движения ступеней, вызванное уменьшенным недосыщением материала, приводит к более быстрому приближению $c_0'(t)$ к $c_0'(t_\infty)$. При этом скорость изменения ширины ямки будет уменьшаться линейно и описываться кривой, экстраполируемой

Влияние увеличения в травителе концентрации растворенного вещества заключается в снижении скорости растворения за счет уменьшения скорости движения ступеней [уравнения (4.120) и (4.121)]. Значит, если предполагать, что ингибитор будет адсорбироваться на поверхности с постоянной скоростью, адсорбция в вершине будет больше для наиболее медленно движущихся ступеней, $\gamma'(t_0)$ будет меньше, а наклон больше

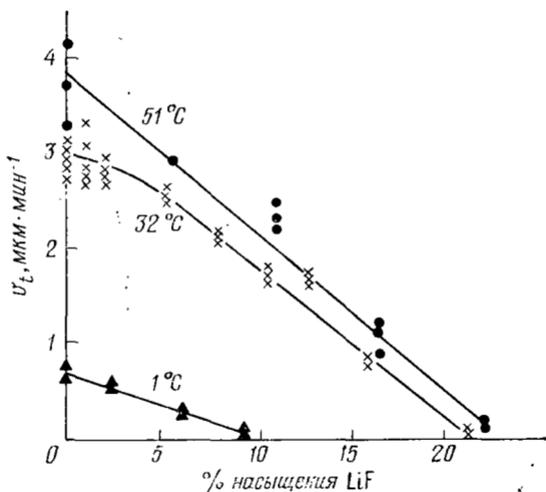


Рис. 4.38. Средняя скорость тангенциального роста ямок травления на дислокациях на грани (100) LiF как функция насыщения фторидом лития слабо подкисленной дистиллированной воды, содержащей $2,5 \cdot 10^{-6}$ ионов Fe^{3+} в форме FeF_3 [398].

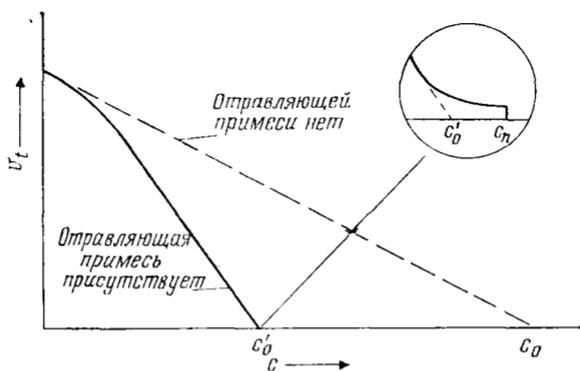


Рис. 4.39. Теоретическая зависимость между v_t и недосыщением в присутствии отравляющей примеси и без нее [398].

к нулевой скорости роста при концентрации $c_0' < c_0$ (рис. 4.39).

В связи с временной зависимостью механизма адсорбции заслуживает упоминания временная зависимость наклона дислокационных ямок травления, полученная для граней (100), (110) и (111) NaCl в органических кислотах (муравьиной, уксусной и пропионовой) и спиртах (метаноле, этаноле и пропанселе) [48], а также зависимость наклона ямки от концентрации

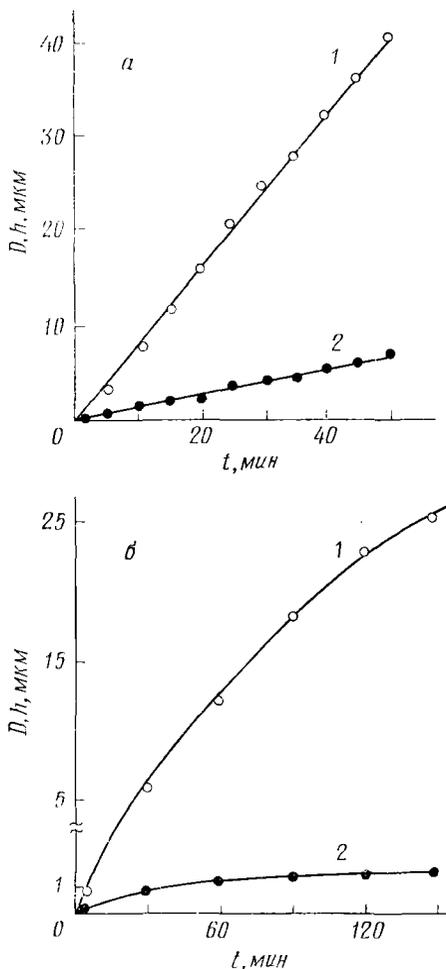


Рис. 4.40. Зависимость размера ямки D (кривая 1) и ее глубины h (кривая 2) от времени травления t , для а) CH_3COOH и б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ [48].

примеси NH_4Br при травлении грани (111) Cu [384]. На грани (100) NaCl муравьиная и уксусная кислоты приводят к образованию ямок травления, скорость уширения и углубления которых, а также их наклон остаются постоянными во времени (рис. 4.40, а). В то же время в случае пропионовой кислоты формируются ямки, для которых скорость уширения и углубления, а также наклон уменьшаются с увеличением времени обработки (рис. 4.40, б). Этот переход от постоянной величины

к уменьшению для гомологических рядов органических кислот и спиртов, обусловленный увеличением длины цепи, аналогичен по своему характеру уменьшению подвижности и полярности молекул растворителя. Вероятно, это связано с тем, что с уменьшением подвижности и полярности молекул растворителя способность к образованию растворителями сольватированных комплексов снижается. Следовательно, сольватация ионов кристалла и их диффузия в среду затруднены. Более того, тенденция к молекулярной адсорбции спиртов и органических кислот гомологического ряда возрастает с длиной цепи. Поэтому суммарный эффект этих двух факторов увеличивается вместе с длиной цепи. В результате в быстрых растворителях, где такие эффекты слабы, временная зависимость наклона ямки мала, тогда как в медленных растворителях велика.

Наклон дислокационных ямок травления, образующихся на грани (111) Si в травителе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—NH}_4\text{OH—NH}_4\text{Br}$, возрастает с концентрацией NH_4Br в растворе до тех пор, пока асимптотически не будет достигнуто стационарное значение [384]. Кроме того, с увеличением концентрации NH_4Br v_t уменьшается и ямки травления становятся круглее. Эти результаты аналогичны полученным для LiF в работе [398].

4.5. Теории топахимической адсорбции

Процесс растворения включает в себя не только объемную диффузию реагентов к поверхности и растворенного вещества в раствор, поверхностную диффузию реагирующих веществ и растворенных частиц, а также поверхностные реакции, но и их адсорбцию на поверхности. Однако топографические, термодинамические и диффузионные теории не рассматривают это явление. Теории топахимической адсорбции в приложении к травлению, являющиеся по существу модифицированной формой теории топахимической адсорбции при коррозии металлов, учитывают адсорбцию и химические реакции на поверхности как этапы, определяющие скорость травления.

4.5.1. Теория адсорбции Клебера

Согласно Гиббсу, выражение для уменьшения свободной поверхностной энергии поверхности в результате адсорбции поверхностно-активного вещества имеет вид

$$\frac{d\gamma}{dn} = \frac{\theta kT}{n_0}, \quad (4.123)$$

где θ — покрытие поверхности адсорбентом, n_0 — его концентрация (см^{-3}), а γ — свободная энергия раздела фаз.

Согласно изотерме адсорбции Ленгмюра, относительное покрытие поверхности равно [468]

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{n_0}{\Lambda + n_0}, \quad \Lambda = \frac{\theta_0 v \exp(-\lambda_{адс}/kT)}{\sqrt{kT/2\pi m}}, \quad (4.124)$$

где θ_0 — максимально возможное покрытие поверхности (см^{-2}), v — частотный множитель (10^{13} с^{-1}), $\lambda_{адс}$ — теплота адсорбции ($\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) и m — масса адсорбированных частиц. Выражение под знаком квадратного корня означает кинетическую энергию частиц. Объединяя эти два уравнения, получим

$$\Delta\gamma = kT\theta_0 \ln(1 - \theta/\theta_0) < 0. \quad (4.125)$$

В то время как о величине γ имеются ограниченные данные (см. разд. 6.4), о $\Delta\gamma$ практически ничего не известно.

Если τ — среднее время жизни адсорбированного иона или молекулы, τ_0 — среднее время жизни между двумя актами адсорбции или десорбции и n — общая скорость заполнения адсорбированными молекулами ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), то, согласно Клеберу [462], имеем

$$n = \frac{\theta}{\tau} = \frac{\theta_0}{\tau_0}. \quad (4.126)$$

Следовательно, время, требуемое для десорбции начального слоя с поверхности, равно $t = (\tau_0 - \tau)/(\theta/\theta_0)$, а скорость растворения составляет

$$v = \frac{d}{t} = d \frac{(\theta/\theta_0)}{(\tau_0 - \tau)} = \frac{d}{\tau_0} \frac{(\theta/\theta_0)}{[1 - (\theta/\theta_0)]}, \quad (4.127)$$

где d — расстояние между последовательно присоединенными частицами (межплоскостное расстояние). Подставляя значение θ/θ_0 из уравнения (4.124), получим выражение

$$v = \frac{d}{\tau_0} \frac{n_0}{\Lambda} = \frac{d n n_0}{\theta_0^2 v} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(\frac{\lambda_{адс}}{kT}\right). \quad (4.128)$$

Десорбция комплекса, образованного с поверхностью кристалла, требует активации. Поэтому, если Q — энергия активации этого акта, можно написать следующее уравнение:

$$v = \frac{d n n_0}{\theta_0^2 v} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left[\frac{-(Q - \lambda_{адс})}{kT}\right]. \quad (4.129)$$

Таким образом, скорость v линейно пропорциональна концентрации реагента n_0 . Однако, если продукт реакции плохо растворим в травящей среде, v больше не является линейной функцией n_0 . В этом случае скорость десорбции определяется скоростью удаления продукта реакции, а не скоростью поверх-

ностной реакции. Кроме того, на скорость влияют максимальное покрытие поверхности θ_0 и энергия адсорбции $\lambda_{\text{адс}}$. Оба этих параметра зависят от природы рассматриваемой поверхности. Поскольку v уменьшается с $\lambda_{\text{адс}}$, в первую очередь образуются поверхности, имеющие большую энергию адсорбции. Далее, поскольку v обратно пропорциональна θ_0 , будут формироваться грани с большими индексами. Согласно Клеберу [462], этим объясняется тот факт, что под влиянием адсорбента во время травления развиваются вицинальные грани.

Поскольку процесс адсорбции чувствителен к структуре поверхности, скорость растворения по разным направлениям различна. Именно с этим связаны различия в морфологии ямок травления и конечных форм растворения сфер, развивающихся в разных растворителях.

4.5.2. Другие модели

Уравнение Клебера (4.129) для скорости травления содержит ряд неизвестных параметров, которые нельзя определить с помощью каких-либо простых средств. Следовательно, невозможно количественно сравнить экспериментальные данные по растворению с теоретическими предсказаниями. Для объяснения данных по травлению Ge в системах $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ (см. разд. 5.8.1) Шварц [742] использовал концепции Лейдлера об изотерме диссоциации газофазной адсорбции. Конечное выражение, полученное Шварцем для скорости, также содержит несколько неизвестных параметров, действительные величины которых остаются неопределенными. Тем не менее при надлежащем подборе этих параметров удалось получить хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Рассматривая процесс растворения как ряд последовательных этапов, нам удалось получить выражение для скорости травления кристаллов MgO [703]. В основном в него входят параметры, которые могут быть определены с использованием независимых процедур, чем обеспечивается возможность количественного сравнения с экспериментальными данными (см. разд. 5.6).

Торопов и Удалов [829], пользуясь принципами химической кинетики, сформулировали выражение для скорости травления щелочных галоидов. Для растворения щелочных галоидов авторы работы [721] вывели уравнения для скорости травления, аналогичные используемым для кристаллов MgO . В то время как уравнения в работе [829] содержат параметры, которые невозможно оценить независимо, уравнения в работе [721] предполагают некоторые упрощения, ограничивающие их применимость. Тем не менее и та и другая модель позволяют пред-

Т а б л и ц а 4.4. Сравнение предсказаний и ограничений теорий травления

Теория	Предсказания	Ограничения
Геометрическо-кинетические теории	Морфология бугорков и ямок травления по относительным скоростям травления	Не дают количественного прогноза мест образования бугорков, ямок травления, а также скоростей травления
Кинематическая теория движения ступеней	Морфология бугорков и ямок травления и их профили	Не обеспечивает независимого и количественного прогноза мест бугорков и ямок травления, а также скоростей травления
Молекулярно-кинетические теории	Формы растворения, ямки травления	То же
Термодинамические теории	Формирование ямок травления на чистых дислокациях и абсолютные величины скоростей травления	Не предсказывают образования бугорков травления, равновесных форм растворения и энергии активации
Теория Вермили для диффузии на границе раздела	Макроскопическая скорость растворения оксидов и гидроксидов	Не предсказывает образования ямок травления и скоростей травления на дислокациях
Диффузионная теория Бома — Клебера	Образование ямок травления в плохо растворимых кристаллах	Не обеспечивает количественного предсказания скоростей травления
Теория «диффузии — ингибирования» Айвза — Хёрта	Качественный профиль и рост ямок травления в присутствии отравляющей примеси	То же
Теория поверхностной адсорбции Клебера	Качественное предсказание скорости травления и формы растворения	Несколько неизвестных параметров затрудняют сравнение теории с экспериментом; не позволяет предсказать профиль поверхности
Механизм Шварца для растворения Ge	Качественное объяснение экспериментальных данных по скорости травления	Имеется несколько неизвестных параметров; не позволяет предсказать профиль ямки или бугорка
Механизм Сангвала для растворения MgO	Скорости травления и энергии активации для растворения	Предполагается, что причиной повышенной реакционной способности является энергия, локализованная на дислокации; не позволяет предсказать профиль ямки или бугорка

сказать ряд свойств, соответствующих результатам экспериментальных исследований. Обе модели описаны в следующей главе (см. разд. 5.5).

4.6. Анализ современного состояния теории

Скорость растворения кристалла зависит, помимо прочего, от природы данного кристалла, кристаллографической ориентации поверхности, присутствия в кристалле дефектов, природы растворителя, используемого для травления, состава травителя, если последний состоит из двух или нескольких компонент, природы и концентрации дополнительных примесей, как в случае травителей для щелочных галоидов, температуры травителя, а также от переноса реагента к поверхности и растворенного материала в объем раствора. Эти факторы в конечном счете определяют форму растворения кристалла, профиль растворяющейся поверхности, образование ямок и бугорков, а также значения скоростей травления в местах расположения дефектов. Следовательно, идеальная теория растворения должна объяснить все эти явления. Предсказания и ограничения применимости различных описанных выше теорий, кратко сформулированные в табл. 4.4, показывают, что ни одна из них не может быть отнесена к идеальным. Каждая из теорий объясняет лишь наблюдения определенного типа. Такое положение естественно, поскольку ни одна теория не охватывает всех этапов, имеющих место в процессе растворения.

Необходимо отметить, что кинематическая и термодинамическая теория являются общими по природе и применимы к кристаллам любого типа. Теория Бома—Клебера, а также теории топохимической адсорбции разработаны для систем кристалл—раствор, в которых в процессе химических реакций образуются продукты реакций, например травление нерастворимых в воде кристаллов в кислотах и щелочах. Теория Айвза и Хёрта по существу является модифицированным вариантом теории БКФ в применении к кристаллу, растворяющемуся в одном растворе.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что универсальную теорию, способную объяснить всевозможные аспекты «простого» процесса растворения кристаллов, еще предстоит разработать.

ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ

Когда кристалл помещают в травящий раствор, на границе раздела кристалл — жидкость образуется двойной слой. Этот слой состоит из ионов, избирательно адсорбированных поверхностью. Поскольку структура различных поверхностей кристалла различна, характер адсорбции жидкости заметно изменяется от поверхности к поверхности. Следовательно, природа и толщина такого межфазного слоя, образующегося на различных гранях, различны.

Адсорбция ионов или молекул реагента приводит к образованию на поверхности кристалла адсорбированных комплексов. Эти комплексы впоследствии диссоциируют на продукты реакции. В результате после образования межфазного слоя дальнейшие реакции между кристаллом и травителем зависят от устойчивости и растворимости продуктов реакции, образующихся на поверхности кристалла. Если их растворимость низка, толщина слоя продуктов реакции растет и процесс растворения в конце концов прекращается. Такая ситуация обычно встречается при высокой концентрации кислот или в вязких растворах. Если продукты реакции хорошо растворимы, толщина слоя может временно уменьшаться, а процесс растворения идти быстрее. Однако в таких ситуациях важную роль играют диффузия вступающих в реакцию и прореагировавших частиц к поверхности и от нее, а также реакции, которые идут на поверхности.

Процессы массопереноса были обсуждены в гл. 3. В настоящей главе рассматривается химический аспект явления травления.

5.1. Каталитические реакции

Многие химические реакции, будучи термодинамически возможными, идут медленно. Отсутствие спонтанной реакции обусловлено очень низкой скоростью реакции, которая определяется существованием и природой активационных барьеров.

Химическая реакция рассматривается как переход некоторой системы от начальной энергии E_7 к конечной энергии E_p ,

сопровождается теплотой реакции ΔH^0 . Переход от E_r к E_p возможен при затрате энергии ΔE^* , тогда как обратный переход возможен при затрате энергии $(\Delta E^* + \Delta H^0)$. Когда реакция протекает в прямом направлении, количество освобожденной энергии задается как

$$-\Delta E^* + (\Delta E^* + \Delta H^0) = E_p - E_r,$$

т. е.

$$-\Delta H^0 = E_r - E_p. \quad (5.1)$$

Величина $-\Delta H^0$ есть теплота реакции, а знак минус указывает, что данная реакция термодинамически выгодна. Уравнение (5.1) показывает, возможна ли реакция термодинамически; высота барьера активации ΔE^* определяет абсолютную величину скорости реакции. Чем меньше высота барьера, тем выше скорость реакции.

Любая химическая реакция развивается через активированные комплексы, состав, структура и свойства которых определяют скорость реакции, ее направление и т. д. В приведенной выше реакции с энергией активации ΔE^* состав активированных комплексов включает в себя элементы реагирующих веществ. В каталитических реакциях активированные комплексы содержат посторонние вещества (катализаторы), которые стехиометрически не принимают участия в реакции, а регенерируются, сохраняя свой химический состав. Роль катализатора состоит в понижении величины ΔE^* до $\Delta E^*_{\text{кат}}$.

Если катализатор находится в той же фазе, что и реагирующие элементы, то процесс называют *гомогенным катализом*; если катализатор находится в другой фазе, то *катализ гетерогенный*. В случае процесса гетерогенного катализа катализатор обычно присутствует в твердой фазе, а реагенты — в жидкой или газовой фазе. Твердый катализатор имеет химическое сродство к реагентам, и поэтому на поверхности легко образуются комплексы.

5.2. Этапы растворения

Растворение кристалла в растворе есть гетерогенный каталитический процесс. Поэтому процесс растворения должен включать в себя следующие последовательные этапы.

1. Появление реагирующих ионов или молекул на поверхности в результате их диффузии из раствора.
2. Захват и миграция ионов или молекул по поверхности.
3. Образование поверхностного комплекса.
4. Дальнейшая адсорбция комплекса поверхностью.
5. Образование на поверхности активированного комплекса.
6. Адсорбция активированного комплекса.

7. Диссоциация активированного комплекса на продукты реакции.

8. Адсорбция продуктов реакции поверхностью.

9. Десорбция конечных продуктов реакции.

10. Диффузия десорбированных продуктов в травитель.

Любой из этих этапов может сдерживать процесс травления. Этапы 1 и 10 переноса реагирующих веществ и продуктов реакции определяются диффузионной кинетикой, тогда как все другие этапы ограничиваются скоростью реакции между кристаллом и травителем, миграцией реагирующих и прореагировавших веществ по поверхности, а также поверхностными реакциями, включая адсорбцию. Некоторые из этапов растворения могут быть важны в определенных системах, тогда как другие могут не играть никакой роли в процессе травления. Например, этапы 8 и 9 имеют лишь второстепенное значение при травлении щелочных галоидов в воде, чистых спиртах и спиртах, содержащих дополнительные примеси. Однако эти же этапы в значительной степени определяют травление металлов и полупроводников (см. разд. 9.4), где добавленные реагенты удаляют продукты реакции, приставшие к поверхности кристалла.

5.3. Типы реакций при растворении

Имеется несколько типов реакций на поверхности кристалла во время его растворения. Для изучения таких реакций часто рассматривался процесс отрыва ионов или атомов от поверхности кристалла. Процесс имеет место только тогда, когда при этом освобождается энергия. Процесс может быть чисто физическим, а может протекать с образованием продуктов реакции как результата взаимодействия между кристаллом и травителем. Соответственно после травления в травителе могут существовать ионы (или молекулы, или атомы) кристалла либо продуктов реакции. Из уже использованного травителя можно регенерировать либо кристалл с тем же самым начальным химическим составом, либо продукт реакции.

При растворении органических соединений, например терфенила [химическая формула $C_6H_5(C_6H_4)_2C_6H_5$], в органических растворителях, таких как спирты, бензол и т. д., молекулы кристалла переходят в раствор. В то же время при растворении щелочных галоидов в воде или спиртах в раствор переходят ионы данного твердого тела. В первом случае разрывается слабая молекулярная связь, существующая между молекулами кристалла, тогда как в последнем нарушается гораздо более сильная электростатическая связь между ионами. Однако в

обоих этих случаях исходное химическое соединение можно регенерировать из растворителя.

Растворение нерастворимых в воде материалов, металлов и полупроводников сопровождается образованием некоторых продуктов реакции, из которых исходные материалы не могут быть получены простыми физическими методами, например испарением растворителя. При растворении водонерастворимых солей (таких, как MgO , CaF_2 , PbS и т. д.) в соответствующих растворителях (например, кислотах) имеет место простая реакция замещения радикалов, а при растворении металлов и полупроводников происходят окисление и восстановление вещества. Хотя реакции, протекающие при растворении металлов и полупроводников, кажутся аналогичными, в действительности это не так. Механизм, по которому осуществляется перенос заряда в двух случаях, совершенно различен (см. разд. 5.7 и 5.8).

Травление щелочных галогенидов и других водорастворимых ионных солей в водных или органических растворителях, а также органических соединений в органических растворителях относится к категории растворения и сольватационного травления (травления с растворением или сольватацией). Если пренебречь образованием оболочек сольватации вокруг ионов или молекул, этот процесс просто означает их переход из твердого состояния в растворитель. Поскольку сольватация сопровождается снижением энтальпии, можно считать, что травление этого типа имеет химическую природу. Кроме того, большое число травителей для водорастворимых кристаллов часто содержит в растворителе примесь, входящую в определенного рода химические реакции на поверхности кристалла (гл. 9). Травление водорастворимых ионных кристаллов, металлов и полупроводников, несомненно, имеет химическую природу. Поэтому травление химическими реагентами часто называют химическим травлением.

5.4. Образование оксидных слоев

Растворение металлов или полупроводников носит характер коррозии металлов, которая включает в себя образование поверхностного слоя фазы оксида или сульфида. Для того чтобы понять возможность образования оксида на поверхности металла, используем понятие изменения свободной энергии, представляемое уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (5.2)$$

Здесь ΔH означает изменение энтальпии, а ΔS — изменение энтропии для данной реакции. Взаимодействие многих «чистых» металлов с кислородом, особенно при повышенных темпе-

ратурах, приводит к выделению свободной энергии, и, следовательно, при этом возможен процесс окисления. Изменение свободной энергии для оксидов металлов ΔG показывает, что термодинамически окисление невозможно в случае благородных металлов Au и Ag.

Рост оксидных слоев на поверхности металла подчиняется следующим кинетическим законам:

$$m = k_1 t \quad \text{линейный закон,} \quad (5.3)$$

$$m = (k_2 + k_3 t)^{1/2} \quad \text{параболический закон,} \quad (5.4)$$

$$m = (k_4 + k_5 t)^{1/3} \quad \text{кубический закон,} \quad (5.5)$$

$$m = k_6 \ln(k_7 + k_8 t) \quad \text{логарифмический закон,} \quad (5.6)$$

где m — масса оксида, образовавшегося через время t , а k_n — постоянная. Далее, имеется предельный закон, согласно которому масса пленки оксида через некоторое время достигает постоянного значения.

В атмосферном воздухе окисление K, Na, Rb, Ca, Ce и Mg следует линейному закону, окисление Cu, Fe и Ni — параболическому, а Al, Cr и Zn — логарифмическому, однако изменение времени, температуры и атмосферы окисления приводит к изменению механизма окисления.

Во время образования оксидного слоя металл и реагент отделяются этим слоем друг от друга. Продолжение роста оксида есть результат миграции реагента через этот поверхностный слой. Если образовавшийся на поверхности слой оксида пористый, окисление продолжается до тех пор, пока не окислится весь металл. Если слой оксида сплошной, плотно прилегает к поверхности и не содержит пор, он предохраняет металл от дальнейшего окисления. Как правило, сплошные пленки на металлах очень тонкие, а пористые — толстые. Структура слоя оксида зависит от структуры металла, а его ориентация определяется экспериментальными условиями, такими, как температура и наличие кислорода. Когда окисление идет в несколько этапов, состав и свойства результирующей оксидной пленки также определяются экспериментальными условиями.

Окисление металлов и полупроводников не ограничивается воздействием атмосферного воздуха или повышенных температур. Окисление также идет во время химического травления, а также при последующей отмывке. Образовавшийся в результате оксид не обязательно является стехиометричным или гомогенным, причем возможны как пористые, так и сплошные пленки. Скорость окисления на поверхности зависит от природы и концентрации окисляющего реагента, а также от природы оксида. Рост оксидных пленок при травлении подчиняется законам окисления, которые описаны выше.

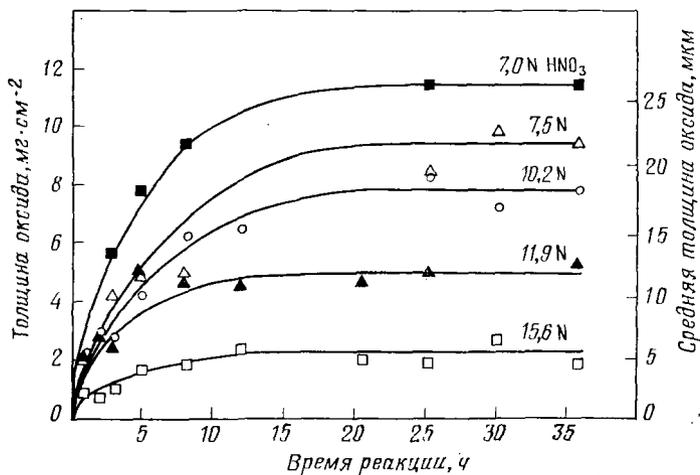


Рис. 5.1. Временная зависимость толщины оксида на грани (100) Ge при разной концентрации HNO_3 [853].

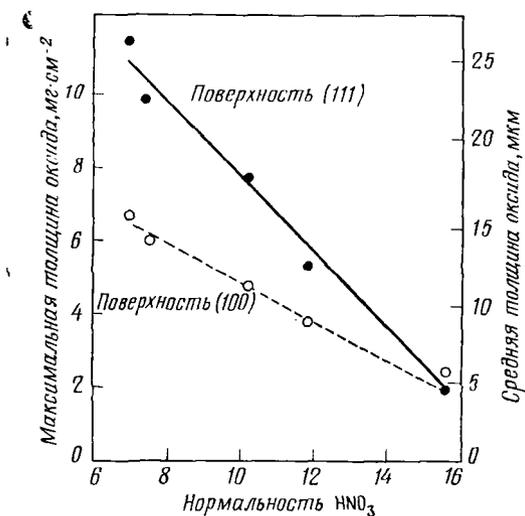


Рис. 5.2. Максимальная толщина оксида на гранях (100) и (111) Ge как функция концентрации HNO_3 [853].

Исследования окисления поверхности (100) Ge в HNO_3 при $27,5^\circ\text{C}$ показали [853], что скорость роста слоя подчиняется предельному закону. Далее, замечено, что толщина слоя уменьшается с ростом концентрации кислоты (рис. 5.1) и зависит от ориентации (рис. 5.2).

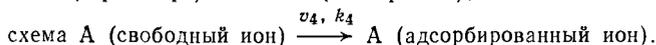
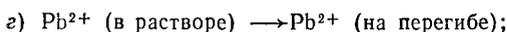
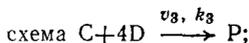
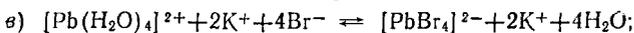
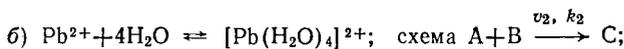
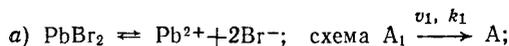
Известен ряд работ общего характера по этой проблеме [483, 827, 254, 255]. Краткое описание образования оксидных пленок на полупроводниках можно также найти в статьях [657, 843, 392] и в обзоре [271]; окислению металлов посвящены статьи [343, 315].

Образование поверхностных оксидных пленок может менять весь процесс растворения. Плотно прилегающие и сплошные поверхностные пленки замедляют растворение, однако химическое воздействие может быть локализовано на участках, более доступных для травящего раствора вследствие развития на них трещин и отверстий. Если оксидная пленка, образовавшаяся на поверхности металла, не прилегает плотно и является пористой, травление не задерживается, однако химическое воздействие может быть также локализовано в некоторых областях. Рыхлые и неплотно прилегающие пленки, образовавшиеся в окисляющих травителях, не всегда оказывают сколько-нибудь заметное влияние на процесс травления. Пассивирование может быть предотвращено присутствием в растворе компонента, обычно называемого комплексообразующим, который преобразует оксид в растворимое соединение. Для полупроводников часто используется плавиковая кислота, хотя подобным же образом действуют и органические кислоты, такие, как щавелевая и винная. Известны и другие эффективные комплексообразующие агенты, например многоатомные спирты.

5.5. Растворение водорастворимых кристаллов [829, 721]

К этой категории кристаллов относят щелочные галоиды, травители для которых обычно содержат примесь соли в соответствующем растворителе. Торопов и Удалов [829] исследовали зависимость нормальной и тангенциальной скоростей травления на местах дислокаций в кристаллах КВг от температуры травителя и концентрации PbVg_2 в 98,6%-ном изопропиловом спирте. Попытка авторов количественно проанализировать экспериментальные данные на базе теории Кабреры не дала положительных результатов. Поэтому они рассмотрели процесс растворения с точки зрения кинетики химических реакций. По мнению авторов, рост ямки за счет растворения в окрестности дислокации предполагает образование перегибов мономолекулярной высоты на дислокационных ступенях и движение этих перегибов в сторону от места дислокации. Процесс зарождения перегиба определяется разностью в химических потенциалах травителя и кристалла, тогда как его движение контролируется присутствием гидратированных комплексов, т. е. $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ или $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Механизм травления кристалла КВг в травителе реализуется следующим образом:



Схемы реакций а—г соответствуют кинетическим уравнениям

$$v_2 = k_2 [A]^{n_2}, \quad v_3 = k_3 [C]^{n_3}, \quad v_4 = k_4 [A]^{n_4},$$

где v означает скорость соответствующей реакции, k — постоянная реакции, n — порядок реакции. Из этих кинетических уравнений авторы вывели уравнение

$$v = K (c^{b_{\text{прим}}} - c^{n_{\text{прим}}}) T^{1/2} \exp T \left(\frac{d \ln v}{dT} \right), \quad (5.7)$$

где K — постоянная, включающая в себя постоянные начального уравнения, b и n соответственно — порядок реакций обмена комплекса и ингибитора с перегибом.

Экспериментально наблюдаемые нормальная и тангенциальная скорости ($\text{мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$) были выражены в виде

$$v_n = 2,43 \cdot 10^{-9} (0,57 c^{0,298}_{\text{прим}} - 0,267 c^{0,424}_{\text{прим}}) T^{1/2} e^{0,05T},$$

$$v_{t[100]} = 2,14 \cdot 10^{-8} (0,57 c^{0,298}_{\text{прим}} - 0,267 c^{0,424}_{\text{прим}}) T^{1/2} e^{0,05T}. \quad (5.8)$$

Уравнение (5.7) показывает, что скорость травления есть функция концентрации групп комплексов и температуры травления. Будет ли скорость возрастать или падать с увеличением концентрации комплексов, определяется абсолютными величинами постоянных b и n . Эти постоянные получают из экспериментальных данных [см. уравнение (5.8)].

Для того чтобы объяснить травление щелочных галоидов, можно воспользоваться подходом [721], аналогичным принятому для объяснения травления MgO в кислотах [703]. Для простоты предположим, что кристалл не растворяется и растворитель ведет себя как идеальный газ. Число частиц, участвующих в реакции на поверхности, есть n , их масса m . Если ϕ — коэффициент адсорбции, Z — число свободных связей на поверхности, а E_1 — энергия, требуемая для адсорбции этих частиц на

поверхности, то число адсорбированных частиц составит

$$n_1 = \frac{\phi n}{Z} \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right). \quad (5.9)$$

В том случае, когда E_2 является энергией, требуемой для образования комплекса, число активированных единиц комплекса равно

$$n_2 = n_1 \exp \left(-\frac{E_2}{kT} \right) = \frac{\phi n}{Z} \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E_1+E_2)}{kT} \right]. \quad (5.10)$$

Если n_x — плотность ионов галоида на поверхности, то вероятность образования единиц комплекса есть

$$n_3 = \frac{n_2}{n_x} = \frac{\phi n}{Zn_x} \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E_1+E_2)}{kT} \right]. \quad (5.11)$$

Пусть δ_b — ширина потенциального барьера, который должен преодолеть активированный комплекс, прежде чем диссоциировать с частотой [494]

$$v = \frac{1}{\delta_b} \left(\frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2}$$

на продукты реакции. Тогда число активированных единиц комплекса, которые могут диссоциировать, равно

$$n_4 = n_3 v = \frac{\phi n}{Zn_x \delta_b} \left(\frac{3kT}{m} \frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E_1+E_2)}{kT} \right], \quad (5.12)$$

где $\mu = mm_1/(m+m_1)$ при m_1 , равном массе иона галоида.

Если E_3 — энергия, освобожденная молекулой активированного комплекса для достижения устойчивости, то число стабильных комплексов составит

$$n_5 = n_4 \exp \left(\frac{E_3}{kT} \right) = \frac{\phi n}{Zn_x \delta_b} \left(\frac{3kT}{m} \frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E_1+E_2-E_3)}{kT} \right]. \quad (5.13)$$

Если h — высота ступени растворения, то скорость растворения поверхности, обусловленная действием ингибитора, равна

$$v_{\text{инг}} = hn_5 = A_{\text{инг}} \exp(-E_{\text{инг}}/kT) \quad (5.14)$$

при

$$A_{\text{инг}} = \frac{0,7 \phi h N_{\text{АСприм}} kT}{Zn_x \delta_b} \frac{(m+m_1)^{1/2}}{mm_1^{1/2}}$$

и

$$E_{\text{инг}} = E_1 + E_2 - E_3.$$

Уравнение (5.14) отображает вклад ингибитора в общую скорость травления

$$v = v_{\text{инг}} + v_{\text{сольв}}, \quad (5.15)$$

где $v_{\text{сольв}}$ — скорость травления, обусловленная сольватацией кристалла растворителем, задаваемая уравнением

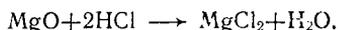
$$v_{\text{сольв}} = A_{\text{раств}} \exp(-E_{\text{раств}}/kT). \quad (5.16)$$

Здесь $A_{\text{раств}}$ и $E_{\text{раств}}$ есть предэкспоненциальный множитель и энергия активации. Подобное выражение можно также вывести и для скоростей селективного травления.

Заметим, что скорость растворения определяется ориентацией поверхности, ее адсорбцией и концентрацией ингибирующих частиц; однако величина энергии активации не зависит от ориентации поверхности и концентрации ингибитора. Очевидно, скорость травления увеличивается с концентрацией ингибирующих частиц, что наблюдалось в случае растворения кристаллов CsI [723, 725]. Как и в случае водонерастворимых кристаллов поверхностная адсорбция ингибитора зависит от ориентации поверхности кристалла, а также от энергетики взаимодействия ингибитор — поверхность. Таким образом, в случае растворения, определяемого скоростью реакции, поверхностная реакция будет ограничена адсорбцией поверхности и образованием устойчивых комплексов.

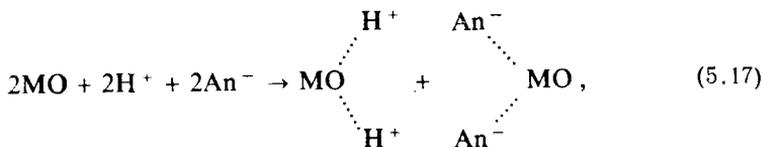
5.6. Растворение водонерастворимых ионных кристаллов

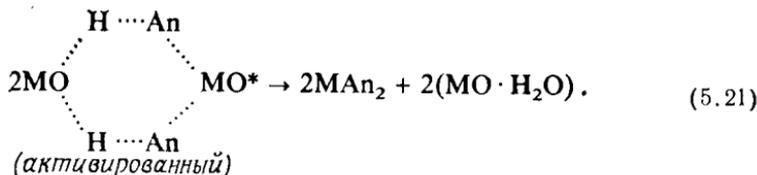
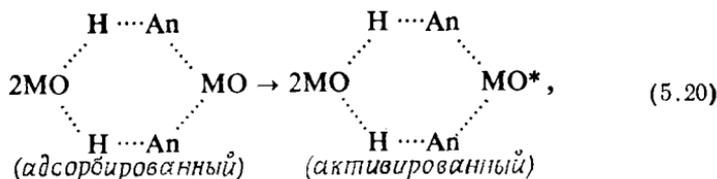
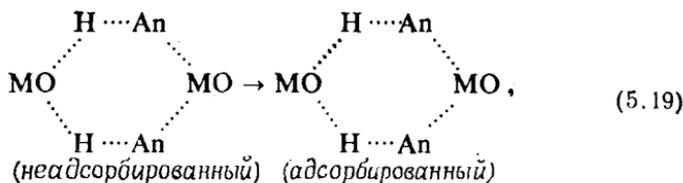
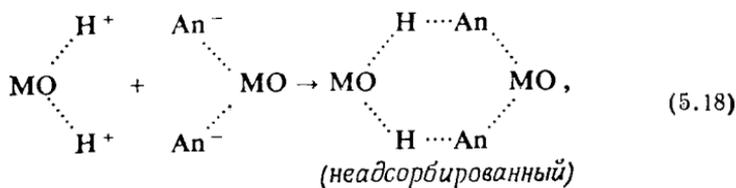
Травящими растворами для водонерастворимых ионных кристаллов являются обычно кислоты и щелочи. Травление имеет место, когда изменение свободной энергии [уравнение (5.2)] для реакции, например



имеет отрицательную величину.

Теоретическое представление растворения кристаллов оксида магния в кислотах содержится в работе [703], где рассматриваются различные этапы растворения, описанные в разд. 5.2. Предполагалось, что все кислоты диссоциируют на ионы и скорость ионов в разбавленном и концентрированном растворах изменяется с температурой, как в идеальных газах. Последовательность процесса травления задается в виде





Здесь M^{2+} обозначает ион двухвалентного металла, а An^- — кислотный анион.

Если m_H и m_{An} — масса ионов H^+ и An^- , то число ионов H^+ и An^- , сталкивающихся с поверхностью (на квадратный сантиметр в секунду), равно соответственно

$$n_1 = n_H \left(\frac{3kT}{m_H} \right)^{1/2}, \quad n_2 = n_{An} \left(\frac{3kT}{m_{An}} \right)^{1/2}. \quad (5.22)$$

Предположим, что n_3 — число захваченных пар ионов H^+ на поверхности, а E_1 — энергия, требуемая для захвата и миграции пары ионов H^+ , тогда изменение свободной энергии Гельмгольца задается выражением

$$F = E - TS = n_3 E_1 - kT \ln \left[\frac{n_1!}{(n_1 - n_3)! n_3!} \right]^2. \quad (5.23)$$

Воспользовавшись формулой Стирлинга $\ln x! = x \ln x - x$, логарифмический член можно переписать в виде

$$\ln \left[\frac{n_1!}{(n_1 - n_3)! n_3!} \right] \approx n_1 \ln n_1 - (n_1 - n_3) \ln (n_1 - n_3) - n_3 \ln n_3.$$

При достижении равновесия свободная энергия Гельмгольца постоянна. Следовательно,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial n_3}\right) &= 0 = E_1 - 2kT[\ln(n_1 - n_3) - \ln n_3] = \\ &= E_1 - 2kT \ln[(n_1 - n_3)/n_3]. \end{aligned}$$

Приняв $n_1 \gg n_3$, данное уравнение можно переписать в виде

$$n_3 = n_1 \exp\left(\frac{-E_1}{2kT}\right). \quad (5.24)$$

Если ϕ_1 — функция, учитывающая адсорбцию пары ионов H^+ на поверхности, Z — число свободных пар связей на поверхности, тогда число n_3 адсорбированных пар ионов H^+ на поверхности можно записать как

$$n_3 = \frac{\phi_1}{Z} n_1 \exp\left(\frac{-E_1}{2kT}\right) = \frac{\phi_1 n_H}{Z} \left(\frac{3kT}{m_H}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-E_1}{2kT}\right). \quad (5.25)$$

Аналогично, если ϕ_2 — другая функция адсорбции, а E_2 — энергия, требуемая для захвата и миграции пары ионов $Ап^-$, то число захваченных пар ионов $Ап^-$ составит

$$n_4 = \frac{\phi_2 n_{Ап}}{Z} \left(\frac{3kT}{m_{Ап}}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-E_2}{2kT}\right). \quad (5.26)$$

Пусть E_3 — энергия, требуемая для образования комплекса по уравнению (5.18), тогда число n_5 молекул комплекса равно

$$\begin{aligned} n_5 &= n_3^{1/2} n_4^{1/2} \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right) = \\ &= \frac{(3\phi_1\phi_2 n_1 n_{Ап} kT)^{1/2}}{Z m_H^{1/4} m_{Ап}^{1/4}} \exp\left[-\frac{\frac{1}{4}(E_1 + E_2) + E_3}{kT}\right]. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Если E_4 — энергия адсорбции молекулы комплекса на поверхности, то число n_6 адсорбированных молекул на поверхности, согласно уравнению (5.19), есть

$$n_6 = n_5 \exp\left(\frac{-E_4}{kT}\right). \quad (5.28)$$

При плотности двухвалентных катионов и анионов на поверхности, равной n_M , вероятность образования молекул адсорбированных комплексов на поверхности составит

$$n_7 = \frac{n_6}{n_M} = \frac{(3\phi_1\phi_2 n_H m_{Ап} kT)^{1/2}}{Z n_M m_H^{1/4} m_{Ап}^{1/4}} \exp\left[-\frac{\frac{1}{4}(E_1 + E_2) + \frac{1}{2}E_3 + E_4}{kT}\right]. \quad (5.29)$$

В том случае, когда E_5 — энергия, требуемая для образования активированных комплексов, составленных из двух адсорбированных молекул комплекса по уравнению (5.19), вероятность образования активированных комплексов на поверхности равна

$$n_8 = n_7 \exp\left(\frac{-E_5}{2kT}\right) = \frac{(3\phi_1\phi_2n_{\text{H}}n_{\text{An}}kT)^{1/2}}{Z_{\text{M}}m_{\text{H}}^{1/4}m_{\text{An}}^{1/4}} \exp\left[-\frac{\frac{1}{4}(E_1+E_2) + \frac{1}{2}E_3+E_4 + \frac{1}{2}E_5}{kT}\right]. \quad (5.30)$$

Если δ_b — ширина потенциального барьера, через который проходит активированный комплекс до диссоциации на продукты реакции с частотой [494]

$$\nu = \frac{1}{\delta_b} \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2},$$

то число активированных молекул комплекса, которые могут диссоциировать, равно

$$n_9 = n_8\nu = \frac{n_8}{\delta_b} \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2}.$$

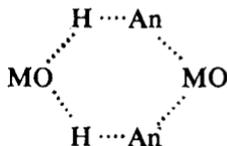
В том случае, когда E_6 является энергией, освобождаемой молекулой комплекса, диссоциирующей на продукты реакции, вероятность образования пары молекул MAn_2 составляет

$$n_{10} = n_9 \exp\left(\frac{E_6}{kT}\right) = \frac{n_8}{\delta_b} \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{E_6}{kT}\right). \quad (5.31)$$

В приведенном выше уравнении μ — редуцированная масса активированного комплекса, определяемая как

$$\mu = m_1/2, \quad (5.32)$$

где m_1 — масса комплекса



из которого составлен этот активированный комплекс.

Если h — высота ступени растворения, скорость растворения поверхности можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} v &= \frac{hn_8}{\delta_b} \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{E_6}{kT}\right) = \frac{h(3\phi_1\phi_2n_{\text{H}}n_{\text{An}}kT)^{1/2}}{Z\delta_b m_{\text{M}}m_{\text{H}}^{1/4}m_{\text{An}}^{1/4}} \times \\ &\times \exp\left\{-\left[\frac{1}{4}(E_1+E_2) + \frac{1}{2}E_3+E_4 + \frac{1}{2}(E_5-E_6)\right]/kT\right\}. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Положив $\phi_1\phi_2 = \phi^2$, $n_H = n_{\Lambda n} = N_{\Lambda c}$ (N_{Λ} — число Авогадро, c — молярная концентрация кислоты), а $m_{\Lambda n}/m_H = r_m$, приведенное выше уравнение можно переписать в виде

$$v = \frac{h\phi N_{\Lambda c}}{Z\delta_b n_M r_m^{1/4}} \left(\frac{3kT}{m_H} \frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \times \\ \times \exp \left\{ - \left[\frac{1}{4} (E_1 + E_2) + \frac{1}{2} E_3 + E_4 + \frac{1}{2} (E_5 - E_6) \right] / kT \right\}. \quad (5.34)$$

Если ΔE_s — теплота адсорбции активированного комплекса на совершенной поверхности, то скорость диссоциации равна

$$v_s = v \exp(\Delta E_s/kT) = \frac{h\phi N_{\Lambda c}}{Z\delta_b n_M r_m^{1/4}} \left(\frac{3kT}{m_H} \frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \times \\ \times \exp\left(\frac{\Delta E_s}{kT}\right) \exp \left\{ - \left[\frac{1}{4} (E_1 + E_2) + \frac{1}{2} E_3 + E_4 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} (E_5 - E_6) \right] / kT \right\}. \quad (5.35)$$

В случае MgO, если предполагать, что ионы негидратированы, величины $\mu^{1/2}$ и $r_m^{1/4}$ лежат в пределах 8—15 и 2,4—6,6 соответственно. Однако для гидратированных частиц $\mu^{1/2}$ и $r_m^{1/4}$ фактически постоянны и равны 16 и 1 соответственно [716]. Полагая $N_{\Lambda} = 6 \cdot 10^{23}$, $\Delta E_s = 16,7$ кДж·моль⁻¹ (теплота адсорбции комплекса) [704], $\delta_b \approx 10^{-9}$ см, $\mu^{1/2} = 16$, $r_m^{1/4} = 1$, $h = fa = f \cdot 4,2 \cdot 10^{-8}$ см, $n_M = r_f n_{M(100)} = r_f \cdot 1,1322 \cdot 10^{15}$ см⁻², получим

$$v_s = A_s \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right), \quad (5.36)$$

где

$$A_s (\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}) = 6,86 \cdot 10^5 \frac{f\phi\alpha c}{Zr_f} \quad (5.37)$$

и

$$E_s = \frac{1}{4} (E_1 + E_2) + \frac{1}{2} E_3 + E_4 + \frac{1}{2} (E_5 - E_6).$$

Здесь r_f есть отношение плотности ионов Mg²⁺ на поверхности к их плотности на грани (100), f — отношение глубины ямки на рассматриваемой грани к глубине ямки на грани (100).

Так как $E_5 - E_6 = \Delta H^0$ — теплота образования продуктов реакции (т. е. теплота реакции), E_s можно записать в виде

$$E_s = \frac{1}{4} (E_1 + E_2) + \frac{1}{2} E_3 + E_4 + \frac{1}{2} \Delta H^0. \quad (5.38)$$

При растворении в местах выхода дислокаций скорость растворения задается выражением

$$v_d = A_d \exp(-E_d/kT), \quad (5.39)$$

где

$$A_d = A_s \exp(\Delta H_d^0/kT) = 3,75 \cdot 10^7 \frac{f \phi \alpha c}{Z r_f}. \quad (5.40)$$

Здесь величина теплоты десорбции ΔH_d^0 комплекса в месте выхода дислокации взята равной теплоте адсорбции комплекса ($16,7$ кДж·моль⁻¹), и

$$E_d = \frac{1}{4}(E_1' + E_2') + \frac{1}{2}E_3' + E_4' + \frac{1}{2}\Delta H^0. \quad (5.41)$$

Энергии, относящиеся к местам выхода дислокаций, обозначены штрихом в верхнем индексе.

С помощью уравнений (5.36) и (5.39) можно объяснить значительную часть характеристик растворения кристаллов MgO. Был сделан вывод о том, что концентрация адсорбированных узлов составляет $< 0,1\%$, т. е. адсорбция меньше, чем толщина мономолекулярного слоя, и ее можно описать изотермой Фрэйндлиха.

Для объяснения анизотропии растворения кварца была развита теория процесса растворения, учитывающая химические реакции [769]. Несмотря на то что эта теория объясняет некоторые особенности травления кварца, она не дает оценки энергии активации растворения и не учитывает процессы адсорбции, имеющиеся на поверхности кристалла при растворении. Теория, развитая для травления MgO, может быть легко распространена на другие водонерастворимые кристаллы, составленные из двухвалентных радикалов или ионов. Предполагая, что пара ионов F⁻ ведет себя подобно иону O²⁻, указанную теорию можно применять к соединениям, подобным CaF₂. Однако, для того чтобы объяснить растворение кристаллов, составленных из одно- или трехвалентных радикалов или ионов, в уравнения необходимо внести соответствующие изменения.

Некоторые водонерастворимые ионные кристаллы, такие как халькогениды свинца, трудно травить селективно только в кислотах из-за образования нерастворимого слоя продуктов реакции между кристаллом и реагентом, например кислотой. Травители для таких кристаллов состоят из двух реагентов, как и в случае других полупроводников. Один из реагентов взаимодействует с кристаллом, а другой удаляет нерастворимый поверхностный слой за счет образования соединения или комплекса, растворимого в данном травителе. Механизм травления

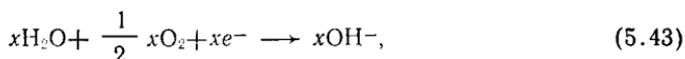
этих полупроводниковых кристаллов подобен механизму в случае других водонерастворимых ионных кристаллов и не предполагает участия дырок или электронов.

5.7. Растворение металлов [271]

Процесс растворения, сопровождающийся окислением твердых тел электролитами, является электрохимическим по природе. Для электрохимического растворения металлов необходимо, чтобы на растворяющейся поверхности существовали анодная и катодная области, приводящие к анодным и катодным процессам. Анодный процесс характеризуется переносом гидратированных или комплексных ионов металла в раствор, в результате чего эквивалентное количество электронов остается в металле. В катодном процессе избыточные электроны в металле взаимодействуют с атомами, ионами или молекулами раствора, которые на катоде соответственно восстанавливаются. Таким образом, согласно электрохимии, все металлы отдают электроны и переходят в ионизованное состояние:



в результате чего сам металл заряжается положительно и действует как анод (процесс окисления). Здесь x есть небольшое число, а e^- — заряд электрона. Травление поверхности металла будет происходить только в том случае, если ионы металла либо удаляются в раствор, либо нейтрализуются (в зависимости от химической природы растворителя). На катоде идет следующая реакция:



которая приводит к образованию отрицательно заряженных ионов (восстановлению).

В растворе имеет место следующая реакция:



Если продукт реакции растворим, атом удаляется, если не растворим или плохо растворим — требуется комплексообразующий реагент для удаления продукта за счет другой реакции. В результате притяжения ионов металла, существующих в растворе, к отрицательно заряженному металлу на границе раздела металл — раствор образуется двойной электрический слой. Поэтому на границе металл — раствор создается определенная разность потенциалов. Для того чтобы понять активность некоторого металла, полезно рассмотреть его потенциал по отношению к потенциалу нормального водородного электрода. Раз-

Таблица 5.1. Стандартные потенциалы элементов при 25 °С
(e — заряд электрона)

Реакция	E_0 , В	Реакция	E_0 , В
Li \rightarrow Li $+e$	-3,045	Ga \rightarrow Ga $^{3+}+3e$	-0,53
K \rightarrow K $+e$	-2,925	P+2H $_2$ O \rightarrow H $_3$ PO $_2$ +H $+e$	-0,51
Rb \rightarrow Rb $+e$	-2,925	S \rightarrow S $^{2-}-2e$	-0,508
Ra \rightarrow Ra $^{2+}+2e$	-2,92	Fe \rightarrow Fe $^{2+}+2e$	-0,44
Ba \rightarrow Ba $^{2+}+2e$	-2,90	Eu \rightarrow Eu $^{3+}+3e$	-0,43
Sr \rightarrow Sr $^{2+}+2e$	-2,89	Cd \rightarrow Cd $^{2+}+2e$	-0,403
Ca \rightarrow Ca $^{2+}+2e$	-2,89	O $_2$ \rightarrow 2OH $-H_2$	-0,401
Na \rightarrow Na $+e$	-2,714	In \rightarrow In $^{3+}+3e$	-0,342
La \rightarrow La $^{3+}+3e$	-2,52	Tl \rightarrow Tl $+e$	-0,336
Ce \rightarrow Ce $^{3+}+3e$	-2,48	Co \rightarrow Co $^{2+}+2e$	-0,277
Nd \rightarrow Nd $^{3+}+3e$	-2,44	Ni \rightarrow Ni $^{2+}+2e$	-0,250
Sm \rightarrow Sm $^{3+}+3e$	-2,41	Mo \rightarrow Mo $^{3+}+3e$	-0,2
Gd \rightarrow Gd $^{3+}+3e$	-2,40	Sn \rightarrow Sn $^{2+}+2e$	-0,136
Mg \rightarrow Mg $^{2+}+2e$	-2,37	Pb \rightarrow Pb $^{2+}+2e$	-0,126
Y \rightarrow Y $^{3+}+3e$	-2,37	D $_2$ \rightarrow 2D $+2e$	-0,003
Lu \rightarrow Lu $^{3+}+3e$	-2,25	H $_2$ \rightarrow 2H $+2e$	0,00
Se \rightarrow Se $^{3+}+3e$	-2,08	Sb+H $_2$ O \rightarrow SbO $+2H+3e$	0,212
Pu \rightarrow Pu $^{3+}+3e$	-2,07	As+H $_2$ O \rightarrow AsO $+2H+3e$	0,254
Th \rightarrow Th $^{4+}+4e$	-1,90	Bi \rightarrow Bi $^{3+}+3e$	0,277
Np \rightarrow Np $^{3+}+3e$	-1,86	Cu \rightarrow Cu $^{2+}+2e$	0,337
Be \rightarrow Be $^{2+}+2e$	-1,85	Cu \rightarrow Cu $+e$	0,521
Hf \rightarrow Hf $^{4+}+4e$	-1,70	I $_2$ (тв) \rightarrow 2I $+2e$	0,536
Al \rightarrow Al $^{3+}+3e$	-1,66	Hg \rightarrow Hg $^{2+}+2e$	0,789
Zr \rightarrow Zr $^{4+}+4e$	-1,63	Ag \rightarrow Ag $+e$	0,799
Mn \rightarrow Mn $^{2+}+2e$	-1,18	Rh \rightarrow Rh $^{3+}+3e$	0,8
Nb \rightarrow Nb $^{3+}+3e$	-1,1	Pd \rightarrow Pd $^{2+}+2e$	0,987
Te \rightarrow Te $^{2+}+2e$	-0,92	Br $_2$ (жидк) \rightarrow 2Br $+2e$	1,065
Te \rightarrow Te $^{2-}-2e$	-0,91	Pt \rightarrow Pt $^{2+}+2e$	1,2
Se \rightarrow Se $^{2-}-2e$	-0,78	Cl $_2$ (газ) \rightarrow 2Cl $+2e$	1,359
Zn \rightarrow Zn $^{2+}+2e$	-0,763	Au \rightarrow Au $^{3+}+3e$	1,50
Cr \rightarrow Cr $^{3+}+3e$	-0,74	Au \rightarrow Au $+e$	1,68
		F $_2$ (газ) \rightarrow 2F $+2e$	2,65

ность между потенциалами металла, погруженного в раствор его соли (1 г-ион·л $^{-1}$), и нормального водородного электрода есть *нормальный (стандартный)* потенциал этого металла. Стандартные равновесные потенциалы E_0 металлов и неметаллов в водных растворах кислот с концентрацией 1 г-ион·л $^{-1}$ приведены в табл. 5.1.

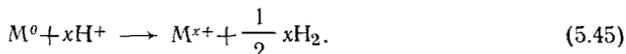
Каждый последующий катион слабее, чем предшествующий по химической активности. Металлы, предшествующие водороду, имеют более высокую активность. Поэтому эти металлы растворяются в кислотах с освобождением H $_2$. Благодаря своей высокой электрической активности щелочные металлы растворяются даже в воде. Металлы, следующие за водородом, менее

активны. Эти металлы растворяются в кислотах при одновременном использовании подходящих окисляющих реагентов.

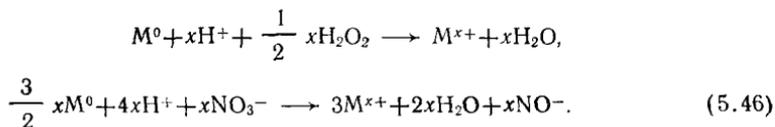
Рассмотрим теперь химические реакции, идущие при растворении металлов с отрицательным и положительным стандартными потенциалами. В качестве примера отрицательного потенциала рассмотрим растворение Zn в соляной кислоте:



В общем виде эту реакцию можно переписать следующим образом:

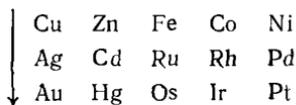


Металлы, имеющие низкую электрическую активность, растворяются только при добавлении окисляющего реагента, такого как H_2O_2 , HNO_3 и т. д. Реакции, которые идут при растворении, можно записать в виде

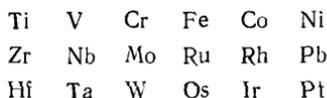


В соответствии с химическими свойствами элементов для процесса растворения металлов в кислотах можно предложить следующую классификацию:

1. Термодинамическая устойчивость металлов возрастает вместе с атомным номером. Так как термодинамическая устойчивость элементов определяется величиной стандартного потенциала, эту закономерность можно вывести из табл. 5.1. Термодинамическая устойчивость некоторых металлов возрастает в направлении стрелки, как показано ниже:

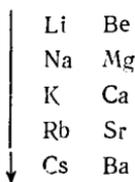


2. В двойных рядах более высоких периодов (групп IV, V, VI и VIII) легче пассивируются следующие металлы:

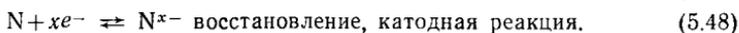
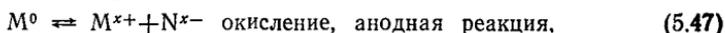


3. Высокоактивные легкоокисляющиеся металлы расположены в левой подгруппе I группы; сравнительно менее активные металлы входят в левую подгруппу II группы. Активность этих

металлов возрастает в направлении, указанном ниже стрелкой:



Для того чтобы определить роль процессов окисления и восстановления, перепишем реакцию окисления металла M и реакцию вещества электролита N в виде



Эти частичные реакции, идущие на границе раздела твердое тело — электролит, можно объединить в одну:



Движущая сила для реакции (5.49) определяется потенциалами окисления и восстановления реакций (5.47) и (5.48). Однако на кинетику общей реакции (5.49) обычно оказывает влияние ряд факторов, таких как анодная и катодная поляризация, перенос носителей заряда, диффузия и т. д.

Если скорость частичной реакции (5.47) и (5.48) высока, растворение ограничено диффузией реагирующих веществ из объема электролита к границе раздела металл — электролит. Если скорость переноса реагирующих веществ больше, чем скорость общей реакции (5.49), процесс растворения контролируется электрохимически. В этом случае скорость растворения можно определить по скоростям, задаваемым реакциями (5.47) или (5.48) по отдельности или вместе. Эти частичные реакции оказывают существенное влияние на микроструктуру поверхности, получаемую в результате растворения. Ориентация поверхности, дефекты решетки, примеси и другие поверхностные неоднородности часто оказывают заметное влияние на обе эти реакции.

Продолжим рассмотрение скоростей растворения за счет электрохимического механизма. Во время растворения скорость катодной реакции j_k равна скорости анодной реакции j_a , и в стационарном состоянии они равны общей скорости растворения j_p ;

$$j_k = j_a = j_p. \quad (5.50)$$

Скорости окисления или восстановления являются аналогами тока, текущего к поверхности и от нее. Как результат протекания тока, когда существуют неравновесные условия, потен-

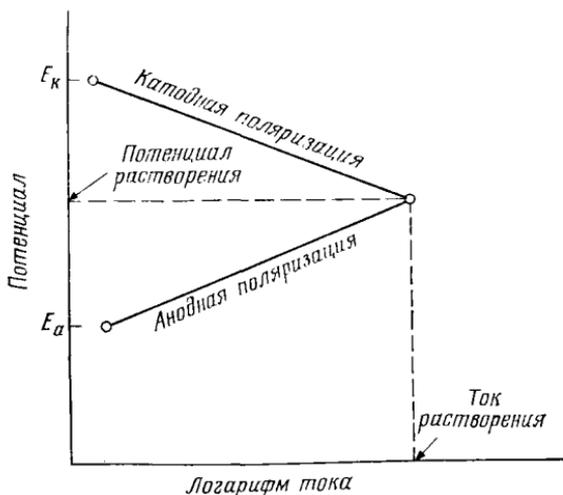


Рис. 5.3. Схематическое представление электрохимического механизма растворения с помощью кривых локальной катодной и анодной поляризации [271].

циалы анодных и катодных элементов локальных ячеек поляризованы, т. е. смещены из своего обратимого состояния.

Электрохимический механизм растворения можно проиллюстрировать схематически упрощенной диаграммой поляризации, показанной на рис. 5.3. Потенциалы холостого хода катодного процесса E_k и анодного процесса E_a являются равновесными потенциалами для входящих в них частичных реакций. Ток растворения (коррозии) соответствует установившейся скорости растворения. Соответствующий потенциал растворения (коррозии) растворяющегося твердого тела лежит между равновесными величинами для катодного и анодного процессов. Этот потенциал зависит от конкретной формы локальных катодной и анодной поляризационных кривых (которые не обязательно являются прямыми линиями, как на диаграмме рис. 5.3) и определяется пересечением этих кривых.

Оба процесса (катодный и анодный) являются активированными, и их скорости обычно выражаются с помощью соотношений Тафеля (в предположении, что за счет градиентов концентрации ионов поляризация отсутствует):

$$j_k = i_0 \exp\left(\frac{F\alpha\eta_k}{kT}\right), \quad j_a = i_0 \exp\left(\frac{F\beta\eta_a}{kT}\right), \quad (5.51)$$

где F — константа Фарадея, величины α и β зависят от точки пересечения и формы поляризационных кривых, η_k и η_a — перенапряжения активации, т. е. отклонение потенциала от рав-

новесного значения, а i_0 — ток обмена, т. е. ток, протекающий через единицу поверхности электрода в каждом направлении при обратимом потенциале (когда $\eta=0$). Если изменяется скорость одной частичной реакции (например, из-за дефектов решеток, примесей и т. д.), изменяется скорость и другой реакции.

Из рис. 5.3 следует, что условия, которые приводят к уменьшению наклона анодной и катодной поляризационной кривых, т. е. сдвигают точку их пересечения к большим значениям тока, вызывают ускорение растворения. И наоборот, при росте наклона кривых скорость растворения понижается.

Неравномерное растворение может иметь место, если определенные участки поверхности ведут себя преимущественно как аноды или катоды вследствие вариаций в составе материала либо присутствия дефектов или включений. В этом случае j_k и j_a в определенных местах могут достигать значительно больших величин по сравнению с другими областями. Например, места дислокаций могут действовать в основном как аноды, приводя к образованию дислокационных ямок травления.

Основные электрохимические концепции и идеи, объясняющие явления растворения металлов, отражены в обзоре [653], а кинетика реакций на металлических и полупроводниковых электродах рассмотрена в работе [278]. Кинг [453] обсудил механизм и кинетику переноса при растворении металлов.

5.8. Растворение полупроводников

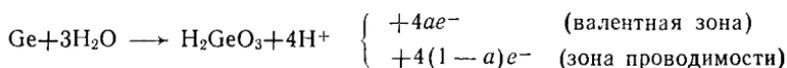
Электрохимический механизм растворения, разработанный для металлов, применим и к полупроводникам. Однако, поскольку концентрация подвижных носителей в полупроводниках на несколько порядков величины меньше, чем в металлах, между поверхностями металла и полупроводника имеются некоторые хорошо известные различия, особенно в отношении их электрохимических свойств. В реакциях с водными растворами преобладающая ковалентная связь полупроводников ответственна за их относительно низкую химическую реакционную способность [278, 263].

В случае полупроводниковых соединений могут иметь место несколько окислительных реакций, но и в этом случае возможны те же рассуждения. Однако следует помнить, что механизм растворения полупроводников, подобных PbS и CdS в кислотах, таких как HCl , отличается тем, что реакции окисления — восстановления здесь не идут. В этом случае процесс растворения может быть объяснен механизмом, подобным механизму растворения для водонерастворимых кристаллов, но при этом

удаление нерастворимой пленки, состоящей из серы, требует присутствия в травящем растворе комплексобразующего компонента.

5.8.1. Кинетика, ограниченная числом носителей [271]

В полупроводниках имеется два типа носителей, которые могут принимать участие в анодных и катодных частичных реакциях: *электроны* в зонах проводимости и *дырки* в валентной зоне. В растворах кислот, таких как HNO_3 , анодные реакции имеют следующий вид:



или

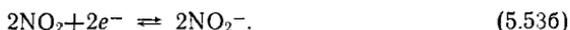


где a — часть электронов, находящихся в валентной зоне. Отрицательные заряды, остающиеся после этого в германии, используются в катодной реакции.

Установившаяся реакция идет в несколько этапов, т. е. отрицательные заряды захватываются не непосредственно азотной кислотой, а ее продуктами реакции, являющимися более сильными окислителями. Предполагается, что вначале идет реакция между азотной и азотистой кислотами



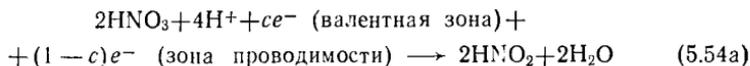
Затем заряды забираются NO_2 :



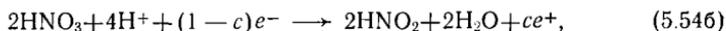
Отрицательные заряды опять последовательно взаимодействуют, приводят к увеличению содержания HNO_2 , что смещает реакцию (5.53a) в обратном направлении



Таким образом, общую реакцию на катоде можно записать в виде



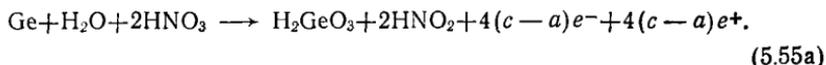
или



где c — часть электронов, которые входят в валентную зону.

Из приведенных выше частичных реакций следует, что растворение полупроводников ограничено концентрацией неосновных носителей вблизи поверхности и, по-видимому, в связи с

этим чувствительно к освещению. Объединяя анодную и катодную реакции, задаваемые уравнениями (5.52) и (5.54б), получим выражение

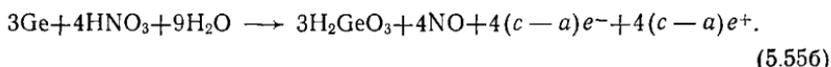


Для подпитки реакции (5.33a) в установившемся состоянии достаточное количество HNO_2 поставляется реакцией (5.53в). Начавшись, реакция сама обеспечивает себя исходным материалом (*автокаталитическая реакция*).

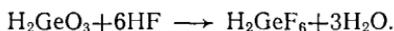
Вместо катодной реакции [уравнение (5.54)] может использоваться альтернативная реакция [842, 466]



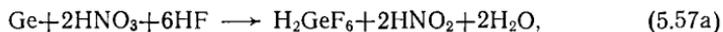
В результате имеем общую катодную и анодную реакцию в виде



Оксид H_2GeO_3 нерастворим. Поэтому в растворе используется HF или какой-либо другой реагент, чтобы перевести H_2GeO_3 в растворимое соединение, например



Тогда общую реакцию растворения можно написать, объединяя это уравнение с (5.55a) и (5.55б), т. е.



Обращаясь к уравнениям (5.55a) и (5.55б), можно видеть, что скорость образования электронов и дырок пропорциональна $(c-a)$, а именно равна разности $(c-a)$, умноженной на скорость растворения. При $c > a$ имеет место чистая генерация электронов и дырок; это означает, что растворение не ограничено носителями. В то же время при $c < a$ идет чистое поглощение дырок и электронов за счет реакции травления. Это означает, что в данном случае скорость растворения может определяться поступлением носителей. Следует отметить, что при электрохимическом растворении полупроводников [уравнения (5.55a и б)] дырки и электроны генерируются в равных количествах.

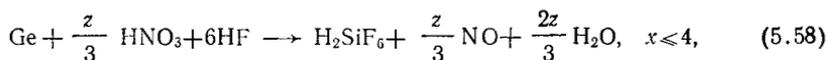
Если во время травления идет чистое потребление носителей, скорость расходования дырок в анодной реакции превышает скорость их возникновения в катодной реакции, так что поступление дырок, обеспечиваемое тепловой генерацией и диффузией, может определять скорость растворения материала *n*-типа.

Подобным образом, когда скорость потребления электронов в катодной реакции превышает скорость их генерации в анодной реакции, поставка электронов может определять скорость растворения полупроводника *p*-типа.

Стехиометрия реакций по уравнениям (5.55) и (5.57) предсказывает величину молярного отношения $[\text{HNO}_3]/[\text{HF}]$, соответствующую максимальной скорости растворения. Например, реакция, выраженная уравнением (5.57б), дает максимальную скорость растворения при $[\text{HNO}_3]/[\text{HF}] = 0,22$ [841, 842], тогда как реакция по уравнению (5.55а) должна, по-видимому, понизить это молярное отношение вследствие автокаталитического характера процесса окисления [743]. Уравнение (5.57) соответствует стехиометрии реакции, определяемой фактически существующей поверхностной реакцией, однако уравнение (5.55а), включая реакцию за счет автокаталитически образованной HNO_3 , означает, что стехиометрия определяется реакциями между граничным слоем полупроводник—травитель и объемом раствора.

Окислительно-восстановительные травящие растворы для полупроводников обычно предполагают перенос трех или меньшего числа зарядов и дают начало химическому пятну на поверхности полупроводника. Это пятно появляется как результат незавершенного окисления полупроводника за счет быстрого обеднения окисляющего агента вблизи границы раздела полупроводник—травитель. Образование пятна имеет место особенно при низких концентрациях окисляющего агента.

Итак, общая реакция растворения для Ge может быть записана в виде

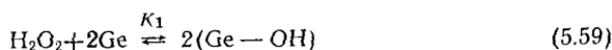


где z — число электронов и дырок, требуемое для окисления Ge. Величина z уменьшается в порядке 4, 3, 2 и $3/2$ для GeO_2 , Ge_2O_3 , GeO и Ge_3O_2 . Подобным образом соответствующее максимальной скорости молярное отношение также уменьшается для $z=4, 3, 2, 3/2$ в порядке $\gamma_m = 0,22, 0,16, 0,11, 0,083$.

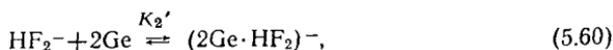
5.8.2. Механизмы поверхностных реакций

Шварц [742] развил концепцию газофазной адсорбционной изотермы Лейдлера [494] для объяснения данных по травлению Ge в системе $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$. По Шварцу для плавниковой кислоты и перекиси водорода оба этапа адсорбции и диссоциа-

ции имеют вид



и



где K_1 и K_2' — постоянные, и предполагается, что в растворе плавиковой кислоты содержатся в основном анионные частицы. Часть поверхности, покрытой активированными частицами каждого вида, можно выразить как

$$\theta_1 = \frac{K_1^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}}{1 + K_1^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} + (K_2')^{1/2} [\text{HF}_2^-]^{1/2}} \quad (5.61)$$

и

$$\theta_2 = \frac{(K_2')^{1/2} [\text{HF}_2^-]^{1/2}}{1 + K_1^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} + (K_2')^{1/2} [\text{HF}_2^-]^{1/2}} \cdot \quad (5.62)$$

Функция поверхностной концентрации задается выражением

$$R = \theta a' [\text{H}_2\text{O}_2]^{p_1} [\text{HF}_2^-]^{p_2}, \quad (5.63)$$

где θ — общая концентрация узлов на поверхности, а p_1 и p_2 — стехиометрия H_2O_2 и HF_2^- соответственно, предполагаемая при поверхностной реакции. При постоянной концентрации $[\text{HF}]$ и в предположении, что H_2O_2 является реагентом, ограничивающим скорость, действующим только на незаполненные поверхностные узлы, уравнение (5.63) принимает вид

$$R = (1 - \theta_1 - \theta_2) a'' [\text{H}_2\text{O}_2]^{p_1} [\text{HF}_2^-]^{p_2}. \quad (5.64)$$

Подставляя выражения (5.61) и (5.62) в (5.64), имеем

$$R = \frac{a'' [\text{H}_2\text{O}_2]^{p_1} [\text{HF}_2^-]^{p_2}}{1 + K_1^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} + K_2^{1/2} [\text{HF}]^{1/2}} \quad (5.65)$$

в предположении, что $[\text{HF}_2^-] \sim [\text{HF}]$, а K_2 — другая постоянная. При постоянной $[\text{H}_2\text{O}_2]$ и приняв, что HF является реагентом, ограничивающим скорость, действующим только на окисляющие поверхностные состояния, уравнение (5.63) можно записать следующим образом:

$$R = \theta_1 a''' [\text{H}_2\text{O}_2]^{p_1} [\text{HF}]^{p_2}, \quad (5.66)$$

если использовать a' , a'' , a''' как постоянные множители, которые не должны быть одинаковыми для различных определяющих скорость реагентов. Эти множители содержат члены, относящиеся к активирующему веществу и воде, предполагаемые постоянными при постоянной температуре.

Подстановка уравнений (5.61) и (5.62) в (5.66) дает выражение

$$R = \frac{a''K_1^{1/2}[\text{HF}]^{\rho_2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{\rho_1+1/2}}{1+K_1^{1/2}[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}+K_2^{1/2}[\text{HF}]^{1/2}}. \quad (5.67)$$

Для n -компонентной системы в стационарном состоянии, когда фактором, ограничивающим скорость, является поверхностная реакция или этап десорбции, для j -го этапа, определяющего скорость, имеем выражение

$$R_j = a_j \exp(-E_j/kT) c_{\text{пк}} \prod_{i=1}^n c_i p_i, \quad (5.68)$$

где c_i — концентрация каждого реагента в растворе; p_i — стехиометрия, с которой каждый из реагентов входит в этап, ограничивающий скорость; $c_{\text{пк}}$ — функция поверхностной концентрации, описывающая природу поверхности, на которой идет j -я реакция (предполагается, что этапы адсорбции и диссоциации на поверхности находятся в равновесии с реагентами в растворе).

Это уравнение является общим выражением для скорости, лимитирующей всю систему, а предположение о том, что имеется две различные, ограничивающие скорость ситуации, приводит к двум конкретным уравнениям для скорости. В той части области состава травителя, где скорость ограничивается концентрацией $[\text{H}_2\text{O}_2]$, окисление чистого германия предполагается основным этапом, а уравнение (5.65) описывает эту ситуацию. Когда скорость определяется концентрацией $[\text{HF}]$, соответствующим выражением для скорости служит уравнение (5.67). Применение математического метода линейной комбинации долей компонент приводит к выражению

$$R = \frac{(b+b'K_1^{1/2}[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2})[\text{H}_2\text{O}_2]^{\rho_1}[\text{HF}]^{\rho_2}}{1+K_1^{1/2}[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}+K_2^{1/2}[\text{HF}]^{1/2}}. \quad (5.69)$$

Ниже рассмотрим уравнение (5.69) при некоторых конкретных условиях.

Случай 1. Если концентрация $[\text{HF}]$ поддерживается постоянной при разных значениях параметров, а концентрация $[\text{H}_2\text{O}_2]$ считается независимой переменной, тогда

а) при

$$1 + K_1^{1/2}[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \ll K_2^{1/2}[\text{HF}]^{1/2} \quad (5.70)$$

и малой величине $b'\sqrt{K_1[\text{H}_2\text{O}_2]}$ имеем

$$R \propto [\text{H}_2\text{O}_2]^{\rho_1}; \quad (5.71)$$

б) при

$$1 + K_2^{1/2}[\text{HF}]^{1/2} \ll K_1^{1/2}[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \quad (5.72)$$

и малом b' имеем

$$R \propto [\text{H}_2\text{O}_2]^{p_1-1/2}. \quad (5.73)$$

Случай II. Если концентрация $[\text{H}_2\text{O}_2]$ поддерживается постоянной при разных значениях параметров, а концентрация $[\text{HF}]$ считается независимой переменной, тогда

а) при

$$1 + K_2^{1/2} [\text{HF}]^{1/2} \ll K_1^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \quad (5.74)$$

имеем

$$R \propto [\text{HF}]^{p_2}; \quad (5.75)$$

б) при

$$1 + K_1^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \ll K_2^{1/2} [\text{HF}]^{1/2} \quad (5.76)$$

имеем

$$R \propto [\text{HF}]^{p_2-1/2}. \quad (5.77)$$

Шварц [742] использовал эту модель для анализа данных по растворению Ge, которое оказалось ограничено реакционной способностью поверхности и последующим удалением продуктов реакции.

Мори и Ватанабе [549] сформулировали уравнение для скорости травления GaAs в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, следуя этапам, аналогичным тем, которые приведены в разд. 5.2. Они предположили, что процесс травления состоит из следующих этапов:

- 1) адсорбции m молекул H_2O_2 на активном центре;
- 2) образования продуктов окисления;
- 3) адсорбции n молекул H_3PO_4 на продукте окисления;
- 4) растворения продуктов окисления;
- 5) десорбции растворенного комплекса в раствор.

Предполагалось также, что активные центры пребывают в различных состояниях (по мере того как реакция осуществляется на поверхности) в соответствии с перечисленными выше этапами и что общее число активных центров в этих состояниях постоянно. Для стационарного состояния решение уравнений скорости для пяти этапов процесса имеет вид

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K_3 [\text{H}_2\text{O}_2]^m} + \frac{1}{K_4 [\text{H}_3\text{PO}_4]^n} + \frac{1}{K_5}, \quad (5.78)$$

где K_3 и K_4 — постоянные скорости для этапов 1 и 3, а $1/K_5$ — сумма обратных постоянных скорости каждого из оставшихся этапов. Для разбавленных растворов членом K_5 можно пренебречь. Тогда

$$R \simeq \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^m [\text{H}_3\text{PO}_4]^n}{([\text{H}_2\text{O}_2]^m / K_3) + ([\text{H}_3\text{PO}_4]^n / K_4)}. \quad (5.79)$$

Это уравнение описывает ситуацию, когда адсорбция H_2O_2 (этап 1) и H_3PO_4 (этап 3) является эффектом, определяющим скорость. Возникают два случая:

Случай I. Когда $[\text{H}_2\text{O}_2] \ll [\text{H}_3\text{PO}_4]$, то

$$R = K_3 [\text{H}_2\text{O}_2]^m. \quad (5.80a)$$

Случай II. Когда $[\text{H}_2\text{O}_2] \gg [\text{H}_3\text{PO}_4]$, то

$$R = K_4 [\text{H}_3\text{PO}_4]^n. \quad (5.80b)$$

Случай I соответствует ситуации, когда скорость ограничивается адсорбцией H_2O_2 , тогда как случай II — ситуации лимитирования скорости адсорбцией H_3PO_4 .

Значения показателей m и n определены из экспериментальных данных по зависимости скорости травления от концентрации. Авторы работы [549] нашли, что для GaAs $m=1$ и $n=2$ и соответствие между экспериментальными данными и данными, вычисленными по уравнению (5.79), удовлетворительное.

Хейман [352] заметил, что скорость растворения Si в растворах $\text{CrO}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$ определяется соотношениями

$$\begin{aligned} R_1 &= k_1 \gamma_m^{1/2} & \text{при } \gamma_m < \gamma_{\max}, \\ R_2 &= k_2 \gamma_m^{-p} & \text{при } \gamma_m > \gamma_{\max}, \end{aligned} \quad (5.81)$$

где R_1 и R_2 обозначают соответственно скорости возрастающей и спадающей частей кривых (рис. 5.4) общей скорости растворения R в зависимости от молярного отношения $\gamma_m = [\text{CrO}_3]/[\text{HF}]$; k_1 и k_2 — соответствующие постоянные скорости, а p — константа. Температурная зависимость постоянных скорости определяется уравнением Аррениуса

$$k_i = A_i \exp(-E_i/kT). \quad (5.82)$$

Для описания общей скорости растворения во всем диапазоне этого молярного отношения Хейман дает эмпирическое соотношение

$$R = \frac{k_1 k_2 \gamma_m^{1/2}}{8,5 k_1 \gamma_m^p + k_2}, \quad (5.83)$$

которое можно переписать в виде

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{8,5}{R_2}. \quad (5.84)$$

Интересно сравнить уравнение (5.84) с уравнениями роста и растворения, содержащими одновременно диффузию и поверхностные реакции (см., например, [557, 277]). Поскольку травление полупроводников есть также двухэтапный процесс, включающий в себя их окисление и последующее растворение обра-

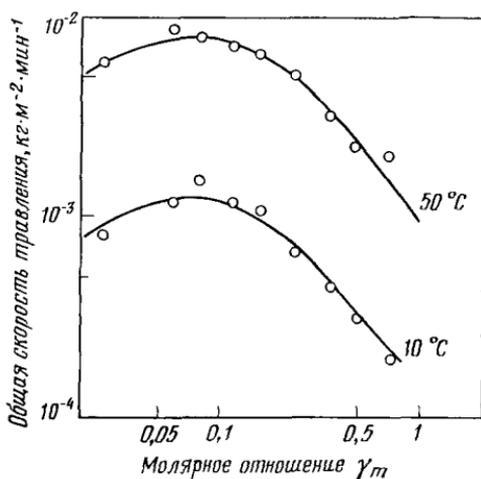


Рис. 5.4. Зависимость общей скорости растворения грани (111) Si от молярного отношения $[\text{CrO}_3]/[\text{HF}]$ при двух температурах [352].

зовавшегося оксида, можно считать, что при низких концентрациях окисляющего реагента определяющим скорость этапом является процесс окисления, а при высоких концентрациях скорость ограничивается растворением оксида.

Отметим, наконец, что уравнение (5.78), согласно работе [549], имеет вид уравнения (5.84), хотя этапы процессов несколько различны. Окончательное выражение Шварца [742] (уравнение 5.69) принимает такой же вид при $b \ll b'K_1^{1/2}[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}$ и $1 \ll K_1^{1/2}[\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} + K_2^{1/2}[\text{HF}]^{1/2}$, однако скорости R_1 и R_2 есть функции как $[\text{H}_2\text{O}_2]$, так и $[\text{HF}]$. Особенно интересен тот факт, что три рассмотренных выше подхода приводят к одинаковым выводам.

5.9. Максимумы кривых скорости растворения в зависимости от состава травителя

Растворение полупроводников в окислительно-восстановительном травителе [142, 679, 466, 877, 742, 744, 549, 350, 352, 891], плохорастворимых кристаллов диэлектриков, изоляторов в кислоте [710, 728, 729, 763, 600] и щелочных галоидов в спиртах, содержащих примесь [720, 725, 722], часто характеризуется максимумами на кривых скорости растворения (общей скорости растворения, скорости тангенциального роста дислокационных ямок травления или скорости нормального травления вдоль дислокационных линий) в зависимости от состава травителя (рис. 5.4—5.6).

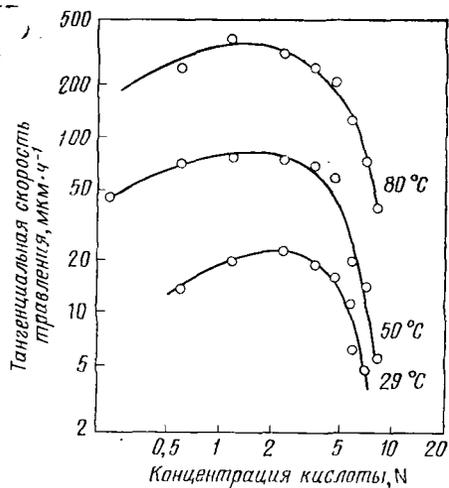


Рис. 5.5. Зависимость тангенциальной скорости травления грани (100) MgO в HCl при трех температурах [704].

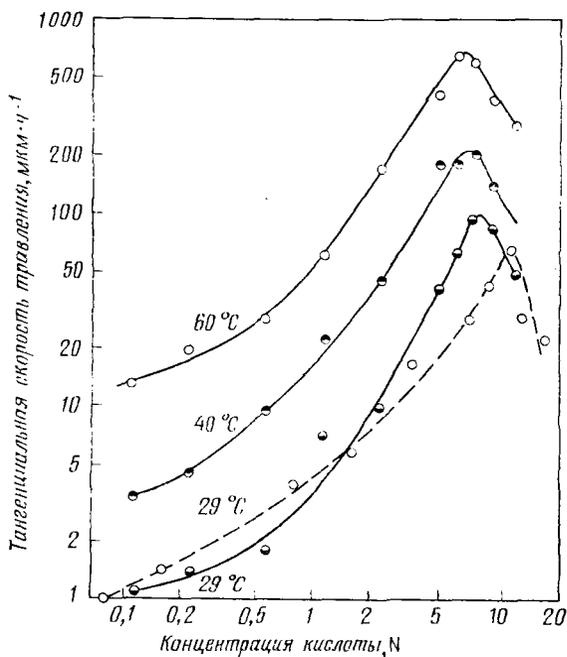


Рис. 5.6. Зависимость тангенциального роста дислокационных ямок травления, образующихся на грани (111) CaF₂ в HCl (сплошные линии) и в HNO₃ (штриховая линия) [704].

В полупроводниках, где растворение идет в результате образования окисляющим агентом на поверхности оксидной пленки и последующего растворения этой пленки комплексобразующим реагентом, максимум в скорости растворения R в зависимости от молярного отношения γ_m (рис. 5.4) соответствует переходной стадии в этапе, определяющем скорость. Величина γ_m при максимальной скорости растворения получена приравнением к нулю первой производной по γ_m от уравнения для общей скорости растворения, например уравнения (5.83). Его величина определяется природой образованного оксида и разницей в скоростях диффузии окисляющего и комплексобразующего реагентов [352].

Наблюдение максимумов при травлении CaF_2 , BaF_2 и MgO можно объяснить, рассматривая адсорбцию как кислоты, так и продуктов реакции на этапах растворения [710, 728]. Скорость растворения для бимолекулярных реакций, включая адсорбцию двух молекул на соседних узлах поверхности, описывается выражением [494]

$$R = \frac{kK_k K_p c_k c_p}{(1 + K_k c_k + K_p c_p)^2}, \quad (5.85)$$

где k — константа пропорциональности, K_k и K_p — постоянные, связанные с адсорбцией кислоты и продукта реакции соответственно, c_k — концентрация кислоты, а c_p — концентрация продукта. Если c_p поддерживается постоянной, а c_k изменяется, скорость сначала увеличивается, проходит через максимум, а затем уменьшается. Подобное же поведение имеет место, когда изменяется c_p , а c_k поддерживается постоянной. Концентрацию кислоты $c_{k \max}$, при которой скорость растворения максимальна, можно получить, полагая $dR/dc_k = 0$. Тогда

$$c_{k \max} = (1 + K_p c_p) / K_k. \quad (5.86)$$

Поскольку K_k и K_p зависят от природы кислоты и кристалла, следует считать, что величина $c_{k \max}$ для разных систем кристалл — кислота различна.

Альтернативная интерпретация [709] учитывает степень диссоциации кислоты, которая уменьшается с ростом концентрации сильных кислот. Таким образом, при возрастании концентрации кислоты концентрация диссоциировавших ионов сначала растет, а затем падает, проходя через максимум. Поскольку имеющиеся ионы определяют скорость растворения кристаллов, пик ожидается только в случае травления в сильных кислотах; его положение зависит от кислоты и не зависит от природы кристалла.

Концентрация ионов определяет электропроводность кислоты. Следовательно, характер кривых зависимости скорости от

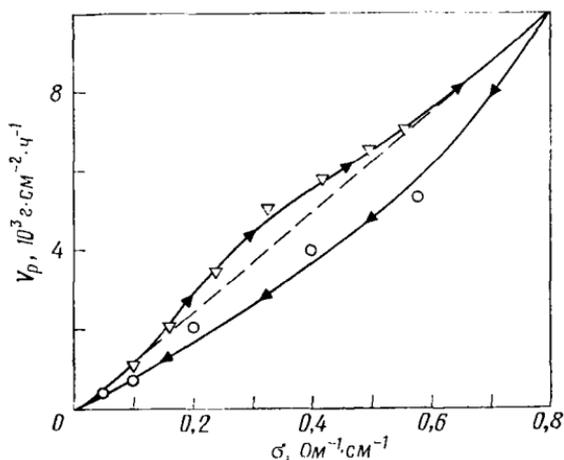


Рис. 5.7. Зависимость общей скорости травления грани (100) GaAs в растворе $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ от удельной электропроводности (направление возрастания концентрации H_2SO_4 показано стрелками); максимум скорости травления наблюдается при концентрации H_2SO_4 , равной ~ 4 моль/л [877].

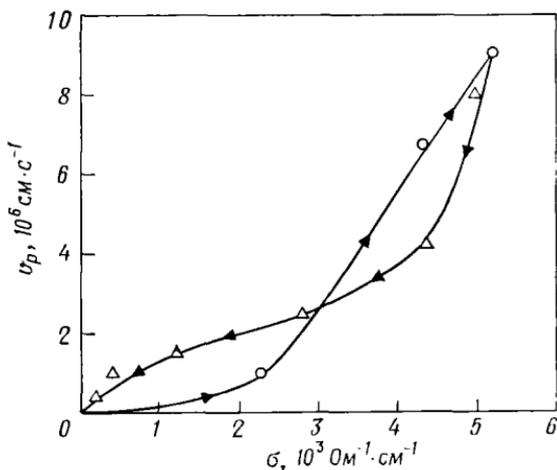


Рис. 5.8. Зависимость общей скорости травления сколотой грани кальцита в молочной кислоте от удельной электропроводности (направление возрастания концентрации кислоты показано стрелками) [600].

концентрации кислоты и проводимости должен быть аналогичен описанному для кальцита [600] и GaAs [877]. Однако в таких случаях кривые зависимости скорости от электропроводности обнаруживают гистерезис (рис. 5.7 и 5.8), который означает, что при низкой и высокой концентрациях кислоты свойства под-

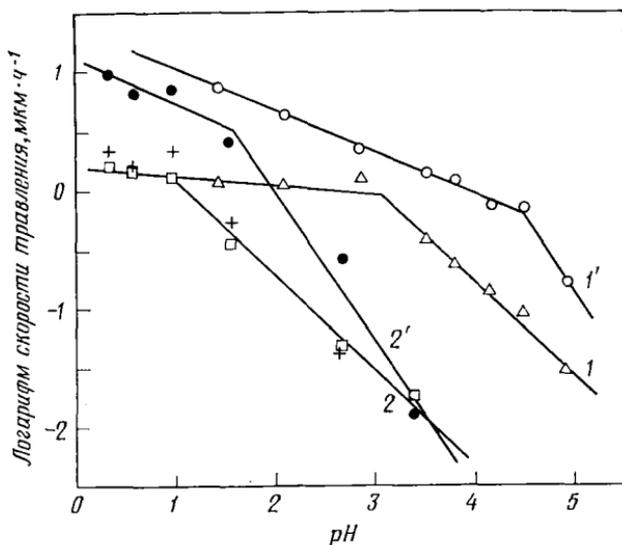


Рис. 5.9. Зависимость скорости травления грани (100) MgO от pH водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кривые 1, 1') и H_2SO_4 (кривые 2, 2'). Кривые 1 и 2 характеризуют общую скорость травления, тогда как кривые 1' и 2' — тангенциальную; «+» — нормальная скорость травления вдоль линии винтовых дислокаций в H_2SO_4 [110].

вергающихся травлению образцов и поверхностной адсорбции, по-видимому, различны.

Максимумы кривых скорости травления в зависимости от концентрации кислоты можно также объяснить с помощью кривых, используемых для травления полупроводников в предположении, что растворение — процесс двухэтапный. Вначале, когда скорость увеличивается, ограничивающим скорость этапом является диффузия кислоты; затем, когда скорость падает, процессом, определяющим скорость, является сольватация про-

Таблица 5.2. Величины параметров n и k в различных интервалах pH при растворении MgO в водных растворах H_2SO_4 и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Процесс	H_2SO_4			$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	pH	n	k	pH	n	k
Полирование	< 1	0,08	1,6	< 3	0,08	1,6
	> 1	0,81	7,4	> 3	0,81	$2,5 \cdot 10^2$
Нормальное травление	< 1	0,08	1,6	—	—	—
	> 1	0,81	7,4	—	—	—
Тангенциальное травление	$< 1,5$	0,37	$1,4 \cdot 10^1$	$< 4,5$	0,37	$2,5 \cdot 10^1$
	$> 1,5$	1,25	$3,2 \cdot 10^2$	$> 4,5$	1,25	$2,5 \cdot 10^5$

дукта реакции водой на поверхности. По-видимому, и здесь тоже растворение — двухэтапный процесс.

Кажущаяся энергия активации E для растворения, определенная по кривой зависимости $\log R$ от $1/T$, часто практически не зависит от состава травителя [332, 710, 849]. Это действительно так, поскольку энергии активации двух, определяющих скорость процессов одинаковы [352].

5.10. Соотношение между скоростью травления и pH раствора

В предыдущих разделах было отмечено, что скорость травления кристалла зависит от состава травителя. Для щелочных галондов состав травителя выражался концентрацией примеси в растворителе, для водонерастворимых кристаллов — концентрацией кислоты, для полупроводников — молярным или объемным соотношением компонент. В кристаллах последнего типа и металлах, травители для которых обычно составлены из кислот или щелочей, следует ожидать, что скорости травления зависят от pH раствора.

На рис. 5.9 показаны кривые зависимости скоростей общего растворения, тангенциального роста ямок на винтовых дислокациях и нормального травления вдоль дислокационных линий от pH водных растворов H_2SO_4 и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ для грани (100) MgO [110]. Как можно видеть, скорости травления имеют похожие зависимости в двух растворителях, однако на каждой кривой есть переход по pH , выше и ниже которого наклон различен. Из этого рисунка также следует, что кинетика нормального и общего травления одна и та же, но отличается от кинетики тангенциального травления. Зависимость скоростей травления от pH можно описать уравнением

$$R = k[H^+]^n, \quad (5.87)$$

где k и n — постоянные, а $[H^+]$ — концентрация иона водорода. Значения переходной pH , k и n даны в табл. 5.2.

Экспериментальные данные по тангенциальной скорости травления на поверхности (0001) Zn , полученные Предводителевым и Попковой [665] для HCl в C_2H_5OH и для различных минеральных и органических кислот в CH_3OH и C_2H_5OH , представлены на рис. 5.10 и 5.11 соответственно. Из рис. 5.10 можно видеть, что скорость травления линейно зависит от pH , однако на рис. 5.11 столь очевидной зависимости нет.

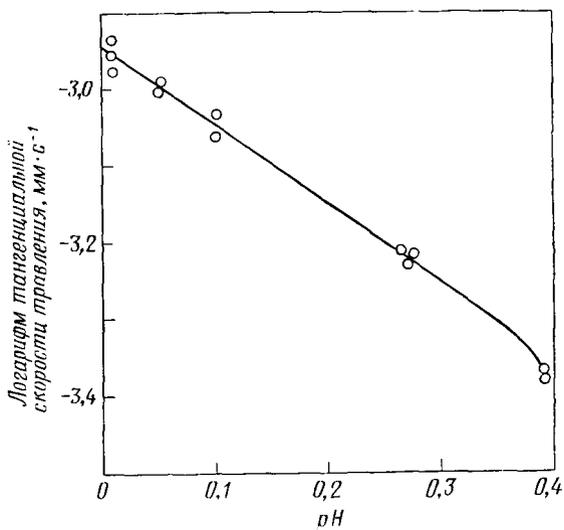


Рис. 5.10. Зависимость скорости тангенциального роста дислокационных ямок травления, образующихся на грани (0001) Zn, от pH смесей $HCl-C_2H_5OH$ [665].

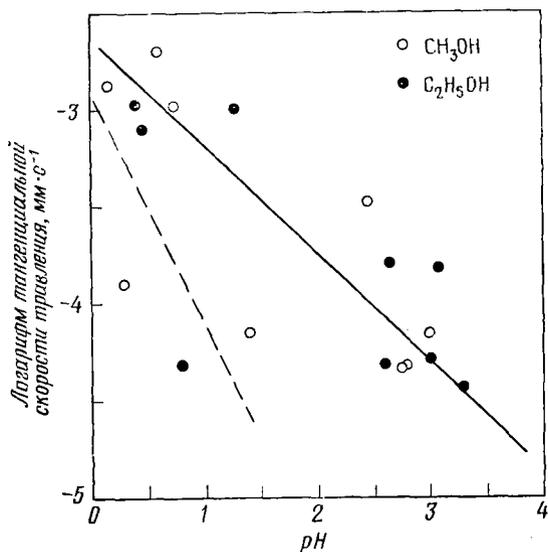


Рис. 5.11. Зависимость тангенциальной скорости травления грани (0001) Zn от pH различных кислот при растворении в CH_3OH и C_2H_5OH . Сплошная и штриховая линии соответствуют наклонам $1/2$ и 1 соответственно [665].

Уравнение, подобное (5.87), используется в химической кинетике, где k представляет собой постоянную скорости, а n — порядок реакции. Таким образом, в соответствии со стехиометрией реакций MgO и Zn с кислотами, в частности с разбавленными, травление должно осуществляться как реакция второго порядка, т. е. $n=2$. Однако наблюдаемые значения n всегда меньше чем 2. Это означает, что данная реакция не простая, а реализуется через ряд последовательных этапов. Более низкие величины n обычно указывают на большее число этапов. Это рассуждение можно использовать для объяснения данных, представленных на рис. 5.11.

РАСТВОРИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ И КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Для того чтобы перейти в раствор, твердое вещество должно обладать определенным свойством — растворимостью, которая в значительной степени зависит от сольватации ионов в растворах. Явление сольватации предполагает движение ионов в растворе вместе с частью растворителя и разрушение его структуры. Если молекулы растворителя имеют дипольный момент, они взаимодействуют с ионами, образуя сольватирующую оболочку. Сольватация может иметь место за счет электростатических, а также некулоновских химических сил. Некоторые соли образуют гидраты не только в растворах, но и в твердом состоянии. Почти все соли имеют тенденцию к такому типу образования комплексов. Образование гидратов солей меди есть типичный пример формирования комплекса. В таких соединениях связь между ионами и молекулами воды чисто химическая, что обусловлено обычной координационной валентностью, типичной для сложных соединений.

Подвижность ионов зависит от вязкости среды, а также от радиуса ионов в растворе и определяется законом Стокса. Радиус иона в растворе отличается от кристаллографического радиуса и зависит от заряда иона и кристаллографического радиуса. Меньший кристаллографический радиус и больший заряд предпочтительны для образования в растворе иона большего радиуса.

В настоящей главе мы ознакомимся с упомянутыми выше явлениями и зависимостью между растворимостью, поверхностной энергией и твердостью.

6.1. Структура растворителей и растворов

Среди жидкостей вода обладает необычными свойствами. У нее высокая точка кипения, высокие теплопроводность, диэлектрическая постоянная и поверхностное натяжение, низкая энтальпия плавления, максимальная плотность при 4 °С и т. д. Эти свойства обусловлены существованием водородной связи.

Молекула воды представлена атомом кислорода в центре симметричного тетраэдра, который имеет ядра водорода (т.е. протоны) в двух из своих вершин и пары одиночных электронов на орбиталях, направленных к двум другим вершинам (рис. 6.1, *a*). Природа протона и открытое положение пар одиночных электронов дают возможность двум молекулам воды удерживаться вместе благодаря особому взаимодействию с энергией, равной

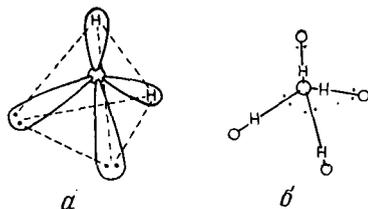
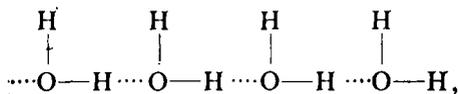
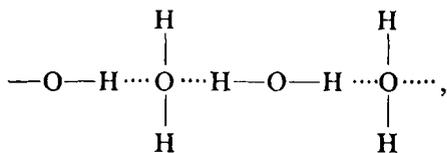


Рис. 6.1. *a* — геометрическое представление ядра и распределения электронного заряда в молекуле воды; *б* — водородная связь как притяжение протона одной молекулы к паре одиночных электронов другой молекулы [251].

$17-25$ кДж·моль⁻¹, известному как водородная связь (рис. 6.1, *б*). Кристаллическая форма вода — лед имеет структурные особенности, определяемые свойствами такой водородной связи. К интересным особенностям водородной связи, выявленным в результате квантовомеханических расчетов, относятся необычная чувствительность энергии этой связи к изменениям геометрии и переход части электронного заряда от электронно-донорной молекулы (основания) к электронно-акцепторному (кислотному) партнеру. Предполагают, что этот перенос заряда связан со свойством последовательности водородных связей в ряду, например



когда они имеют благоприятное геометрическое расположение по отношению друг к другу, обеспечивая эффект, известный как *кооперативность*. При неблагоприятном расположении (не в рядах и др.), таком как



водородные связи могут взаимно ослаблять друг друга.

В настоящее время не существует единой теории для объяснения свойств жидкой воды, однако предложено три группы моделей [573].

Первая группа состоит из *физических моделей*, предполагающих существование равновесия между различными структурными единицами, которыми могут быть большие или малые кластеры, включая мономерные молекулы, гексамерные кольца в различном окружении, структуры с водородной связью и межзельные молекулы, а также структуры с искаженными или разорванными водородными связями.

Вторая группа — *модели жидкость — кристалл*. Здесь предполагается, что за счет тетраэдрической ориентации молекул с водородной связью в жидкости существует локальное упорядочение. В некоторых случаях привлекаются дополнительные гипотезы, рассматривающие молекулярную упаковку. Третья группа образована *молекулярно-динамическим приближением*, которое заранее не предполагает никакой структуры или упорядочения. Здесь на основе простой физической картины молекулярной структуры и межмолекулярных взаимодействий для ближайших соседей смоделировано поведение ансамбля молекул воды.

Физическая и жидкокристаллическая модели описывают жидкую воду как равновесную смесь частиц, которые различимы в моментальной картине, тогда как модель континуума описывает воду с существенно водородной связью, но с некоторым распределением углов, расстояний и энергий связи [445]. Несмотря на то что для обоснования предположений, используемых в различных моделях, всегда привлекают экспериментальные данные, дополнительные эксперименты и расчеты молекулярных орбиталей показывают, что ионы гидроксония и гидроксиды воды гидратированы, водородная связь в H_3O^+ слабее, чем в H_5O_2^+ (см. [741]). Сильнее гидратированные частицы H_3O^+ (H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ и т. д.) и HO^- (H_5O_3^- , H_7O_4^- и т. д.) обнаруживают постепенное уменьшение энергии водородной связи. Эти результаты с очевидностью указывают на кооперативность водородной связи.

Различные свойства, которые характеризуют растворы, возникают благодаря силам, действующим между молекулами, а не за счет химических связей, которые удерживают молекулы вместе. Эти межмолекулярные взаимодействия не столь чувствительны к расстоянию и ориентации, как химические связи, поэтому внутренняя структура молекулы одна и та же в газообразной, жидкой и твердой фазах. Кроме того, понятие химической связи неприменимо к межмолекулярным силам. Растворам свойственны а) явления сольватации, которые определяются взаимодействием молекул растворенного вещества с массой растворителя, и б) явления взаимодействия в растворителе между растворенными веществами. Наши знания о молекулярных силах, с которыми растворители действуют на ионы,

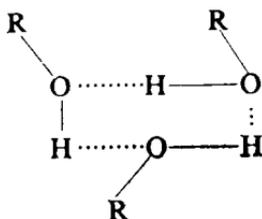
и в частности о влиянии структуры растворителя на ионы, пока явно недостаточно.

Авторы работы [311, 251] предположили, что в ионных растворах ион благодаря своему электрическому полю способен ориентировать окружающие его молекулы воды в виде оболочки, называемой *косферой*. Молекулы воды в этой оболочке структурно отличны от молекул чистой воды вследствие локального разрыва или искажений водородных связей данным ионом. Таким образом, молекулы теряют свое независимое трансляционное движение и перемещаются вместе с данным ионом как единая кинетическая единица.

Комплекс таких молекул образует первичную оболочку сольватации. Ион также оказывает влияние на удаленные молекулы, определенное количество которых движется вместе с данной кинетической единицей. В отличие от молекул первичной сольватационной оболочки здесь молекулы связаны слабыми силами Ван дер Ваальса. Эти молекулы образуют вторичную сольватационную оболочку. В концентрированных растворах, когда два иона расположены близко друг к другу, оболочки перекрываются; такие два иона окружены общей частью молекул воды. Возникающие при этом молекулярные силы притяжения и отталкивания между двумя неодинаковыми ионами зависят от степени упорядоченности молекул воды, окружающих каждый из ионов.

Структура высококонцентрированных, например насыщенных, растворов, возможно, еще более сложна в результате взаимодействий между ионами растворителя, близко расположенными друг к другу. Так как большинство электролитов состоит из катионов и анионов, можно ожидать по крайней мере локального упорядочения между ионами. Экспериментальные данные, полученные для солей меди [834, 29, 30, 236], показывают, что между анионами и катионами существует кристаллический порядок. Авторы работы [558] обнаружили, что в пересыщенных водных растворах лимонной кислоты при постоянной температуре развиваются градиенты концентрации с более высокой концентрацией в нижних областях. Это наблюдение указывает на существование в таких растворах молекулярных кластеров. Это действительно так, поскольку молекулы лимонной кислоты за счет своих групп ОН и СООН способны к образованию сильной водородной связи друг с другом и молекулами воды растворителя.

В случае спиртов из-за присутствия R-группы кроме желательных молекул в рядах и нежелательных образований, подобных воде, возможны также замкнутые комплексы (кольцевые конфигурации):



По сравнению с кооперативностью молекул в рядах здесь кооперативность, очевидно, меньше, что связано с гораздо меньшим дипольным моментом.

О структуре концентрированных растворов в спиртах известно сравнительно мало. Однако спектральные данные указывают на возникновение в концентрированных растворах кристаллического порядка.

6.2. Сольватация и растворимость

При растворении веществ, имеющих ионные решетки, в жидкостях ионы, образующие поверхностный слой решетки, и дипольные молекулы растворителя притягиваются друг к другу. Эту силу притяжения F можно выразить уравнением

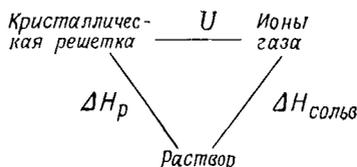
$$F = -\frac{\mu_1 z e}{r^3}, \quad (6.1)$$

где μ_1 — дипольный момент молекулы растворителя, z — валентность иона, e — заряд электрона, а r — расстояние между ионом и ближайшим к нему концом диполя. Во время растворения связи, удерживающие ионы вместе, разрываются и ионы переходят в раствор. Для разделения одного моля кристаллического вещества на ионы и удаления полученных ионов газа на бесконечность необходимо затратить энергию, равную энергии решетки, задаваемой уравнением Борна

$$U = \alpha_m N_A \frac{z_1 z_2 e^2}{a_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right), \quad (6.2)$$

где N_A — число Авогадро, z_1 и z_2 — валентности ионов, a_0 — расстояние между ионами, равное сумме их кристаллографических радиусов, n — показатель Борна, который заключен между 8 и 12, а α_m — постоянная Маделунга, зависящая от структуры кристалла. Для того чтобы понять явление растворимости в растворителе, будем считать, что ионы кристалла берутся сначала на некотором удалении в вакууме, а затем один за другим помещаются в растворитель. Таким образом, мы можем

составить замкнутый термодинамический цикл



где $\Delta H_{\text{сольв}}$ — теплота сольватации ионов, а ΔH_p — теплота растворения. Используя закон Гесса, получим

$$\Delta H_p = U - \Delta H_{\text{сольв}}. \quad (6.3)$$

Из уравнения (6.3) следует, что процесс растворения может идти как с поглощением, так и с выделением тепла в зависимости от величин U и $\Delta H_{\text{сольв}}$. При $U > \Delta H_{\text{сольв}}$ имеем $\Delta H_p > 0$, т. е. система поглощает тепло и реакция *эндотермическая*. При $U < \Delta H_{\text{сольв}}$ справедливо неравенство $\Delta H_p < 0$, т. е. система выделяет тепло и реакция *экзотермическая*. Теплота сольватации всегда отрицательная, поскольку при сольватации тепло выделяется.

Для того чтобы установить условия, при которых возможно спонтанное растворение, запишем изменение свободной энергии Гиббса в виде

$$\Delta G = \Delta H_p - T\Delta S, \quad (6.4)$$

где ΔS — изменение энтропии, а T — абсолютная температура. Если $\Delta G < 0$ (т. е. энергия Гиббса уменьшается), имеет место процесс растворения. Если $\Delta G > 0$, имеет место процесс кристаллизации. И наконец, при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии.

Как было замечено выше, ΔH_p может быть положительной или отрицательной, $T\Delta S$ также может принимать положительные и отрицательные значения. Поскольку энтропия есть мера беспорядка, ее величина для раствора должна быть выше. Следовательно, ΔS должна быть больше нуля. В то же время молекулы воды в сольватированных комплексах упорядочены; это свидетельствует о том, что изменение энтропии, обусловленное сольватацией, отрицательное. Таким образом, путем вычисления изменения свободной энергии Гиббса можно получить информацию по растворимости.

Растворимость твердого вещества в растворителе ограничена. При концентрации насыщения между твердым телом и раствором устанавливается равновесие. Из химической термодинамики известно, что при равновесии химический потенциал μ ионов твердого тела в растворе равен их химическому потен-

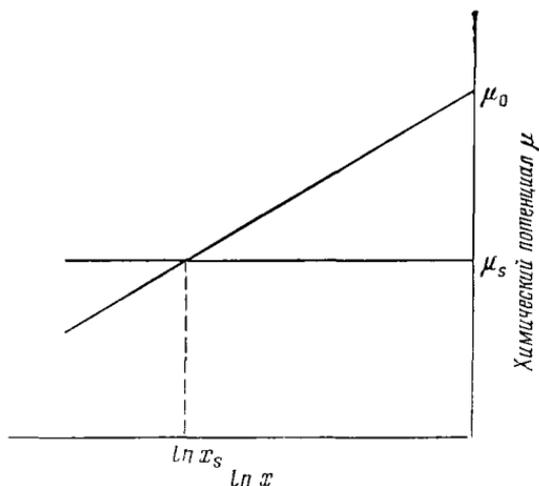


Рис. 6.2. Графическое представление зависимости химического потенциала ионов кристалла μ в растворе от его растворимости x .

циалу μ_s в твердом состоянии. Химический потенциал в растворе задается выражением

$$\mu = \mu_0 + RT \ln x, \quad (6.5)$$

где x — молярная доля твердого тела в растворе, а μ_0 — химический потенциал данного вещества в стандартном состоянии.

Энергия Гиббса и химический потенциал связаны соотношением

$$G = \sum \mu_i n_i, \quad (6.6)$$

где μ_i — химический потенциал компоненты i массой n_i при постоянных объеме и температуре. Поэтому растворение удобно рассматривать в терминах химических потенциалов.

Химический потенциал твердого растворяющегося вещества μ^s зависит от температуры и не определяется концентрацией вещества в растворе. Следовательно, из графического представления зависимости μ от $\ln x$ и $\mu = \mu^s = \text{const}$ (рис. 6.2) можно получить растворимость данного вещества.

Если уравнение (6.5) сохраняет свой характер при всех значениях концентрации x , такой раствор называют идеальным. Однако в большинстве случаев это уравнение применимо только к разбавленным растворам и линейная зависимость $\mu = f(\ln x)$ при больших значениях x становится нелинейной. Для реальных растворов вместо уравнения (6.5) используется уравнение

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a. \quad (6.7)$$

Здесь a — активность вещества в растворе, которая равна $\chi\gamma_{\pm}$, где γ_{\pm} — коэффициент активности.

Используя уравнения (6.5) и (6.7), практически невозможно вычислить растворимость кристалла из-за трудностей, встречающихся при определении химических потенциалов μ и μ_0 и коэффициента активности γ_{\pm} .

Далее, точная оценка $\Delta H_{\text{сольв}}$ и ΔG затруднительна. Однако, изучая растворимость кристалла, можно делать общие выводы качественного характера. Отметим, что растворимость зависит от типа вещества, природы растворителя и температуры. На растворимость оказывает также влияние размер растворяющихся частиц. В работе [129] этот вопрос рассмотрен подробно, тогда как в работе [557] содержится лишь краткая информация.

6.3. Растворители для кристаллов и оценка растворимости кристаллов в растворителях, отличных от воды

В настоящем разделе мы обсудим следующие вопросы: что является критерием при выборе растворителя для кристалла? Как можно установить растворимость некоторого вещества в различных растворителях?

Рассмотрим вещество с соотношением катионов и анионов 1:1 и еще раз используем уравнение (6.3). Энергию, требуемую для растворения кристалла в расчете на пару ионов, можно записать как [194]

$$\Delta H_p = N_A z^2 e^2 \left[\frac{\alpha_m}{a_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) \right], \quad (6.8)$$

где r_+ и r_- — радиусы катионов и анионов в вакууме, а ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Поскольку ионы растворенного вещества в растворе сольватированы, эффективный радиус R гидратированного иона отличается от кристаллографического радиуса r . Следовательно, вместо r_+ и r_- радиусы ионов в растворителе есть R_+ и R_- и вышеприведенное уравнение можно написать в виде

$$\Delta H_p = N_A z^2 e^2 \left[\frac{\alpha_m}{a_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \right]. \quad (6.9)$$

Для многих ионных кристаллов $n \approx 8$, и для решеток типа поваренной соли, хлорида цезия и цинковой обманки α_m имеет значения 1,7426, 1,7627 и 1,6381 соответственно [194].

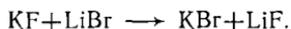
Уравнения (6.8) и (6.9) можно использовать для того, чтобы узнать, будет ли растворяться данный кристалл в некото-

ром растворителе с диэлектрической проницаемостью ϵ . Однако, поскольку положительный член в правой части определяет когезию иона внутри решетки, для описания когезии иона на поверхности необходимо использовать поправочный множитель к этому члену. В грубом приближении этот поправочный множитель можно вычислить, рассматривая различие в координационном числе атомов на поверхности и внутри кристалла.

Кристалл будет растворяться только в случае, когда при этом освобождается энергия [уравнение (6.3)]. Можно показать, что в растворителе с очень большой величиной ϵ , соответствующей кристаллографическим ионным радиусам, все идентичные галоиды не растворимы, тогда как при ϵ , соответствующей эффективным радиусам, щелочные галоиды, за исключением галоидов лития и натрия, растворимы. Последняя ситуация аналогична ситуации с водой, из чего можно заключить, что концепция гидратированных ионов лучше объясняет растворимость щелочных галоидов.

Предполагая, что эффективные радиусы ионов в различных растворителях равны таковым в воде, можно проанализировать характер растворимости кристаллов в растворителях с разной величиной ϵ . Можно заметить, что в растворителях с низкой ϵ растворимость мала. Для щелочных галоидов уравнение (6.9) может быть полезно, однако в соответствии с этим уравнением большинство соединений 2—2, таких как MgO , $BaSO_4$, PbS и т. д., также растворимо, что не соответствует реальности.

Хорошо известно [745], что двойное разложение между различными щелочными галоидами, имеющими структуру поваренной соли, всегда дает такие соединения, в которых наибольший катион спарен с наибольшим анионом, а наименьшие также спарены вместе. В случае двойного разложения $LiBr$ и KF , например в водных растворах, получается LiF и KBr , т. е.



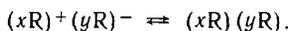
Если a , b , c и d — радиусы ионов K^+ , Li^+ , Br^- и F^- , энергия этих реакций пропорциональна [745]

$$\frac{1}{a+d} + \frac{1}{b+c} - \frac{1}{a+c} - \frac{1}{b+d} = \frac{-(a+b+c+d)(a-b)(c-d)}{(a+d)(b+c)(a+c)(b+d)}. \quad (6.10)$$

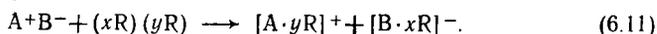
Поскольку $a > b$ и $c > d$, система освобождает энергию, обеспечивая образование KBr и LiF .

Выше мы отметили, что воду и спирты можно рассматривать как упорядоченные структуры, существующие в форме кластеров, заряженных положительно и отрицательно, и что в концентрированных растворах электролитов ионы сохраняют свой кристаллический порядок. Предположим, что такой порядок существует, и примем дополнительную гипотезу о том, что x мо-

лекул растворителя, составляющих катион, и y молекул, составляющих анион, образуют раствор ионной решетки, такой же, как растворенное вещество, так что между заряженными и незаряженными ионами существует равновесие, т. е.



Применим теперь это понятие к растворению соли A^+B^- в соответствии с реакцией



Как вычислено выше, энергию этой реакции можно представить уравнением

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_p}{\alpha_m z^2 e^2 N_A} &= \frac{1}{r_A + r_B} + \frac{1}{r_x + r_y} - \frac{1}{r_A + r_x} - \frac{1}{r_B + r_y} = \\ &= - \frac{(r_A + r_B + r_x + r_y)(r_A - r_x)(r_y - r_B)}{(r_A + r_B)(r_x + r_y)(r_A + r_x)(r_B + r_x)}, \end{aligned} \quad (6.12)$$

где r_A , r_B , r_x и r_y — радиусы A^+ , B^- , xR и yR соответственно.

Из уравнения (6.12) следует, что, поскольку для щелочных галогидов $r_A < r_x$ и $r_y < r_B$, имеется выигрыш в энергии и, значит, они растворимы. Для соединений $2-2$ $r_A < r_x$, но $r_y > r_B$, следовательно, они не растворимы. Зная величины различных радиусов, можно вычислить ΔH_p и, используя уравнения (6.4) и (6.5), оценить x_s , что в данном случае есть растворимость.

Примерную величину растворимости можно получить из уравнения (6.12), если представить соль в виде ионной решетки в растворе. Для ионной решетки электрическая энергия пропорциональна $1/(R_A + R_B)$, где R_A и R_B — радиусы сольватированных ионов. Следовательно, энергия будет пропорциональна $\{c_0(r_A + r_B)/(R_A + R_B)\}^{1/3}$, где c_0 — концентрация раствора в молях на литр. Так как кулоновская энергия кристалла в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ есть U/ϵ , энергия реакции, согласно уравнению (6.12), должна быть равна $\epsilon^{-1} \{c_0(r_A + r_B)/(R_A + R_B)\}^{1/3}$. Следовательно, из (6.12) имеем

$$c_0 = \epsilon^3 \frac{(R_A + R_B)}{(r_A + r_B)} \left[\frac{(r_A + r_B + r_x + r_y)(r_A - r_x)(r_y - r_B)}{(r_A + r_B)(r_x + r_y)(r_A + r_x)(r_B + r_x)} \right]^3. \quad (6.13)$$

Величина знаменателя в кубическом члене для ионов в воде для большинства щелочных галогидов равна ~ 160 . Их растворимость в воде можно записать в виде

$$c_0(H_2O) = \frac{1}{8} \frac{(R_A + R_B)}{(r_A + r_B)} [(r_A + r_B + r_x + r_y)(r_A - r_x)(r_y - r_B)]^3. \quad (6.14)$$

Предполагая, что радиусы ионов в разных растворителях одинаковы, отношение растворимости соли в растворителях с

разными диэлектрическими проницаемостями ϵ и ϵ' можно выразить следующим образом:

$$\frac{c_0}{c_0} = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon'} \right)^3. \quad (6.15)$$

Следует подчеркнуть, что вследствие не совсем точных значений радиусов сольватированных ионов уравнения (6.13) и (6.14) могут дать неверное значение для растворимости кристалла в определенном растворителе. Однако уравнение (6.15) независимо от недостатков интерпретации удобно использовать для вычисления растворимости соли в растворителях, отличных от воды, при условии, что ее растворимость в воде и диэлектрическая проницаемость растворителя известны из литературных источников.

Данные по растворимости ряда щелочных галоидов в некоторых органических растворителях, таких как спирты, имеются. Вычисленные значения всегда выше экспериментальных. Это означает, что показатель должен быть больше трех. При показателе со значением 6 значение растворимости ближе к экспериментальной величине. Это становится понятно, если иметь в виду предположение, сделанное при выводе рассматриваемого уравнения: радиусы ионов в различных растворителях одинаковы. За исключением случая очень больших ионов, этого обычно не бывает. Как правило, радиус иона возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя.

Для плохо растворимых солей Измайлов [403] предложил следующее соотношение между растворимостью кристалла и диэлектрической проницаемостью:

$$\log c_0 = C + (\beta'\mu - \beta)/\epsilon, \quad (6.16)$$

где C , β и β' — постоянные, а μ — дипольный момент жидкости с диэлектрической проницаемостью ϵ . Величина β значительно больше, чем β' , а $\mu = 1,7$ для спиртов и $3,0$ для кетонов. Следовательно, множитель $(\beta'\mu - \beta)$, как правило, имеет отрицательную величину и растворимость соли снижается с уменьшением ϵ (рис. 6.3).

6.4. Температурная зависимость растворимости

Растворимость большинства веществ увеличивается с ростом температуры, однако имеются также вещества, для которых растворимость возрастает очень слабо и даже уменьшается. Для некоторых веществ кривая растворимости имеет разрыв, что указывает на наличие фазового перехода. Кривые раство-

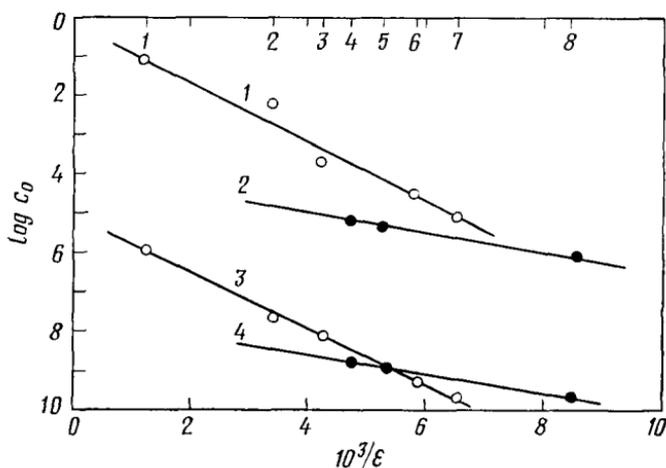


Рис. 6.3. Зависимость логарифма растворимости CsCl (кривые 1, 2) и солей AgCl (кривые 3, 4) от обратной диэлектрической проницаемости воды; кривые 1, 3 относятся к спиртам, а кривые 2, 4 — к кетонам. На верхней горизонтальной оси указаны растворители: 1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — бутанол; 7 — амиловый спирт; 8 — метилпропиловый кетон [403].

римости для двух различных фаз соли соединяются в точке перехода, а для некоторых солей, например сульфата железа, получают ряд таких точек. Ниже точки перехода растворимость вещества может возрасти, тогда как выше этой точки она может падать с увеличением температуры, или наоборот.

Большинство веществ растворяется в своих почти насыщенных растворах с поглощением тепла (т. е. теплота растворения ΔH_p отрицательна), что увеличивает температуру этих растворов, приводя таким образом к росту растворимости с температурой. О таких веществах говорят, что они имеют положительный температурный коэффициент растворимости. Некоторые вещества растворяются в своих почти насыщенных растворах с выделением тепла (ΔH_p положительна), что уменьшает температуру, тем самым снижая растворимость с ростом температуры. Такие вещества имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости. Эти тенденции кривой растворимости следуют из принципа Ле Шателье, согласно которому находящаяся в равновесии система, подвергнутая изменению температуры или давления, сама перестраивается в новое равновесное состояние так, чтобы ослабить действие произведенного изменения.

На основании уравнений зависимости количества растворенного вещества в жидком и твердом состояниях от давления паров температурная зависимость растворимости задается уравнением Ле Шателье [403]

$$\frac{dx_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}. \quad (6.17)$$

где x_s — молярная доля растворенного вещества, а $\Delta H_{\text{пл}}$ — энтальпия его плавления. В точке плавления $x_s = 1$. Интегрируя уравнение (6.17) и используя условие $x_s = 1$, получим идеальное уравнение растворимости

$$\ln x_s = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}} - \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT}, \quad (6.18)$$

где $T_{\text{пл}}$ — точка плавления растворяемого вещества.

Для большинства систем обычно наблюдается линейная зависимость $\ln x_s$ от $1/T$, согласно следующему уравнению:

$$\ln x_s = A - \Delta H_p/RT, \quad (6.19)$$

где A — постоянная, а ΔH_p — теплота растворения. Приведенное уравнение аналогично уравнению (6.18), однако в некоторых случаях $A = \Delta H_{\text{пл}}/RT_{\text{пл}}$ и $\Delta H_p = \Delta H_{\text{пл}}$. Это связано с тем, что идеальное уравнение растворимости не учитывает природу растворителя. Идеальная растворимость наблюдается только в тех случаях, когда нет взаимодействия между растворяемым веществом и растворителем, т. е. когда теплота смешивания $\Delta H_{\text{см}}$ растворенного вещества и растворителя равна нулю.

Растворы, находящиеся в соответствии с уравнением (6.19), т. е. $\Delta H_p \neq \Delta H_{\text{пл}}$, называют *регулярными*.

Теплота растворения равна сумме теплоты плавления и теплоты смешивания, т. е. $\Delta H_p = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{см}}$. Таким образом, величина $\Delta H_{\text{см}}$ может служить в качестве индикатора взаимодействия растворяемое вещество — растворитель, растворяемое вещество — растворяемое вещество и растворитель — растворитель. Когда величина $\Delta H_{\text{см}}$ положительна, идеальная растворимость больше, чем реальная. Это означает, что типы взаимодействия растворяемое вещество — растворяемое вещество и растворитель — растворитель сильнее, чем взаимодействие растворяемое вещество — растворитель. В этом случае возможно существование в растворе ионных пар, триплетов, квадруплетов и т. д. Когда $\Delta H_{\text{см}}$ отрицательна, идеальная растворимость меньше реальной. Это указывает на то, что взаимодействие растворяемое вещество — растворитель сильнее других типов взаимодействия.

6.5. Зависимость между растворимостью, поверхностной энергией и твердостью кристаллов [707]

Уравнение Гиббса — Томсона (3.8) указывает на то, что между растворимостью и поверхностной энергией кристалла должна существовать связь. Однако для решения этого уравнения требуется знание размера зародышей гомогенного роста, определение которого затруднено, если вообще возможно. Кроме того, величина поверхностной энергии, которая должна быть использована в указанном уравнении, соответствует системе твердое тело — жидкость.

Общезвестно, что поверхностная энергия кристалла, соответствующая границе твердое тело — вакуум, всегда больше, чем поверхностная энергия, полученная для системы твердое тело — вода. Следовательно, можно предполагать, что значение растворимости, полученное из уравнения Гиббса — Томсона, будет больше действительной величины.

Сольватация и, следовательно, растворимость предполагают разрыв связей, существующих между атомами и молекулами, составляющими решетку. Разрыв связей между атомами следует также из таких свойств, как твердость и поверхностная энергия, в частности поверхностная энергия скола кристаллов. Следовательно, между упомянутыми свойствами должна существовать некоторая связь.

На рис. 6.4 показана зависимость между микротвердостью по Виккерсу H_v и поверхностной энергией γ для некоторых скалывающихся кристаллов. Поскольку микротвердость кристалла зависит от нагрузки и времени ее приложения, эту зависимость можно представить уравнением

$$H_v = 10^{-3} \gamma^2, \quad (6.20)$$

где единицами H_v и γ являются кгс·мм⁻² и дина·см⁻¹ соответственно.

Графики поверхностной энергии γ в зависимости от растворимости c_0 ряда солей представлены на рис. 6.5. Интересно отметить, что данные, относящиеся к кристаллам типа поваренной соли, несмотря на изменение растворимости в широком диапазоне ($8 \cdot 10^{-3}$ — $1,6 \cdot 10^2$ г/100 мл), укладываются в основном на одну прямую линию. Аналогичная ситуация имеет место для кристаллов типа ADP, KDP и RDP. Кривые, приведенные на рис. 6.5, можно описать соотношением¹⁾

$$\gamma = B c_0^{1/n}, \quad (6.21)$$

¹⁾ Исследование зависимости свободной поверхностной энергии γ от c_0 см. в работах [578, 921, 922]. (В оригинальной статье γ и c_0 перепутаны.)

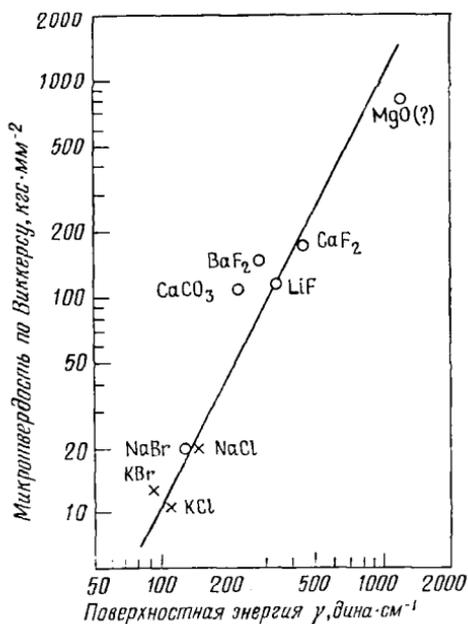


Рис. 6.4. Связь между микротвердостью по Виккерсу H_v сколов и свободной поверхностной энергией γ для некоторых кристаллов [707].

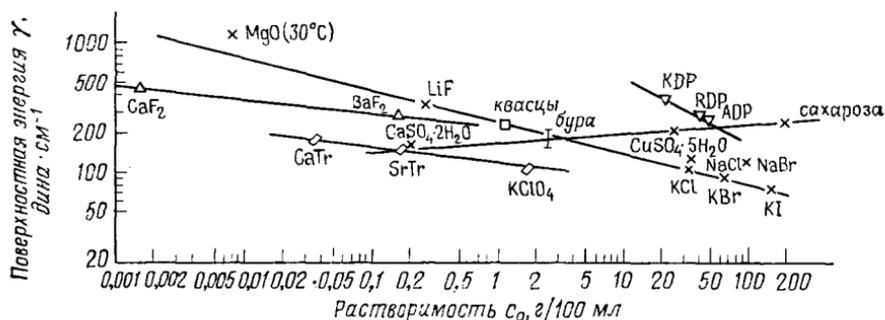


Рис. 6.5. Связь между растворимостью c_0 и поверхностной энергией γ для некоторых кристаллов [707].

где B и n — постоянные (см. табл. 6.1). Величина n характеризует тип решетки, тогда как B является характеристикой не только типа решетки, но и размеров анионов и катионов.

Объединяя уравнения (6.20) и (6.21), можно написать соотношение между H_v и c_0 в виде

$$c_0 = (316 H_v^{1/2} / B)^n, \quad (6.22)$$

Таблица 6.1. Значения постоянных B и n в уравнении (6.22), относящихся к поверхностной энергии и растворимости

Структура	B	n
Кубическая типа каменной соли	260—300	—5
Кубическая типа флюорита	230	—10
Ромбическая	122	—10
Тетрагональная	2000	—2
Моноклиная	170	+14

где единицами s_0 и H_v являются г/100 мл растворителя и кгс/мм⁻² соответственно. Таким образом, используя величины B и n , указанные в табл. 6.1, можно вычислить растворимость кристалла. Однако при этом предполагают, что используется величина H_v для плоскостей с малыми индексами (F -грань). Данные по величине γ , приведенные в литературе, характеризуются значительным разбросом, а теоретически оценить или экспериментально определить эту величину для некоторых кристаллов довольно сложно. В то же время данных по твердости вполне достаточно, а в случае, когда твердость не известна, ее можно легко определить. Если известна твердость M по шкале Мооса, то можно использовать соотношение [554]

$$H_v = 2,9 M^3. \quad (6.23)$$

Связь между твердостью при царапании H_s и твердостью по Моосу выражается соотношением [707]

$$H_s = M^4. \quad (6.24)$$

Приведенные выше уравнения (6.20) и (6.21) являются чисто эмпирическими. Необходимо приложить усилия, чтобы выяснить их физическую природу. Имеются работы, где выявлена определенная корреляция между твердостью и энергией, необходимой для образования дефектов Шоттки в щелочных галоидах [757], а между твердостью и энергией решетки множества кристаллов [656, 596].

6.6. Комплексы в растворе и их структура [721]

Ионы соли в растворе не существуют по отдельности с радиусом, соответствующим их кристаллографическому радиусу. Имеется множество наблюдений, например по энтропии раствора ионов в воде, по подвижности ионов в растворителях, по коэффициентам активности электролита и т. д., которые ука-

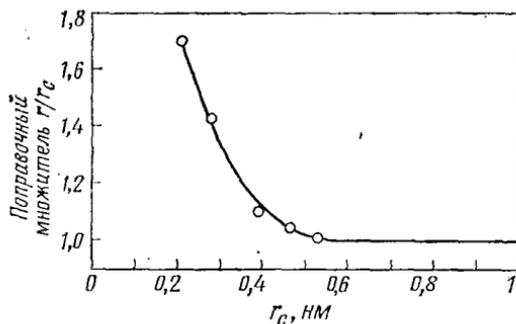


Рис. 6.6. Поправочный множитель для радиуса в формуле Стокса в воде при 25 °С [685].

зывают на то, что молекулы вещества растворителя окружают в растворе ионы.

Для водных растворов имеется несколько методов оценки числа молекул воды, связанных с ионом. Ниже мы опишем метод определения числа молекул воды, участвующих в гидратации ионов в водном растворе [685]. Для этой цели используются данные по ограничению подвижностей ионов, полученные из измерений электропроводности.

Предельная подвижность V_0 некоторого иона в растворителе с вязкостью η_0 задается формулой Стокса

$$V_0 = \frac{ze}{6\pi r_c \eta_0}. \quad (6.25)$$

Следовательно, скорость ионов обратно пропорциональна их эффективному радиусу r_c . Согласно наблюдениям, для иона в растворе радиус r_c , вычисленный на основании закона Стокса с использованием данных по подвижности, не согласуется с величиной, оцененной по кристаллографическому радиусу.

Для достаточно больших ионов произведение подвижности иона V_0 и вязкости растворителя η_0 не изменяется с температурой и типом растворителя. Это особенно справедливо в отношении величин r_c , больших 0,5 нм. При меньших r_c для радиусов, полученных по закону Стокса, используется поправочный множитель. Его получают следующим образом.

Радиус r ионов тетраалкила (NR_4^+), более высокие гомологи которых подчиняются закону Стокса, определяют на основании молекулярных объемов, а также по длинам связей и углам между различными группами. Радиус по закону Стокса вычисляют из предельных подвижностей этих ионов. Отношение r/r_c есть поправочный множитель для закона Стокса в воде. Затем строят график зависимости поправочного множителя r/r_c от r_c

Т а б л и ц а 6.2. Кристаллографический радиус, эффективный радиус гидратированных ионов и число молекул воды, участвующих в гидратации некоторых катионов¹⁾

Катион	Кристаллографический радиус r_+ , нм	Эффективный радиус R_+ , нм	Гидратационное число n
NH ₄ ⁺	0,148	0,27	2,3
Li ⁺	0,060	0,37	7
Na ⁺	0,095	0,33	5
K ⁺	0,133	0,27	2,3
Rb ⁺	0,148	0,29	2
Cs ⁺	0,169	0,26	2
Hg ⁺	0,0965	(0,33)	(5)
Ca ²⁺	0,099	0,41	9—10
Ba ²⁺	0,135	0,40	9
Sr ²⁺	0,113	0,41	9—10
Pb ²⁺	0,121	(0,40)	(9)
Cd ²⁺	0,097	0,43	11
Mg ²⁺	0,065	0,43	11
Mn ²⁺	0,080	(0,43)	(11)
Cu ²⁺	0,096	(0,43)	(11)
Co ²⁺	0,072	0,44	11—12
Ni ²⁺	0,069	(0,43)	(11)
Hg ²⁺	0,110	(0,41)	(9—10)
Sn ²⁺	0,071	(0,43)	(11)
Zn ²⁺	0,074	(0,43)	(11)
Al ³⁺	0,050	0,47	14—15
Fe ³⁺	0,067	0,46	13—14
Bi ³⁺	0,120	(0,45)	(12—13)

¹⁾ Величины R_+ и n , приведенные в скобках, требуют уточнения.

(рис. 6.6). Поправочный множитель, который следует использовать, получают из этой кривой для соответствующего закону Стокса радиуса иона, вычисленного по его подвижности. Этот скорректированный по закону Стокса радиус R иона можно затем использовать для определения его объема $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ и среднего числа молекул воды, входящих в гидратированную частицу, $n = V/30$.

Значения радиусов и число молекул воды, окружающих некоторые ионы в водных растворах, определенные с использованием описанных выше процедур, приведены в табл. 6.2 и 6.3. В этих таблицах значения r , вызывающие сомнение, и вероятные значения R (по результатам рассмотрения размера или структуры других ионов) даны в скобках.

С начала тридцатых годов накоплено большое количество данных по состоянию органических и неорганических соединений в различных растворителях, полученных с применением ин-

Таблица 6.3. Кристаллографический радиус, эффективный радиус гидратированных ионов и число молекул воды, участвующих в гидратации анионов¹⁾

Анион	Кристаллографический радиус r_- , нм	Эффективный радиус R_- , нм	Гидратационное число n
F ⁻	0,136	0,33	5
Cl ⁻	0,181	0,25	1
Br ⁻	0,195	0,26	1—2
I ⁻	0,216	0,25	1
NO ₃ ⁻	(0,25)	0,27	1
HSO ₄ ⁻	(0,25)	0,26	0—1
HCOO ⁻	(0,20)	0,33	3—4
CH ₃ COO ⁻	(0,25)	0,36	4—5
SO ₄ ²⁻	(0,25)	0,36	4—5

¹⁾ Величины r_- , приведенные в скобках, требуют уточнения.

фрактальной, рамановской спектроскопии, спектроскопии ультрафиолетового и видимого диапазонов, а также классических физико-химических методов. Ссылки, относящиеся к веществам, идентифицированным методом спектроскопии, собраны в книге [304], а подробные сведения о некоторых материалах можно найти в работах по сложным соединениям [43, 419]. Литература по идентификации комплексов с использованием классических методов приведена в книгах по сложным соединениям [43, 419, 306].

Йоргенсен [419] составил обширный список солей наиболее распространенных хлорокомплексов по данным, полученным с помощью спектроскопических и классических физико-химических методов при разной концентрации HCl в водных растворах. Список таких веществ в водных растворах некоторых неорганических солей, обычно используемых при селективном травлении щелочно-галогенидных кристаллов, дан в табл. 6.4. Таблица показывает, что большинство этих веществ при низкой концентрации HCl является водными соединениями. При более высокой концентрации HCl ионы хлора замещают молекулы воды, входящие в состав комплекса.

Полярграфия и электрометрическое титрование, используемые для идентификации комплексов в растворах, содержащих большие концентрации солей, показали образование связанных и несвязанных форм солей [43]. Соли кадмия представляют собой комплексы, находящиеся в своих недиссоциированных формах. Таким образом, эффект увеличения концентрации соли аналогичен эффекту увеличения концентрации HCl [419].

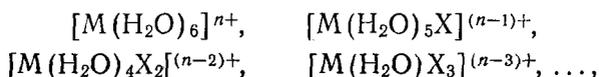
Таблица 6.4. Хлорокомплексы доминирующие в водном растворе HCl при разной концентрации и комнатной температуре

Ион	1M HCl	8M HCl	13M HCl
Ag(I)	AgCl ₂	AgCl ₄ ³⁻	AgCl ₄ ³⁻
Cd(II)	CdCl ₃ (H ₂ O) _x ⁻	CdCl ₄ ²⁻	CdCl ₄ ²⁻ (?)
Hg(II)	HgCl ₄ ²⁻	HgCl ₄ ²⁻	HgCl ₄ ²⁻
Mn(II)	MnCl(H ₂ O) ₅ ⁺	MnCl ₂ (H ₂ O) ₄	MnCl ₃ (H ₂ O) ⁻ (?)
Cu(II)	CuCl(H ₂ O) ₃ ⁺	CuCl ₂ (H ₂ O) ₂ CuCl ₃ ⁻ (?)	CuCl ₄ ²⁻
Co(II)	Co(H ₂ O) ₆ ²⁺	CoCl(H ₂ O) ₅ ⁺	CoCl ₃ (H ₂ O) ₃ ⁻ , CoCl ₄ ²⁻
Ni(II)	Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺	Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺	NiCl(H ₂ O) ₅ ⁺
Pb(II)	PbCl ₂ (H ₂ O) _x	PbCl ₄ ²⁻	PbCl ₄ ²⁻ (?)
Zn(II)	ZnCl(H ₂ O) _x ⁺	ZnCl ₃ (H ₂ O) _y ⁻	ZnCl ₄ ²⁻ (?)
Sn(II)	SnCl ₂ (H ₂ O), SnCl ₃ ⁻	SnCl ₃ ⁻	SnCl ₃ ⁻ (?)
Sn(IV)	(?)	SnCl ₄ (H ₂ O) ₂ , SnCl ₅ (H ₂ O) (?)	SnCl ₆ ²⁻
Cr(III)	Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	CrCl(H ₂ O) ₅ ²⁺	CrCl ₂ (H ₂ O) ₄ ⁺
Fe(III)	FeCl(H ₂ O) ₅ ²⁺	FeCl ₃ (H ₂ O) ₃ , FeCl ₄ ⁻	FeCl ₄ ⁻
Bi(III)	BiCl ₅ ²⁻	BiCl ₅ ²⁻ или BiCl ₆ ³⁻	BiCl ₅ ²⁻ или BiCl ₆ ³⁻

В безводном этаноле образуются комплексы, содержащие молекулы этанола, связанные с ионами металла; как правило, соль не диссоциирована полностью, и некоторые анионы часто скоординированы с ионом металла [834, 43]. Добавление нескольких процентов воды к спирту дает комплексные соединения, которые образуются в слабых водных растворах [685]. В водных растворах при повышенных температурах образуются комплексы с составом, идентичным тому, который получается в спиртовой среде или в водных растворах, содержащих высокую концентрацию HCl [519].

Бромиды и иодиды ионов металлов также образуют комплексы, которые аналогичны таковым, образуемым хлоридами металлов [519, 27, 28].

Приведенные выше данные можно суммировать в следующей последовательности комплексов [33, 29, 30]:



где M^{n+} — ион металла, а X^- — одновалентный анион. Эффект добавления к водному раствору большего количества соли или HCl, использования спиртового растворителя или увеличения температуры раствора дает комплексы, в составе которых молекулы воды заменены галогидом.

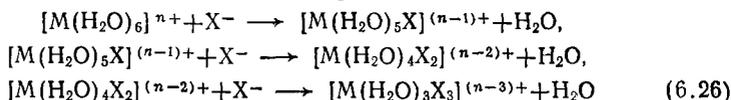
Таблица 6.5. Положения пиков спектров ультрафиолетового и видимого излучения $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 в разных растворителях и возможные комплексы в растворе [715]

Концентрация, М	H_2O		CH_3OH		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	
	Пик, нм	Комп-лекс ¹⁾	Пик, нм	Комп-лекс ¹⁾	Пик, нм	Комп-лекс ¹⁾	Пик, нм	Комп-лекс ¹⁾
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$								
$>5 \cdot 10^{-2}$	280	а	—	—	—	—	—	—
$2-5 \cdot 10^{-2}$	250	б	245—365	з	260—415	з	—	—
$0,5-1,2 \cdot 10^{-2}$	230	б, в	—	—	—	—	270—360	з
$0,5-1,2 \cdot 10^{-3}$	210	в	270	а	260, 290	а, з	—	—
$1,4-3,0 \cdot 10^{-4}$	—	—	240, 270	а, б	275	а	295	а, з
$2,9-6 \cdot 10^{-5}$	—	—	240	б	265	б	—	—
$<1,5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	280	а
FeCl_3								
$3,1 \cdot 10^{-2}$	250—400	г	—	—	—	—	—	—
$6,2 \cdot 10^{-3}$	250—400	г	—	—	—	—	265—390	г
$1,24 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—	250, 315, 363	г
$3,1 \cdot 10^{-4}$	230, 295	д, е	—	—	—	—	—	—
$6,2-12,4 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	245, 315, 363	г
$3,1 \cdot 10^{-5}$	215, 260—270	ж	—	—	—	—	245, 315, 363	г
¹⁾ Комплексы: а) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ г) $[\text{FeCl}_4]^-$ ж) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ б) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]^+$ д) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ з) $[\text{CuCl}_2]_n$ в) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^{2+}$ е) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^+$								

Авторы работы [715] получили спектры ультрафиолетового и видимого излучения растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 в воде и спиртах при разной концентрации соли и путем сравнения положений пиков с данными для известных комплексов, приведенными в литературе, идентифицировали состав комплексов, присутствующих в растворе. Однако по ультрафиолетовым и видимым спектрам растворов CdCl_2 оказалось невозможно идентифицировать комплексы, присутствующие в растворе. Применяв другую процедуру, при которой изучалось влияние напряжения, прикладываемаемого к двум электродам, подобно тому как это сделали авторы работы [74], на морфологию ямок травления, удалось установить, что в случае CdCl_2 также образуются различные комплексы. Возможные комплексы этих солей приведены в табл. 6.5. Согласно указанной таблице, концентрация соли, требуемая для образования определенного комплекса, уменьшается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя, т. е. с добавлением группы CH_2 в определенных гомологических рядах растворителей.

6.7. Устойчивость комплексов

Образование замещенных комплексов из водных комплексов как результат замещения молекулы воды лигандом X^- имеет место в соответствии с реакциями [56]:



и т. д.

Равновесные постоянные неустойчивости K_n таких соединений, как M_aL_n , $M_a \cdot L_{n-1}$, $M_a \cdot L_{n-2}$, ..., и постоянные растворимости K_p соединения M_aL_n , приведенные в литературе [90], определяются следующим образом:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}, \quad \text{а} \quad K_p = [M]^a [L]^n, \quad (6.27)$$

где M — ион металла, а L — лиганд. Исследование величин K_n показывает, что обычно имеет место соотношение

$$K_{[ML_n]} > K_{[ML_{n-1}]} \longrightarrow K_{[ML_{n-2}]} > \dots$$

Хотя постоянные неустойчивости гидратированных комплексов не известны, можно предположить, что порядок постоянных неустойчивости последовательно замещенных комплексов аналогичен, т. е.

$$K_{[M(H_2O)_6]^{n+}} > K_{[M(H_2O)_5X]^{(n-1)+}} > K_{[M(H_2O)_4X_2]^{(n-2)+}} > \dots \quad (6.28)$$

Постоянные неустойчивости галоидов ионов металла можно классифицировать на две группы. В первую группу, где неустойчивость изменяется в порядке $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, включены га-

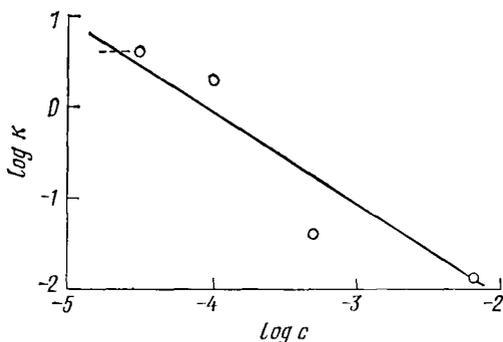


Рис. 6.7. Связь между постоянной неустойчивости K и концентрацией $FeCl_3$ в водном растворе [721].

лоиды Fe^{2+} , F^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} и Li^+ . Во вторую группу, где неустойчивость изменяется в последовательности $\text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^-$, входят галоиды Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cs^+ . Неустойчивость SO_4^{2-} не следует регулярному порядку в приведенной выше классификации.

С помощью химических методов не удается обнаружить молекулы воды в комплексах, однако возможно определить постоянные неустойчивости. Поэтому выше мы предполагали, что данные представляют порядок постоянных неустойчивости водных соединений. Если бы это было верно, то нетрудно заметить, что соотношения между постоянной неустойчивости и концентрацией соли можно представить (рис. 6.7) как

$$K_n = K_0 c^{-q'}, \quad (6.29)$$

где c — молярная концентрация соли, а K_0 и q' — постоянные для данной соли. Для комплексов FeCl_3 K_0 и q' равны соответственно ~ 10 и $\sim 0,67$.

6.8. Размер и заряд комплексов

Значения радиусов гидратированных ионов изменяются от 0,26 до 0,47 нм. Нижний и верхний пределы соответствуют одно- и трехвалентным ионам, тогда как радиус кластера двухвалентного катиона составляет $\sim 0,34$ нм. Это означает, что радиусы сольватированных катионов, обычно используемых при травлении щелочных галоидов, больше 0,3 нм. Можно также полагать, что радиус частиц, содержащих небольшое число ионов X^- , заменяющих равное число молекул воды во внутренней оболочке, не будет сильно отличаться от величины, соответствующей водному соединению.

Заряд в последнем случае всегда равен заряду на негидратированном катионе и положителен. С заменой лиганда заряд уменьшается и наконец становится нейтральным или отрицательным [уравнение (6.26)].

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ: ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворение кристаллов происходит как результат зарождения мономолекулярных ямок травления и движения образовавшихся таким образом элементарных ступеней по поверхности кристалла. Нормальная скорость травления на местах выхода дислокаций на поверхность кристалла v_n в направлении, перпендикулярном исследуемой поверхности, и боковая, или тангенциальная, скорость роста элементарных ступеней вдоль поверхности v_t определяют образование видимых дислокационных ямок травления. Следовательно, по чисто практическим соображениям необходимо знать влияние различных факторов на скорости травления и на формирование ямок травления в кристаллах различного типа.

В настоящей главе приведен обзор опубликованных экспериментальных данных, касающихся кинетики и механизма травления, и там, где это возможно, показана связь между экспериментальными наблюдениями и теоретической интерпретацией. Для того чтобы облегчить сравнение экспериментальных результатов, полученных для различных материалов, как между собой, так и с теоретическими данными, кристаллы поделены на пять классов в зависимости от их растворимости и характеристик травления (см. гл. 5 и 10). Три первых класса включают диэлектрики и изоляторы, классификация которых основана на составе типичных травителей для них. Типичный травитель для щелочных галонидов обычно содержит спирт или органическую кислоту, к которым добавлено небольшое количество примеси (см. разд. 7.1). Чистая вода приводит к образованию контрастных дислокационных ямок травления на растворимых в воде диэлектриках и изоляторах (см. разд. 7.2). В случае водонерастворимых диэлектриков и изоляторов в качестве травителей используются кислоты и щелочи, однако при этом травление идет без изменения степеней окисления ионов кристалла (разд. 7.3). Четвертый и пятый классы включают в себя металлы и полупроводники (разд. 7.4 и 7.5). В противоположность травлению водонерастворимых диэлектриков и изоляторов травление металлов и полупроводников предполагает изменение степени окисления, а их неодинаковое поведение при травлении связано с концентрацией носителей заряда.

7.1. Щелочно-галогидные кристаллы

7.1.1. Влияние добавленных солей и их концентрации

Влияние примесей и их концентрации в растворителе на микроморфологию поверхности и на скорости травления наблюдали многие исследователи [294, 398, 394, 688, 396, 400, 674, 695, 478, 539, 323—325, 327, 328, 722, 848, 821, 720, 725, 830, 829, 312, 49]. Влияние концентрации ионов Fe^{3+} в воде на форму ямок травления в местах выхода дислокаций на грань (100) LiF показано на рис. 7.1. Как можно видеть, травление поверхности в дистиллированной воде дает широкие, нечеткие, нерегулярные ямки травления (рис. 7.1, *a*); добавление FeF_3 приводит к образованию контрастных ямок травления (рис. 7.1, *б—г*). При оптимальной концентрации примесей образуются пирамидальные ямки, причем их боковые стороны параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$ (рис. 7.1, *в*), а при еще более высокой концентрации примеси они приобретают круглую форму.

Обычно с изменением концентрации примеси в растворителе форма дислокационных ямок травления изменяется от ориентации $\langle 100 \rangle$ к $\langle 110 \rangle$ (положительный цикл) или от $\langle 110 \rangle$ к $\langle 100 \rangle$ (отрицательный цикл). Однако авторы работ [325, 327] обнаружили, что если количество воды в этаноле выбрано должным образом, то на грани (100) кристаллов NaCl можно наблюдать оба цикла формирования ямок травления (рис. 7.2). О подобных результатах имеются и более поздние сообщения [720, 722, 725]. Интересная особенность этих результатов состоит в том, что в более «быстрых» растворителях переход от ориентации $\langle 100 \rangle$ к $\langle 110 \rangle$ осуществляется через октагональные ямки травления, а при переходе от ориентации $\langle 110 \rangle$ к $\langle 100 \rangle$ ямки имели круглую форму. Фактически ямки травления $\langle 100 \rangle$, образовавшиеся при более высокой концентрации примеси, также имели тенденцию к округлению.

Гилман и др. [294] предполагали, что ионы Fe^{3+} , содержащиеся в растворителе, избирательно хемосорбируются в местах перегиба, а не на ступенях и краях поверхности. Они пришли к заключению, что для селективного травления грани (100) LiF катион примеси должен иметь кристаллографический радиус в пределах 25% радиуса Li^+ и заряд, благоприятный для образования стабильного комплекса с тремя ионами фтора на местах перегиба. Последующие исследования показали (см. табл. 10.3), что эти требования к заряду и размеру, как предполагали авторы работы [294], не удовлетворены (см. табл. 10.4). Однако значение комплексообразующих свойств катиона примеси под-

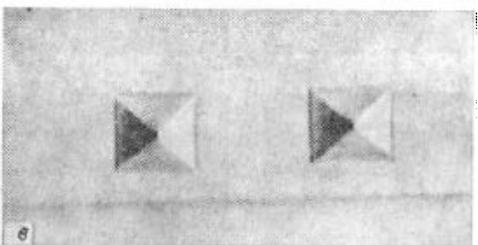
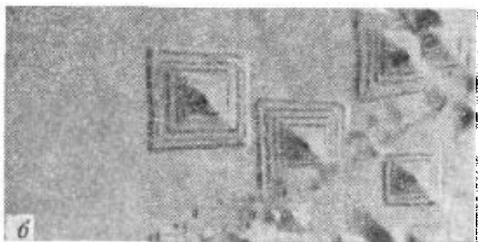


Рис. 7.1. Влияние увеличения концентрации FeF_3 в дистиллированной воде на форму ямок травления на поверхности (100) кристаллов LiF : *a* — примесь отсутствует; *б* — мольная доля $0,5 \cdot 10^{-6}$; *в* — мольная доля $2 \cdot 10^{-6}$; *г* — мольная доля $8 \cdot 10^{-6}$; время травления 2 мин [294].

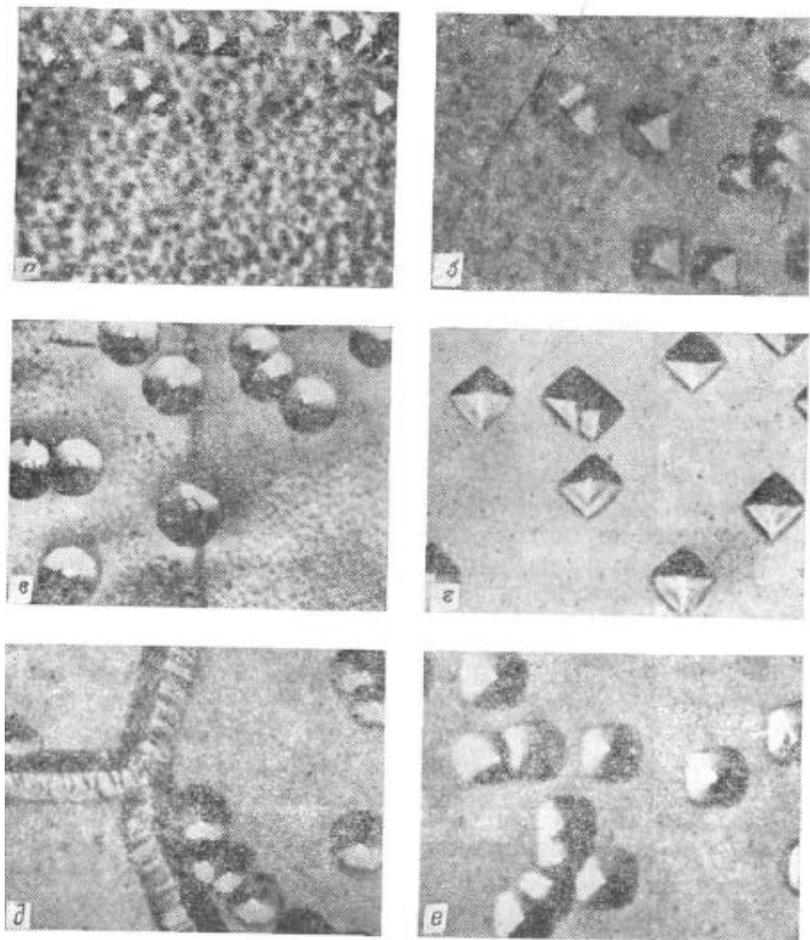


Рис. 7.2. Влияние увеличения концентрации CdCl_2 (от *a* к *e*) в 97,5%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на форму ямок травления на грани (100) кристаллов NaCl [325].

черкивалось многими исследователями [695, 478, 848, 830, 829, 821, 327, 328, 312, 720, 725, 722, 550, 551, 74, 75].

Было установлено (рис. 7.3), что с увеличением концентрации примеси в растворителе значения v_p , v_t и v_n уменьшаются [294, 398, 400, 695, 49, 325] или возрастают [695, 49, 829]. В то же время в работах [720, 725] было сообщено, что в растворителях, которые с увеличением концентрации $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дают как отрицательные, так и положительные циклы на грани (100)

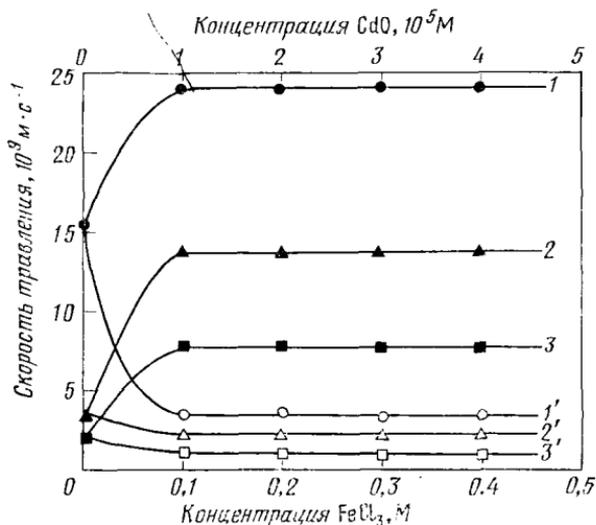


Рис. 7.3. Влияние добавления FeCl_3 (кривые 1, 2, 3) и CdO (кривые 1', 2', 3') на v_i (кривые 1, 1'), v_p (кривые 2, 2') и v_n (кривые 3, 3') для грани (100) NaCl в CH_3COOH при 22°C и 400 оборот/мин [49].

CsI , величина v_i сначала растет, а затем падает, обнаруживая пик, соответствующий концентрации $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при которой формируются восьмигранные или круглые ямки в отрицательном цикле. Однако полученные позже результаты [722] показали, что максимумы кривых v_i от $c_{\text{прим}}$ не всегда соответствуют восьмигранным или круглым ямкам травления. Наблюдалось также [722], что как v_i , так и v_n увеличиваются или уменьшаются одновременно, однако v_p всегда уменьшается при росте концентрации примеси (см. рис. 9.30).

7.1.2. Влияние недосыщения и добавления воды, кислоты и органических жидкостей

Рожанский и др. [695] исследовали образование ямок травления, тангенциальную скорость селективного травления и скорость полирования кубических плоскостей кристаллов NaCl в уксусной кислоте, содержащей H_2O , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 , и в ряде органических растворителей. Они нашли, что тангенциальная скорость травления в уксусной кислоте линейно увеличивается с добавлением воды, но при содержании воды выше 2,5% ямки теряют свою форму. Добавление к уксусной кислоте минеральных кислот приводит к увеличению скорости травления. В случае HNO_3 скорость резко увеличивается при концентрации кислоты выше 30%, однако ямки сохраняют свою форму

Таблица 7.1. Влияние добавления H_2O и HNO_3 к CH_3COOH на v_p и v_t для грани (100) NaCl [46]

Состав травителя	$v_p, 10^{-8} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	$v_t, 10^{-8} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	v_t/v_p
Ледяная кислота	0,18	4,2	23,2
+2% H_2O	0,78	33,0	42,3
+6% H_2O	3,54	433,6	122,2
+3% HNO_3	0,79	31,0	39,3
+12% HNO_3	3,57	260,5	73,0

до концентрации 50%. HBr увеличивает скорость травления гораздо быстрее, чем HNO_3 . В случае HBr и H_2SO_4 ямки теряют свою форму при концентрации, превышающей 5 и 1% соответственно.

Обнаружено, что при возрастании концентрации CH_3OH в CH_3COOH тангенциальная скорость травления не возрастает линейно: вначале она увеличивается медленнее, а затем быстрее. В смеси CH_3COOH и CH_3OH (2 : 1) скорость травления изменяется со временем, возможно, благодаря малой скорости реакции между ними. Оказалось, что добавление четыреххлористого углерода, этилацетона, амилацетона и тиоэфира к уксусной кислоте увеличивает только нормальную скорость травления, оставляя тангенциальную скорость неизменной.

Некоторые из приведенных выше экспериментов были повторены в работах [45, 46]. Авторы обнаружили, что добавление H_2O или HNO_3 к CH_3COOH ведет к более быстрому увеличению v_t , чем v_p , и что отношение v_t/v_p (или v_t/v_n) быстро возрастает (табл. 7.1). Следовательно, при достаточно большом добавлении H_2O или HNO_3 ямки размываются. На основании этих экспериментов, а также экспериментов с разной величиной энергии активации для тангенциального травления и полирования, как описано в разд. 7.1.7, авторы работы [46] заключили, что процессы травления и полирования осуществляются независимо. В соответствии с этим наклонные стенки ямок травления также оказывают воздействие на процесс полирования в дополнение к образованию зародышей на совершенной поверхности.

Влияние добавления воды к спиртам, содержащим определенное количество эффективной примеси, на тангенциальную скорость травления было исследовано для плоскостей (100) NaCl [325] и (100) CsI [720, 725]. Результаты оказались аналогичными описанным для NaCl [695, 45, 46].

Приведенные выше данные по зависимости тангенциальной скорости травления от объемного отношения γ_v добавленного растворителя могут быть представлены соотношением

$$v = v_0 \exp(b\gamma_v), \quad (7.1)$$

где v_0 — скорость травления в растворителе, соответствующая $\gamma_v = 0$, а b — постоянная, величина которой зависит от типа добавленного растворителя.

Влияние добавления воды, кислот или органических жидкостей связано с изменениями недосыщения среды по отношению к данному кристаллу. Действительно, имеется ряд работ, которые показывают влияние недосыщения на образование ямок травления и на скорости травления [294, 695, 478, 398, 400, 722]. Зависимость скорости травления от недосыщения практически линейна для LiF (см. рис. 4.38) [398, 400], но имеет экспоненциальную составляющую для NaCl [721]. Согласно теоретическим выражениям возможны как линейная, так и экспоненциальная зависимости.

7.1.3. Влияние растворителя и кристаллографической ориентации

Для выявления дислокаций в щелочных галоидах использовалось множество растворителей. Из табл. 7.2 следует, что ямки травления могут быть образованы травителями, составленными из растворителей, в которых в той или иной степени растворим данный кристалл. Баранова и Надгорный [48] классифицировали растворители для травления грани (100) NaCl на три ка-

Таблица 7.2. Некоторые растворители, обычно используемые для выявления дислокаций на поверхности (100) различных щелочно-галоидных кристаллов

Кристалл	Растворитель	Литературный источник
CsI	Метанол, этанол, пропанол	[720, 725]
	Уксусная кислота	[548]
KBr	Этиловый спирт	[749, 313]
	Пропионовая кислота	[168]
	Гексиловый спирт	[313]
	Этиловый спирт	[548, 51]
	Метиловый спирт, гексиловый спирт	[313]
KCl	Уксусная кислота	[698]
	Пропионовая кислота	[168]
	Вода	[294]
LiF	Плавиковая кислота	[394]
	Муравьиная кислота	[313]
NaCl	Уксусная кислота	[548, 695, 539]
	Метиловый спирт	[328, 329]
	Этиловый спирт	[325, 548]
	Вода	[186]
NaF	Пропионовая кислота	[168]
	Уксусная кислота	[184]

Таблица 7.3. Скорости полирования v_p (см/с), тангенциального травления v_t (см/с) и нормального травления v_n (см/с) при 22 °С для кристаллов NaCl [47]

Растворитель	(100)			(110)			(111)		
	v_p	v_t	v_n	v_p	v_t	v_n	v_p	v_t	v_n
HCOOH	50	660	60	49	220	14	51	660	80
CH ₃ COOH	0,23	2,6	0,21	0,21	Поли- рование	220	0,16	1,2	0,14
C ₂ H ₅ COOH	0,07	0,7	0,02	0,07			Поли- рование	0,06	0,43
CH ₃ OH	24	440	13,5	24	220	10,8	24	220	27
C ₂ H ₅ OH	1,8	Поли- рование	Поли- рование	1,8	Поли- рование	220	1,6	Поли- рование	27
C ₃ H ₇ OH	0,06			0,05			0,04		

тегории. Растворители категорий I и II приводят к образованию ямок травления, тогда как растворители категории III проявляют полирующие свойства. В категорию I включены быстрые растворители, которые дают ямки травления постоянного наклона, а категория II содержит более медленные растворители, образующие ямки травления, наклон которых уменьшается по мере удаления от места выхода дислокации. Эти авторы также наблюдали, что контраст дислокационных ямок уменьшается в гомологических рядах органических кислот и спиртов при добавлении группы СН₃. Однако способность медленных растворителей выявлять дислокационные ямки травления усиливается добавлением неорганической соли или растворителя, обладающего более высокой растворяющей способностью.

Кузнецов сообщил [487], что макроскопическая скорость растворения граней (100), (110) и (111) кристаллов NaCl в воде практически одинакова, и пришел к выводу, что эта скорость изменяется в зависимости от содержания примеси в кристалле. Автор книги [876] наблюдал анизотропию скоростей травления NaCl, довольно значительную при малых величинах недосыщения. Гилман и др. [294] указали на то, что в H₂O, содержащей небольшое количество NH₄Cl, макроскопические скорости травления граней (100), (110) и (111) сферического кристалла LiF имеют идентичные значения, но уменьшаются в 10 раз при добавлении к H₂O примеси FeF₃, обнаруживая при этом порядок (100) < (110) < (111).

Авторы работы [47] исследовали скорости растворения граней (100), (110) и (111) кристаллов NaCl в алифатических кислотах и спиртах. Обнаружено (табл. 7.3), что величины v_p в HCOOH и CH₃OH практически одинаковые для всех плоскостей, однако в других растворителях v_p изменяется в порядке (100) >

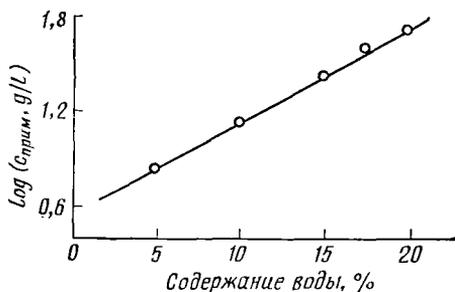


Рис. 7.4. График зависимости концентрации CdCl_2 , требуемой для образования октагональных ямок отрицательного цикла на грани (100) NaCl от содержания воды в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [325].

$>(110)>(111)$. Скорость полирования регулярно снижается в ряде кислот и спиртов с добавлением группы CH_3 . Скорости тангенциального и нормального травления в растворителе также заметно изменяются от плоскости к плоскости.

Эти результаты говорят о том, что анизотропия v_p заметна при низких скоростях травления, когда процесс контролируется сольватацией ионов поверхности в растворителе. Однако дислокационные ямки травления образуются на поверхностях всех ориентаций в быстром растворителе, т. е. при травлении, управляемом диффузией.

7.1.4. Связь между концентрацией примесей и растворимостью кристалла

Согласно имеющимся наблюдениям [548, 518, 324], примеси разной концентрации в одном и том же растворителе помогают выявить дислокационные ямки травления различной ориентации на сколотых гранях некоторых щелочно-галогенидных кристаллов. Подбирая концентрацию примеси, можно получить ямки одинаковой ориентации [324] и определить соотношение между концентрацией примеси и растворимостью кристалла. Подобным же образом можно установить соотношение между растворимостью одного и того же кристалла в смеси двух растворителей и концентрацией примеси, как показано на рис. 7.4 [325].

Приведенные выше результаты показывают, что в случае низкой растворимости некоторого твердого тела или недосыщения данной среды концентрация примеси, необходимая для образования ямок одинаковой ориентации, возрастает. Эти выводы совпадают с наблюдениями, сделанными на морфодромах роста (см. разд. 3.8).

Интересно отметить, что приведенные данные можно представить уравнением

$$\gamma_v = B' \ln c_{\text{прим}} - B' \ln c^0_{\text{прим}}, \quad (7.2)$$

где B' и $c^0_{\text{прим}}$ — постоянные, величина которых зависит от природы примеси, а $c^0_{\text{прим}}$ означает концентрацию примеси, необходимую для получения ямок определенной ориентации. Поскольку γ_v определяет недосыщение или растворимость, а следовательно, и плотность перегибов, выходящих из дислокационного источника, уравнение (7.2) можно наглядно представить изотермой Темкина [см. уравнение (3.80)].

Количество частиц преобладающего комплекса возрастает вместе с концентрацией соли примеси. Следовательно, в приведенном выше случае для смесей растворителей химический состав частиц комплексов, вероятно, одинаков, однако их концентрация увеличивается вместе с концентрацией примеси. Таким образом, разница в концентрациях примеси для образования ямок одинаковой ориентации на одинаковых гранях щелочных галоидов обусловлена разными величинами устойчивости и концентрации комплексов, препятствующих движению перегибов, генерируемых в месте выхода дислокации.

7.1.5. Влияние времени травления

Дислокационные ямки травления в щелочных галоидах со временем растут. Однако при продолжительном травлении в медленных травителях их форма часто изменяется. Форма ямок травления, образующихся после продолжительного травления в некотором травителе, соответствует форме ямок, возникающих после короткого травления в травителе, содержащем меньшее количество той же примеси (см. рис. 9.7).

Авторы работ [398, 821] наблюдали, что на гранях {100} LiF и CsI v_t и v_n уменьшаются с увеличением времени травления в травящих растворах, содержащих примеси. Было обнаружено [48], что для таких растворителей, как HCOOH и CH₃OH, где растворение идет сравнительно быстро, скорости v_t и v_n на грани (100) NaCl не зависят от времени травления, а в более медленных растворителях эти скорости падают с увеличением времени травления (см. рис. 4.40). Считают, что временная зависимость v_t и v_n в медленных растворителях и в травящих растворах, содержащих примеси, а также изменение формы ямок травления при продолжительном травлении определяются зависящей от времени адсорбцией замедляющих травление веществ и молекул растворителя на вновь образованной поверхности (разд. 4.2.2). Эти наблюдения могут быть также объяснены падением недосыщения на дислокационном источнике по мере увеличения времени травления.

7.1.6. Влияние перемешивания

Перемешивание травителя неизменно приводит к изменению формы дислокационных ямок травления [45, 331, 695, 478] и к увеличению скоростей травления щелочно-галондных кристаллов [294, 478, 695, 45, 49].

Если сравнивать с травителем, находящимся в покое, то введение перемешивания вызывает формирование ямок такой формы, которая получается в неподвижном травителе только в том случае, когда концентрация примеси в данном травителе увеличена [478, 331]. В чистом растворителе травление поверхности (100) без перемешивания приводит к образованию участков поверхности $\{0kl\}$ в большей степени, чем травление с перемешиванием [45].

Авторы работы [49] обнаружили, что перемешивание увеличивает v_p в 15—20 раз, тогда как v_t возрастает только в 1,5—2 раза. В CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, содержащих FeCl_3 или CdO , перемешивание приводит к увеличению v_n в два раза, а в чистом CH_3COOH — примерно в семь раз. Влияние перемешивания на скорости травления в чистом CH_3COOH и в CH_3COOH , содержащем FeCl_3 , показано на рис. 7.5. Как следует из этого рисунка, v_t и v_n остаются постоянными при скорости перемешивания $\omega > 25$ оборот/мин, но v_p пропорциональна квадратному корню из скорости перемешивания на протяжении гораздо большего интервала. Наблюдалось также, что добавление примеси

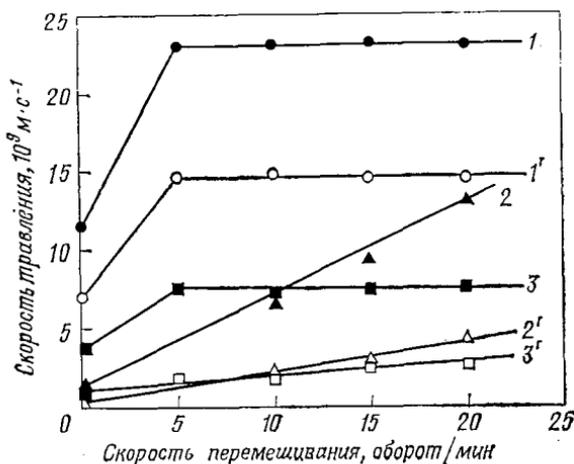


Рис. 7.5. Зависимость скоростей травления v_t (кривые 1, 1'), v_p (кривые 2, 2') и v_n (кривые 3, 3') от скорости перемешивания для грани (100) NaCl при 22°C в CH_3COOH (кривые 1, 2, 3) и в $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{FeCl}_3$ (кривые 1', 2', 3') [49].

Таблица 7.4. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель для полирования и травления кристаллов NaCl в системах без перемешивания

Плоскость	Травитель	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹			Предэкспоненциальный множитель, см·с ⁻¹			Литературный источник
		E_p	E_t	E_n	A_p	A_t	A_n	
(100)	CH ₃ COOH+ +H ₂ O	—	49,8	37,5	—	5,5·10 ⁸	4,5	[45]
	CH ₃ COOH	—	66,2	53,7	—	1,2·10 ⁶	1,0·10 ⁸	[45]
	CH ₃ COOH	35,5	64,2	51,8	0,6	1,0·10 ⁶	5,0·10 ²	[47]
110)	CH ₃ COOH	35,5	—	—	0,6	—	—	[47]
111)	CH ₃ COOH	35,5	61,4	61,4	0,4	1,5·10 ⁵	2,0·10 ⁴	[47]

приводит к уменьшению влияния скорости перемешивания на контраст ямок травления.

Перемешивание может оказывать влияние на скорость травления в том случае, когда процесс растворения ограничивается диффузией как результат уменьшенного недосыщения вблизи поверхности травления, так что скорость зарождения перегибов понижена.

7.1.7. Влияние температуры

Форма дислокационных ямок травления часто изменяется с изменением температуры травления [478, 331]. Влияние увеличения температуры на форму ямки травления аналогично влиянию уменьшения концентрации примеси.

Скорость растворения всегда растет с увеличением температуры травления в травителе [478, 539, 332, 45—47, 49, 400, 829, 849]. Эта зависимость схожа с уравнением Аррениуса:

$$v = A \exp(-E/kT).$$

Оценки величин A и E для травления некоторых щелочных галогенидов сведены в табл. 7.4 и 7.5.

Из таблиц следует, что величина энергии активации зависит от природы примеси, ее концентрации в растворителе, от перемешивания травителя и от кристаллографической ориентации поверхности. Кроме того, E_p гораздо менее чувствительна к перечисленным параметрам, чем E_t и E_n . Такое поведение энергии активации может быть связано с недосыщением, имеющимся во время травления на местах дислокаций, а также в удаленных от них областях. Травление в травителе, содержащем некоторую примесь или смесь растворителей, в которых данный кри-

Таблица 7.5. Энергия активации (кДж·моль⁻¹) для травления и полирования некоторых щелочных галогидов при различных условиях

Кристалл	Плоскость	Растворитель	Примесь	Перемешивание	E_p	E_t	E_n	Литературный источник	
NaCl	(100)	CH ₃ COOH	—	Нет	35,5	65,2	52,8	[46]	
			—	»	35,5	64,2	51,8	[47]	
			—	»	—	66,2	53,8	[45]	
			2% H ₂ O	»	34,6	50,8	37,4	[46]	
			2% H ₂ O	»	—	49,8	37,4	[45]	
			—	Есть	34,6	56,7	38,4	[49]	
			FeCl ₃	»	34,6	55,7	55,7	[49]	
			CdO	»	31,7	43,2	43,2	[49]	
			Абс. C ₂ H ₅ OH	»	30,7	—	—	[49]	
			CdO	»	30,7	65,2	65,2	[49]	
			95% C ₂ H ₅ OH	0,05 мг/л CdCl ₂	Нет	34,5	52,8	—	[332]
			1 мг/л CdCl ₂	»	32,7	51,8	—	[332]	
			1 мг/л SnCl ₂	»	34,5	53,8	—	[332]	
			1 мг/л HgCl ₂	»	40,3	—	—	[332]	
(110)	CH ₃ COOH	—	»	35,5	—	—	[47]		
(111)	CH ₃ COOH	—	»	35,5	61,4	61,4	[47]		
KBr	(100)	C ₃ H ₇ OH + 1,4% H ₂ O	2 мг/л PbBr ₂	»	—	44,2	—	[829]	
			58 мг/л PbBr ₂	»	—	46,1	45,2	[829]	
CsI	(100)	96% C ₂ H ₅ OH	5 мг/л CuCl ₂ ·2H ₂ O	»	125	—	—	[849]	
			40 мг/л CuCl ₂ ·2H ₂ O	»	125	—	—	[849]	
LiF	(100)	H ₂ O	0,3·10 ⁻⁶ Fe ³⁺	»	51,8	—	—	[400]	
			1,1·10 ⁻⁶ Fe ³⁺	»	49,9	—	—	[400]	
			3,6·10 ⁻⁶ Fe ³⁺	»	43,2	—	—	[400]	

сталл растворяется лучше, а также травление с перемешиванием увеличивают значение недосыщения, что в соответствии с термодинамическими теориями облегчает травление.

7.2. Другие водорастворимые диэлектрики и изоляторы

7.2.1. Влияние растворителя и кристаллографической ориентации

Имеется очень много сообщений, в которых речь идет о влиянии природы растворителей на выявление точек выхода дислокаций в водорастворимых кристаллах. Установлено, что для кристаллов $K_2Cr_2O_7(NH_4)_2Cr_2O_7$ и KH_2O_4 растворители, в которых растворимость этих кристаллов высока, являются хорошими дислокационными травителями [719, 589, 730]. Кроме того, было обнаружено [730], что быстрые травители выявляют ямки как на гранях (101), так и на гранях (010). Это связано с существованием барьера недосыщения для образования дислокационной ямки травления (см. разд. 3.4 и 4.3).

7.2.2. Влияние добавления кислот и неорганических солей

Авторы ряда работ, посвященных травлению, утверждают, что дислокационные травители водорастворимых изоляторов и диэлектриков состоят из медленного растворителя, к которому добавлено небольшое количество кислоты или органической соли [719, 730, 34, 705, 457, 458]. Возможное объяснение этого явления связано с повышенной растворимостью кристалла и увеличенным недосыщением в таких травящих растворах. Однако ямки травления не образуются в растворах, которые дают продукты реакции, не растворимые в травящей среде [719].

7.2.3. Влияние температуры и перемешивания

По сравнению с щелочными галоидами и водонерастворимыми диэлектриками и изоляторами влияние температуры и перемешивания на форму ямок травления, а также на кинетику растворения водорастворимых кристаллов исследовано слабо. Повышенные температуры и перемешивание приводят к увеличению скоростей травления.

Авторы работы [819] нашли, что величины E_p , E_t и E_n для грани (001) кристалла $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ в C_2H_5OH равны 203, 160 и 102 кДж·моль⁻¹ соответственно. Они интерпретировали разницу $E_p - E_n$ как указание на то, что за формирование дислока-

ционных ямок травления ответственна энергия ядра дислокаций. Однако следует отметить, что установление $E_p > E_t$ в данном случае противоречит наблюдениям в случае щелочных галондов и водонерастворимых диэлектриков и изоляторов.

7.3. Водонерастворимые диэлектрики и изоляторы

7.3.1. Травление в водных растворах кислот, солей кислот и щелочей

Поведение водонерастворимых диэлектриков и изоляторов при травлении отличается от поведения водорастворимых кристаллов. Первые практически не подвергаются воздействию спиртов и дистиллированной воды, но легко растворяются в кислотах, солях кислот и щелочах с образованием дислокационных ямок травления [619—621, 465, 640, 641, 196, 763, 477, 718, 710, 713, 714, 706, 110, 626, 627, 100, 534, 535, 537, 727, 728, 422, 423, 310]. В этом случае травление является результатом химических реакций [714].

Изменение концентрации травящего раствора приводит к изменению формы дислокационных ямок травления [620, 640, 641, 195, 718, 706, 110, 534, 535, 537, 78, 421, 726, 701, 628]. Это изменение формы интерпретировалось исходя из различий в скорости удаления ионов с поверхности кристалла по разным направлениям вследствие различного воздействия кислоты при ее низкой и высокой концентрации. Изменение соотношения между скоростями травления вдоль разных направлений было объяснено адсорбцией продуктов реакции на ступенях растворения [718, 701, 726, 196].

В случае травления CaF_2 и MgO в H_2SO_4 установлено, что помимо обычных дислокационных ямок травления на растворяющейся поверхности имеет место дополнительный рост, как показано на рис. 7.6 и 7.7 для грани (111) CaF_2 и грани (100) MgO . Согласно рис. 7.7, на грани (100) MgO может происходить дополнительный рост (образовываться бугорок) вокруг одного или нескольких центров зарождения, однако за короткие времена травления многие из таких центров заполняются лишь наполовину. Температура и концентрация кислоты оказывают влияние на образование таких бугорков, так же как и на форму ямок травления. Эти результаты суммированы на рис. 7.8 и 7.9 для кристаллов CaF_2 и MgO .

На грани (100) MgO такие кислоты, как H_2SO_4 , H_3PO_4 и HCOOH , способствуют формированию пирамидальных возвышений (пирамид травления) со сторонами, параллельными направлениям $\langle 110 \rangle$ [718]. Они образуются в концентрированных

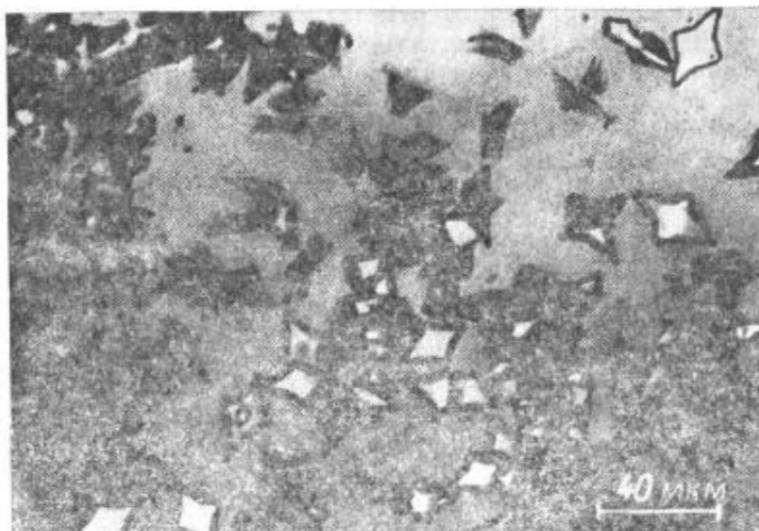


Рис. 7.6. Изолированные ромбовидные фигуры роста и их скопления на поверхности (111) CaF_2 , полученные при травлении в 21 N H_2SO_4 при 170°C в течение 1 с [726].

растворах при низких температурах, однако с увеличением температуры травления их плотность уменьшается [713]. Эти пирамидальные возвышения образованы на дислокациях, декорированных нерастворимыми простыми (Cr_2O_3 , SiO_2 и т. д.) или смешанными ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) оксидами [355, 792].

Влияние изменения концентрации травящего раствора заключается в изменении скоростей травления поверхности кристалла [620, 701, 195, 704, 628, 763, 710, 714, 728, 729, 110, 706, 78, 38]. Как оказалось, в сильных кислотах кривые зависимости скорости травления от концентрации проходят через максимум [710, 729, 704, 628, 600], а в слабых кислотах скорости травления с ростом концентрации кислоты постоянно увеличиваются [729]. Результаты подобных исследований обсуждаются в разд. 5.9, 5.10 и 7.3.6.

7.3.2. Травление в расплавах солей и щелочей

Этот метод используется в основном для наиболее твердых кристаллов, таких как кварц [428, 429, 424, 425], топаз [632], ортосиликат магния [195], углерод [610, 611] и алмаз [826, 638, 617, 618]. В этом случае травление начинает стимулироваться как результат возросшего вклада за счет члена, описывающего изменение энтропии реакции в уравнении баланса свободной энергии [см. уравнение (5.2)].

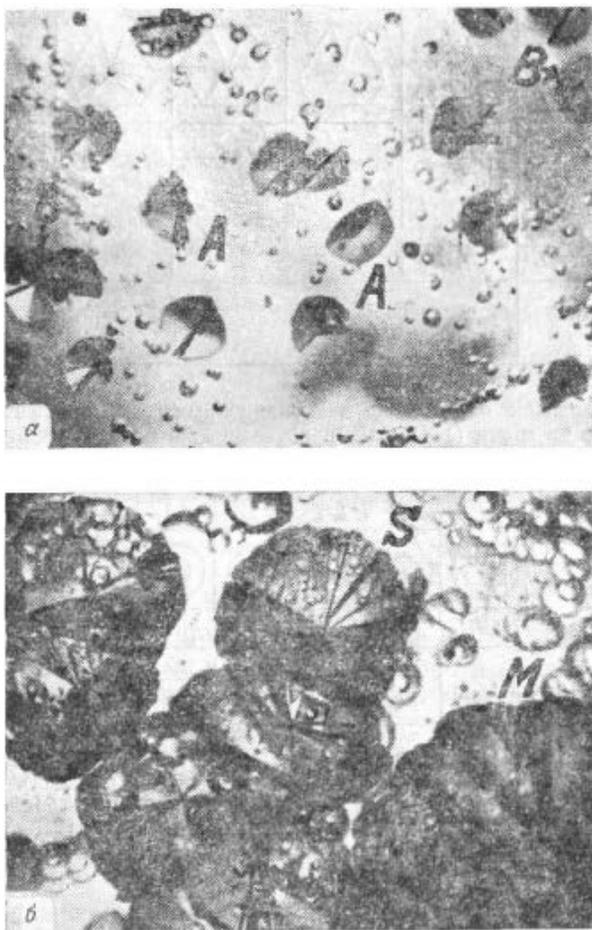


Рис. 7.7. Рост бугорков на грани (100) MgO при 21 °С в 27 N H₂SO₄ через а) 1 ч и б) 4 ч [710].

На рис. 7.7, а некоторые бугорки, заполненные наполовину, помечены символом А, а полные бугорки — символом В. На рис. 7.7, б бугорки, образовавшиеся на одном или нескольких центрах зарождения, обозначены символами S и М.

7.3.3. Гидротермическое травление

Данный метод, который был успешно использован для выявления дефектов в кварце [426, 430, 431], хорошо подходит для исследования наиболее твердых кристаллов. Он заключается в обработке кристалла парами воды при высоких температуре и давлении, в результате чего растворимость кристалла уве-

Форма ямки травления					
Фигуры роста	Гекса- гональные бугорки и нитевидные кристаллы	Нитевидные кристаллы и пластинки	Пластинки, гекса- гональные и ромбовид- ные наросты	Сферолиты, дендриты и пучки	Покрывшие белого цвета
Продукт реакции	← CaSO ₄ ·2H ₂ O →			← CaSO ₄ →	

Рис. 7.8. Изменение морфологии дислокационных ямок травления и типа дефектов роста на грани (111) CaF₂ при увеличении концентрации H₂SO₄ [726].

Грань	H ₂ SO ₄ , М	0	0,001	0,17	0,57	1,3	2,0	6,4	10,7
(100)									
	Результат	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ и пирамиды
(110)									
	Результат			Мелкие НЯТ	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ	ДЯТ

Рис. 7.9. Схематическое представление геометрии ямок травления на гранях (100) и (110) MgO при разной концентрации H₂SO₄ [718, 110]. (ДЯТ — дислокационные ямки травления; НЯТ — недислокационные ямки травления.)

личивается. Картина травления, образовавшаяся на ромбоэдрической поверхности скола кристалла кварца с помощью этого метода, показана на рис. 7.10.

7.3.4. Влияние кристаллографической ориентации

Поведение разных плоскостей водонерастворимого кристалла при травлении зависит от концентрации и температуры травителя [727, 587]. Результаты травления MgO и H₃PO₄ показывают [728], что на грани (100) ямки травления практически не образуются ни при каких концентрациях и температурах, а на гранях (110) и (111) дислокационные ямки травления формируются легко. В 14,7 М H₃PO₄ образование ямок травления на грани (110) наблюдается до более высокой температуры, чем на грани (111).

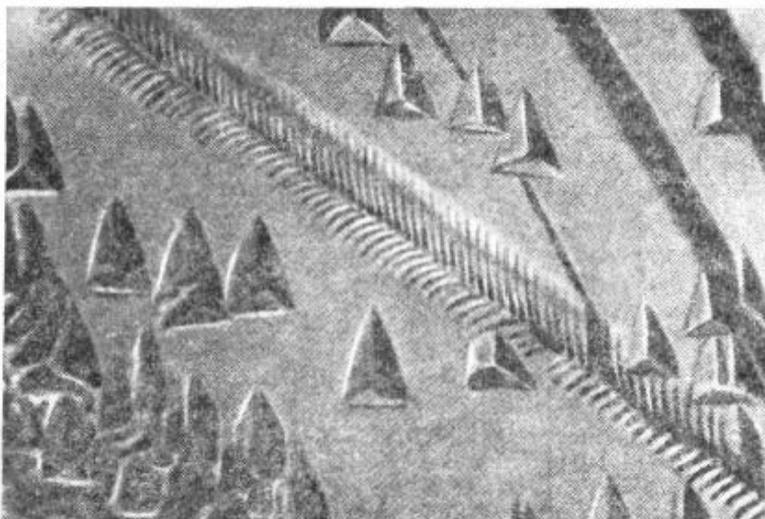


Рис. 7.10. Картина ямок травления на сколотой грани (1011) естественного кварца, полученная при гидротермальном травлении при 280 °С [430].

Скорости полирования и тангенциального травления MgO в H_2SO_4 и H_3PO_4 указаны в табл. 7.6. Скорости полирования различных плоскостей изменяются в порядке $(100) > (111) \geq (110)$ для 14,7 М H_3PO_4 и в порядке $(111) = (110) > (100)$ для 18 М H_2SO_4 . Скорость селективного травления убывает в порядке $(100) > (111) > (110)$ в 2 М H_2SO_4 , тогда как в 18 М H_2SO_4 порядок следующий: $(111) > (110) > (100)$.

Из рассмотрения плотности атомов Mg на различных плоскостях, а также плотности свободных связей на поверхности и их числа на дислокациях (табл. 7.6) следует, что число свободных связей на дислокациях и плотность атомов Mg являются определяющими факторами при травлении в 18 М H_2SO_4 , где процесс, как можно судить по низкой величине энергии активации (см. разд. 7.3.6), частично или полностью определяется диффузией. В других растворах, где процесс задается скоростью реакции, процессом растворения управляют поверхностные свободные связи.

7.3.5. Влияние времени травления

В работе [710] исследуется вопрос о влиянии времени травления на макроскопическую скорость растворения, скорость тангенциального роста дислокационных ямок травления и зарождение одиночных бугорков (как показано на рис. 7.7, б) на

Таблица 7.6. Плотность атомов Mg, плотность свободных связей на поверхности, число свободных связей на дислокациях и скорости растворения в H_2SO_4 и H_3PO_4 для различных плоскостей кристаллов MgO [728]

Поверхность	Плотность атомов Mg, 10^{15} см^{-2}	Плотность свободных связей, 10^{15} см^{-2}	Число свободных связей на дислокациях	2 М H_2SO_4		18 М H_2SO_4		0,74 М H_3PO_4	14,7 М H_3PO_4
				v_p , мкм·ч ⁻¹	v_t , мкм·ч ⁻¹	v_p , мкм·ч ⁻¹	v_t , мкм·ч ⁻¹	v_p , мкм·ч ⁻¹	v_t , мкм·ч ⁻¹
(100)	1,1322	1,3222	2	2,15	9	1,00	11	1,65	—
								55*	53*
(110)	0,8006	1,6012	1 {100} ¹⁾	1,65	4,5 ²⁾	1,38	17	1,50	—
			0 {110}					3,2	37,5*
(111)	2,5148	2,5148	1 {100}	1,60	7,5	1,38	32	2,25	—
			2 {110}						37,5*

Величины, отмеченные звездочками, для температуры 65 °С, остальные — для 23 °С.

¹⁾ — при отсутствии плоскости для образования краевой дислокации;

²⁾ — размеры вдоль большой и малой полуосей эллипсоидальной ямки.

грани (100) кристаллов MgO. Наблюдалось, что скорости тангенциального роста ямок травления и бугорков независимы от времени травления, однако макроскопическая скорость травления несколько выше в начальный короткий период. Эта начальная более высокая скорость травления, по всей вероятности, связана со временем, требуемым для установления равновесного состояния.

Авторы работы [38] наблюдали, что v_t на грани (001) BaMoO_4 не зависит от времени травления при разной концентрации HNO_3 . В то же время обнаружено [100], что на грани (001) KMgF_3 тангенциальная скорость травления в HCl и в разбавленной H_2SO_4 вначале быстро увеличивается, как v_p в MgO (что описано выше), а затем медленно уменьшается. Возможно, это связано с образованием поверхностного слоя продуктов реакции.

7.3.6. Влияние температуры и добавления вязких жидкостей

Влияние более высокой температуры травления кристалла в растворителе определенной концентрации на форму ямки подобно влиянию более низкой концентрации этого травителя при более низкой температуре [641, 726, 706, 78].

Скорость травления для большого числа травящих растворов растет с увеличением температуры травления и обычно описывается уравнением Аррениуса. Показано, что при концентрациях, при которых энергия активации растворения остается постоянной, а предэкспоненциальный множитель увеличивается с ростом концентрации кислоты, концентрационную зависимость скорости травления можно выразить уравнением [710, 713, 729, 37, 763]

$$v = A_0 c^m \exp(-E/kT), \quad (7.3)$$

где A_0 — не зависящая от концентрации часть предэкспоненциального множителя A , а показатель m описывает концентрационную зависимость A . Обозначая множитель $A_0 \exp(-E/kT)$ постоянной скорости k_1 , легко обнаружить подобие между уравнениями (7.3 и 5.87).

Установлено [710, 713, 728], что величины E_p и E_t составляют 56,7 и 62,3 кДж·моль⁻¹ для травления MgO в H_2SO_4 и в смеси HNO_3 — HCl при концентрации ниже 9 М, тогда как $E_p = 59,5$ кДж·моль⁻¹ для H_3PO_4 при концентрации ниже 7,35 М. На основании столь высоких значений энергии активации предполагалось, что растворение MgO при таких концентрациях травителя определяется скоростью реакции. При концентрациях H_2SO_4 и H_3PO_4 , превышающих 9 М и 7,35 М соответственно,

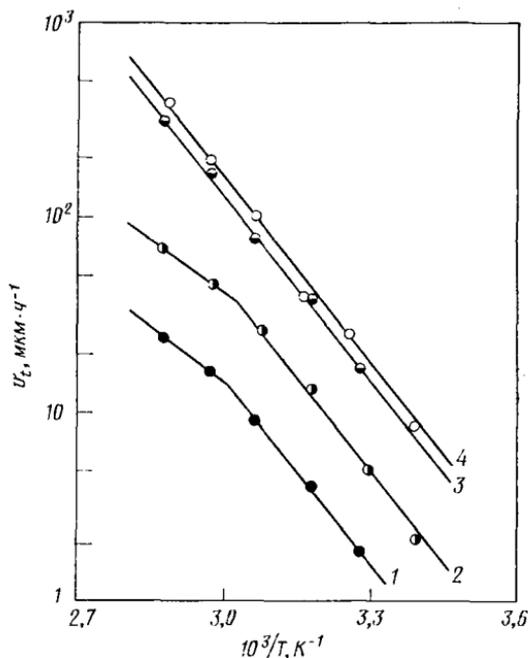


Рис. 7.11. Графическая зависимость v_t от $1/T$ для грани (100) кристалла MgO в смеси $4N H_2SO_4$ + глицерин при разном соотношении компонент: 1) 1:9; 2) 1:4; 3) 2:1 и 4) 1:0 [728].

кинетика частично или полностью определяется диффузией. Кроме того, обнаружено, что с увеличением температуры травления кинетика травления может переключаться с определяемой диффузией на химически управляемую, или наоборот, для одного и того же травителя [587, 710, 728, 78].

Образование бугорков на грани (100) MgO наблюдалось в концентрированной H_2SO_4 , когда травление частично или полностью определяется диффузией [710, 728]. Однако при добавлении к достаточно сильно разбавленной H_2SO_4 глицерина (предполагается, что он снижает диффузию реагирующих и прореагировавших веществ) бугорки не образуются, но при этом времена травления сильно возрастают, что видно из рис. 7.11 для тангенциальных скоростей травления. Форма ямок травления была такой же, как у ямок, образовавшихся в травителе без глицерина, однако в растворах со сравнительно высоким содержанием глицерина травление, по-видимому, частично определяется диффузией.

Величины энергии активации 37,5 и 23 кДж для растворения грани (111) BaF_2 в HNO_3-HCl [763] и грани (001) $BaMoO_4$ в

HNO_3 [37] означают, что процесс частично определяется диффузией. Однако для растворения грани (111) CaF_2 в HCl величина E_t уменьшается до ~ 40 кДж·моль $^{-1}$ при концентрации HCl выше ~ 5 М от начальной величины 69 кДж·моль $^{-1}$ в разбавленной кислоте [628], что означает, что при возрастании концентрации кислоты процесс, определяемый вначале при более низкой концентрации кислоты скоростью реакции, при более высокой концентрации ограничивается диффузией.

В работе [703] показано, что для растворения MgO , согласно теории Кабреры, величины предэкспоненциального множителя и энергии активации много выше экспериментальных значений. В той же работе показано, что теория не дает удовлетворительного объяснения ни зависимости от концентрации предэкспоненциального множителя, ни постоянства энергии активации для различных плоскостей. Для случая MgO в работе [703] приведены следующие выражения для скоростей растворения на поверхности v_p и на местах дислокаций $v_{\text{дисл}}$ (см. разд. 5.6)¹⁾:

$$v_p = A_p \exp[-E_p/(kT)], \quad (7.4)$$

где

$$A_p = 3,66 \cdot 10^5 [\phi f \alpha c / (Zr_f)] \quad (7.5)$$

и

$$E_p = \frac{1}{4}(E_1 + E_2) + \frac{1}{2}E_3 + E_4 + \frac{1}{2}\Delta H^0; \quad (7.6)$$

и

$$v_{\text{дисл}} = A_{\text{дисл}} \exp[-E_{\text{дисл}}/(kT)], \quad (7.7)$$

где

$$A_{\text{дисл}} = 2,0 \cdot 10^7 [\phi f \alpha c / (Zr_f)] \quad (7.8)$$

и

$$E_{\text{дисл}} = \frac{1}{4}(E_1' + E_2') + \frac{1}{2}E_3' + E_4' + \frac{1}{2}\Delta H^0. \quad (7.9)$$

Здесь E_p и $E_{\text{дисл}}$ — величины энергии активации для растворения поверхности и селективного травления, A_p и $A_{\text{дисл}}$ — соответствующие предэкспоненциальные множители, E_1 и E_2 — энергия, требуемая для захвата и миграции пары ионов H^+ и ионов An^- , E_3 — энергия, необходимая для образования комплекса, E_4 — энергия адсорбции сложной молекулы комплекса на поверхности, а ΔH^0 — теплота образования реагентов. Символ

¹⁾ В разд. 5.6 речь идет о гидратированных веществах, которые обеспечивают более высокие значения предэкспоненциальных множителей A_p и $A_{\text{дисл}}$, чем в уравнениях (7.5) и (7.8).

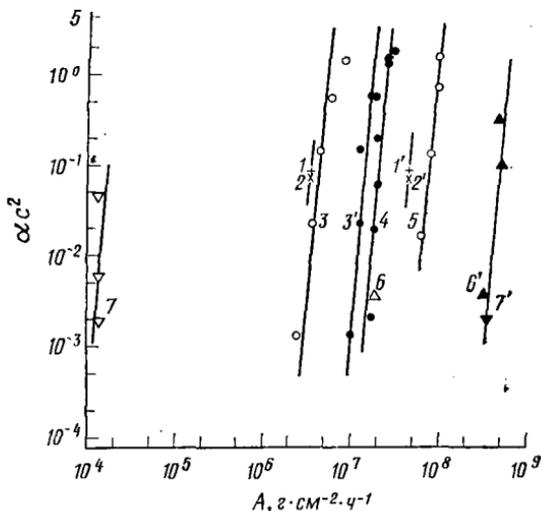


Рис. 7.12. Зависимость (в логарифмическом масштабе) αc^2 от предэкспоненциальных множителей растворения поверхности (кривые 1—7) и селективного травления поверхности (кривые 1'—7') для различных кислот: HNO_3 (1, 1'); HCl (2, 2'); H_2SO_4 (3, 3'); H_3PO_4 (4); HCOOH (5); CH_3COOH (6, 6') и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (7, 7') [703].

E' обозначает энергию, участвующую в растворении на местах дислокаций. Уравнения (7.5) и (7.8) показывают, что A_p и $A_{\text{дисл}}$ растут с увеличением f , α и c и уменьшаются с возрастанием Z и r_f . Согласно уравнениям (7.6) и (7.9), величины E_p и $E_{\text{дисл}}$ зависят от энергии адсорбции ионов H^+ и An^- и комплексов на поверхности и на дислокациях.

Для граней {100} кристаллов MgO имеем $f=1$, $Z=1$, $r_f=1$. Следовательно, уравнения (7.5) и (7.8) можно упростить:

$$A_p = 3,66 \cdot 10^5 \phi \alpha c, \quad (7.10)$$

$$A_{\text{дисл}} = 2,0 \cdot 10^7 \phi \alpha c. \quad (7.11)$$

Зависимость предэкспоненциальных множителей растворения для HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и HCOOH и др. от α и c имеет вид (рис. 7.12)

$$A = A_0 (\alpha c^2)^{0,1}, \quad (7.12)$$

где A означает как A_p , так и $A_{\text{дисл}}$, а A_0 — постоянная, соответствующая значению A при $\log(\alpha c^2) = 1$. Постоянная A_0 связана со степенью диссоциации α кислоты соотношениями

$$A_{0(p)} = 3,0 \cdot 10^6 \alpha^{-1}, \quad A_{0(\text{дисл})} = 1,0 \cdot 10^7 \alpha^{-1} \quad (7.13)$$

для растворения поверхности и для селективного травления соответственно. Следовательно,

$$A_p = 3,0 \cdot 10^6 \alpha^{-0,9} c^{0,2}, \quad A_{\text{дисл}} = 1,0 \cdot 10^7 \alpha^{-0,9} c^{0,2}. \quad (7.14)$$

Уравнения (7.10) и (7.14) находятся в соответствии, если выполняется равенство

$$\phi = 1/\alpha^{1,9} c^{0,8}. \quad (7.15)$$

Согласно изотерме Фрэйндлиха [277], фактор покрытия поверхности адсорбатом равен

$$\theta = \frac{\alpha'}{m} \exp(\Delta S_a m' T) c^{m' RT}, \quad (7.16)$$

где α' — концентрация занятых состояний на поверхности, m' — постоянная, ΔS_a — увеличение энтропии адсорбции; очевидно равенство $\phi = 1/\theta$. Поскольку изотерма Фрэйндлиха применима к адсорбции вплоть до толщины в один мономолекулярный слой и в нашем случае $m' RT = 0,8$, адсорбция, подразумеваемая при растворении MgO в разбавленных HCl и HNO₃, и в H₂SO₄, H₃PO₄ и HCOOH при любой концентрации, соответствует толщине менее мономолекулярного слоя.

Для случая растворения в разбавленных CH₃COOH и C₂H₅COOH имеем

$$A_p = 7,0 \cdot 10^{10} \alpha^{50,1} c^{0,2}.$$

Сравнивая это выражение с уравнением (7.11), получим

$$\phi = 1,9 \cdot 10^{96} \alpha^{49,1} c^{-0,8}, \quad (7.17)$$

откуда

$$\theta = c^{0,8} / (1,9 \cdot 10^{96} \alpha^{49,1}). \quad (7.18)$$

Из этого выражения следует, что, несмотря на то что и здесь $m' RT = 0,8$, в отличие от других кислот фактор θ — сложная функция α .

По оценкам энергия активации растворения на дислокациях HCl, HNO₃, H₂SO₄ равна 101,3 кДж·моль⁻¹, что в ~1,5 раза выше экспериментально полученных значений. Поскольку изменения энергии физической адсорбции на различных гранях пренебрежимо малы, уравнения (7.6) и (7.9) показывают, что энергия активации не изменяется заметным образом при переходе от одного уравнения к другому.

Был сделан вывод, что при несущественном влиянии свободных связей предэкспоненциальный множитель убывает в порядке (100) > (111) > (110), а при значительном влиянии порядок становится следующим: (100) > (110) > (111). Согласно

экспериментальным результатам, в концентрированной кислоте H_2SO_4 влияние свободной связи пренебрежимо мало.

Из уравнений (7.6) и (7.9) следует, что разница в энергии растворения обусловлена главным образом разницей в энергии адсорбции комплекса на поверхности и месте дислокации. Такие кислоты, как CH_3COOH , C_2H_5COOH и лимонная кислота, которые имеют более высокую энергию адсорбции своих молекул, образуют четкие ямки травления. Анализ описанного характера травления кристаллов MgO в кислотах показывает [703, 709], что формирование ямок $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, а также пирамид имеет непосредственную корреляцию с энтропией адсорбции.

В работах [703, 704] предполагалось, что взаимодействующие ионы не сольватированы, т. е. их размер определяется кристаллографическим радиусом. Установлено [703], что уменьшенная масса активированного комплекса и корень четвертой степени из отношения массы анионов к массе иона водорода лежат в пределах 76,8—232,3 и 2,45—6,63 соответственно. В работах [716, 717] показано, что если взаимодействующие ионы считать гидратированными, то уменьшенная масса и отношение масс имеют постоянные значения (~ 300 и ~ 1 соответственно). Авторы пришли к заключению, что при учете гидратации веществ, подтверждающихся травлению, обеспечивается лучшее описание скоростей травления.

7.4. Металлические кристаллы

7.4.1. Травление в кислотах и в солях кислот

Травление кубической и октаэдрической граней алюминия [658, 659], базовой плоскости цинка [687, 665, 664], граней (100), (110) и (111) меди [662], граней (100), (110) и (111) никеля [663], грани (0001) висмута [661] и грани (0001) кадмия [844] проводилось в минеральных и органических кислотах, а также в водных растворах солей неорганических кислот.

Замечено, что две разные кислоты в растворителе зачастую приводят к образованию дислокационных ямок травления различной ориентации на определенной плоскости кристалла [659, 658, 687, 844, 665, 664]. Авторы работы [659] объяснили разную форму ямок травления, сформированных на грани (100) алюминия галогеносодержащими кислотами, исходя из рассмотрения экранирования атомов алюминия на поверхностях (100) и (111) ионами галогенов. Согласно их интерпретации, именно размер ионов галогена определяет форму ямки. Например, ионы I^- и Br^- лучше согласуются с плоскостью (100), тогда как ионы F^- — с плоскостью (111) алюминия. Поэтому HBr и HCl приво-

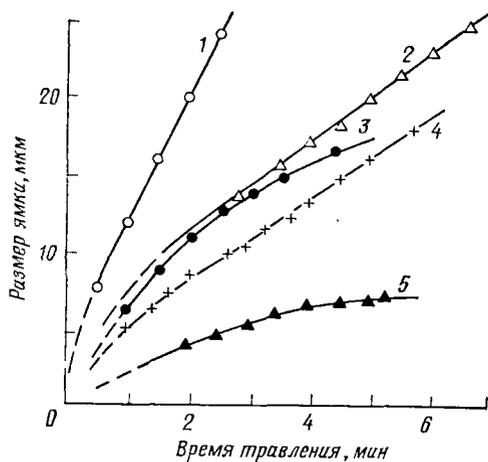


Рис. 7.13. Зависимость размера ямок травления, полученных на плоскости (0001) Zn в растворе состава $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, содержащем различные кислоты: 1) 0,41 М HCl; 2) 0,56 М H_3PO_4 ; 3) 0,41 М HCl + 0,5 г/л тиомочевин; 4) 0,87 М CH_3COOH ; 5) 0,56 М H_3PO_4 + 0,5 г/л тиомочевин [664].

дят к образованию кубических ямок, а HF — октаэдрических. Образование нерастворимых или плохо растворимых продуктов реакции может также способствовать избирательному замедлению движения ступеней растворения вдоль определенных направлений.

Скорость травления металла чувствительна к химической природе (рис. 7.13) и концентрации кислоты, используемой для травления, и тесно связана с pH травящего раствора [665], что обсуждалось в разд. 5.10. Как было сообщено [665, 664, 663], все травящие растворы безотносительно от типа кислоты и растворителя, имеющие pH меньше ~ 3 , формируют ямки травления на ростовых и введенных дислокациях в металлах с отрицательным нормальным потенциалом, а растворы кислот с pH больше 3 либо не обнаруживают дислокаций, либо выявляют лишь ростовые дислокации.

Как было отмечено [664], травление грани (0001) Zn происходит также в водных растворах солей кислот (помимо солей аммония). Травление в солях подобно травлению в кислотах и связано с их диссоциацией на ионы H^+ и анионы.

7.4.2. Травление в галогенах и других окисляющих реагентах

Некоторые металлы, особенно имеющие положительные стандартные потенциалы, могут подвергаться селективному травлению в результате действия сильных окисляющих аген-

тов, таких, как растворы HNO_3 [661—663], галогены [517, 661—663], H_2O_2 [794, 442, 663] и т. д.

Растворы Cl_2 , Br_2 и I_2 в метаноле, этаноле, бутаноле и глицерине вызывают формирование ямок травления на грани (0001) Zn [687], на грани (0001) Bi [661] и на гранях (100), (110) и (111) меди и никеля [662, 663]. Скорость травления зависит от концентрации реагента, а также от природы растворителя.

Водные растворы галогенов неизменно образуют на поверхностях металлов недислокационные ямки травления [661—663], возможно, в результате осаждения на них нерастворимых оксигалогенидов металла. Однако точно установлено, что контрастные ямки травления легко формируются при использовании водных растворов галогенов, содержащих галогенид водорода [70, 662, 663]. В то же время растворы HNO_3 и H_2O_2 в меньшей степени подходят для выявления дислокаций в металлах, имеющих отрицательный нормальный потенциал. Это связано, по-видимому, с тем что на поверхности образуется пленка оксида, препятствующая возникновению ямок травления [663—665]. Тем не менее на поверхности никеля, который имеет отрицательный стандартный потенциал, смеси HNO_3 с любой другой кислотой, например HCOOH , CH_3COOH и т. д., а также смеси H_2O_2 с H_3PO_4 или HCl приводят к формированию ямок травления [663].

Согласно данным работы [442], ориентация дислокационных ямок травления, созданных на гранях (100) и (111) Ag , зависит от состава травителя $\text{H}_2\text{O}_2\text{—NH}_4\text{OH}$ и отношение $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$, необходимое для образования ямок переходного состояния на этих двух поверхностях, разное. Автор работы объяснил изменение ориентации в рамках механизма Айвза [394] большим или меньшим ингибирующим действием.

7.4.3. Травление в водных растворах щелочей

По данным работы [664] водные растворы KOH , NaOH и NH_4OH приводят к формированию на грани (0001) кристаллов Zn дислокационных ямок травления. Авторы считают, что Zn образует $[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{n-2}$, не растворимый в растворах KOH и NaOH . Следовательно, дислокационные ямки травления возникают в этих растворах, если их $\text{pH} \geq 13$, поскольку при этом нерастворимый гидроокисел становится растворимым. В то же время в водном растворе NH_4OH создаются комплексы типа $[\text{Zn}(\text{NH}_4)_n]\text{OH}_2$, которые легко переходят в раствор благодаря лучшей растворимости.

Замечено, что щелочи выявляют ямки травления только на Zn , который обладает большим отрицательным нормальным

потенциалом. Никель, имеющий небольшой нормальный потенциал, и металлы с положительным нормальным потенциалом остаются в растворах щелочей инертными.

7.4.4. Травление в растворах солей

Дислокационные травители, содержащие соли, можно разделить на две группы. Первая из них образована растворами, которые включают соли катионов или анионов переменной валентности, тогда как вторая содержит соли, катионы которых состоят из благородных металлов. Травление в растворах первой группы идет за счет окислительно-восстановительных реакций, а в растворах второй — как контактная реакция замещения. Типичными солями для этих двух групп растворов являются FeCl_3 , CrCl_3 , CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [913, 664, 661—663, 852] и соли металлов, таких как Cu , Ag , Au и др., имеющих более высокий положительный нормальный потенциал [601, 661, 373, 366].

Как и в других случаях, размер ямок травления, образованных этими растворами, зависит от концентрации соли и времени травления. Продолжительное травление в растворах солей второй категории часто приводит к преципитации моно- или поликристаллического замещенного металла в наиболее активных местах, где растворение идет быстрее (рис. 7.14). При последующем травлении могут образоваться бугорки травления, как это наблюдалось при травлении белого олова в кислотном растворе CuSO_4 [373, 366]. Аналогичное поведение отмечалось и при травлении в растворах большей концентрации, однако в этом случае идет немедленная преципитация металла на поверхностных макродефектах, таких как трещины, ступени сколов, царапины и др., и на толстых слоях растворения [661, 373, 366]. При меньших концентрациях солей в местах выхода дислокаций на поверхности белого олова благодаря присутствию устойчивых к травлению металлической меди или серебра образуются бугорки травления, а не ямки. Однако помимо преципитации на дислокациях благородного металла, поставляемого травящим раствором (состава: 10 мл HCl + 10 г NH_4NO_3 + 50 мл H_2O), примеси, сегрегировавшие вдоль дислокационных линий, также образуют бугорки травления, как и в случае А-раствора для травления белого олова [373, 366].

Как показано на рис. 7.15, можно рассмотреть три области зависимости размера бугорка от концентрации CuSO_4 , добавляемой к А-раствору. В области I скорость роста бугорков возрастает с увеличением концентрации примеси, в области II она уменьшается, тогда как в области III замещенный металл осаждается эпитаксиально и бугорки не образуются. Замечено

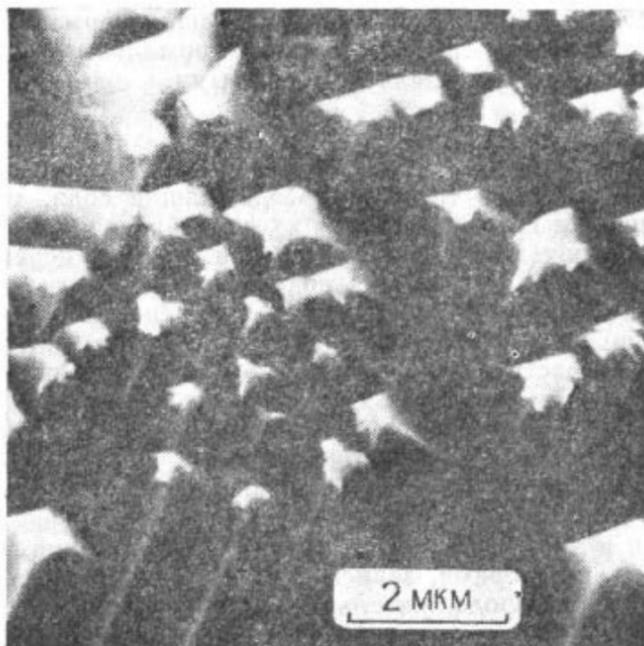


Рис. 7.14. Полученное в РЭМ изображение бугорков травления на грани (001) белого олова; на вершинах бугорков можно заметить преципитацию меди. (С разрешения Т. Хирокавы.)

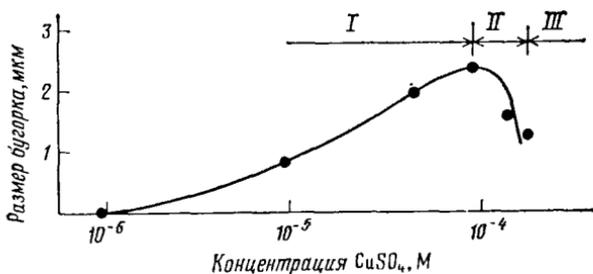


Рис. 7.15. Зависимость размера бугорков, образовавшихся на грани (001) белого олова, от концентрации CuSO_4 при травлении в течение 3 мин в растворе состава 10 мл $\text{HCl} + 50$ мл $\text{H}_2\text{O} + 10$ г NH_4NO_3 [373].

также, что при низкой концентрации соли бугорки имеют разные размеры. При высокой концентрации соли и достижении максимальной скорости роста бугорков их размеры становятся одинаковыми.

С помощью методов микроскопии и интерферометрии изучались [384] форма дислокационных ямок травления, танген-

циальная скорость травления и наклон ямки на поверхности (111) кристаллов Си при травлении в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — NH_4OH — NH_4Br в зависимости от состава, перемешивания и температуры травителя. Оказалось, что при соотношении $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{NH}_4\text{Br} = (1-1,5) : 6 : 3$ возникают треугольные ямки со сторонами $\langle 110 \rangle$; в растворах, состав которых отклоняется от этого соотношения, они становятся скругленными. Скорость травления возрастает с увеличением концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и с уменьшением концентрации NH_4Br . Перемешивание и увеличение температуры травителя приводят к росту скорости травления. Авторы предположили, что $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ обеспечивает движение перегибов на ступенях $\langle 110 \rangle$, NH_4OH способствует зарождению перегибов, тогда как NH_4Br задерживает их зарождение. Возрастание скорости травления с перемешиванием и увеличением температуры травления было приписано усиленному зарождению и движению перегибов вследствие усиленной диффузии химических веществ через разделительный слой.

7.4.5. Влияние среды травления

Природа растворителя оказывает влияние на образование ямок травления на местах дислокаций, их ориентацию и скорость травления. Например, при травлении грани (0001) висмута в водных растворах галогенов и FeCl_3 [661], а также грани (0001) цинка в смесях органических кислот с водой [665] дислокационные ямки травления не возникают. Подобным же образом ямки травления формируются на грани (0001) Zn слабыми кислотами, такими как CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, в растворах метанола, но эти же кислоты, растворенные в $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$, практически не оказывают воздействия на эти грани [665].

Неспособность водных растворов реагентов, таких как галогены и галогениды, выявлять дислокации на поверхностях ряда металлов связана с тем обстоятельством, что тонкие слои нерастворимых соединений, образованных гидролизом галондов металлов (например, BiI_3 , BiCl_3 и т. д.), экранируют поверхность от растворения [661]. Растворы слабых кислот с высшими спиртами неактивны в выявлении ямок травления на поверхности металлов, имеющих отрицательный нормальный потенциал, вследствие их слабой диссоциации на ионы, чем определяется растворимость [665].

При травлении металлов в водных растворах бихроматов подкисление среды травления оказалось необходимым для выявления дислокационных ямок травления [661]. Это связано с тем, что восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} происходит только в подкисленных растворах. В водных растворах солей $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.] ямки травления, образовавшиеся на поверхности меди, обычно формируются плохо, а добавление комплексообразующих реагентов, таких как NH_4OH и галоидов NH_4 , K или Na , способствует получению контрастных ямок травления [662]. Травление никелевых поверхностей в водных или спиртовых растворах указанных солей идет при их подкислении HCl , H_3PO_4 или H_2SO_4 .

На поверхности (0001) Zn с помощью водного раствора HCl получают ямки травления с ориентацией $[11\bar{2}0]$, а с использованием спиртовых растворов — ямки с ориентацией $[10\bar{1}0]$ [665, 664, 687]. Это изменение морфологии дислокационных ямок травления объясняется поглощением плохорастворимых соединений, образующихся в результате реакции металла с реагентом в среде травления [661, 662].

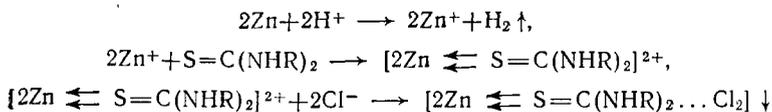
Скорость травления металла в кислоте сильно зависит от растворителя, выбранного в качестве среды травления [665, 664, 661, 663], и связана со степенью диссоциации кислоты в заданном растворителе.

На степень диссоциации кислоты оказывает существенное влияние полярность растворителя. Чем выше полярность растворителя, тем выше степень диссоциации в нем кислоты. Поскольку растворение металлов определяется изменением его состояния окисления, скорости травления увеличиваются с уменьшением pH кислот [665, 661], а также с увеличением концентрации щелочей [664] и солей переменной валентности [661].

7.4.6. Влияние ингибиторов и времени травления

Для того чтобы увеличить контраст на дислокационных ямках травления, образующихся на металлических поверхностях, использовались примеси трех типов: 1) ингибиторы коррозии, в частности тиомочевина и ее производные, уротропин и др. [665, 664, 661—663]; 2) неорганические соли, например соли, содержащие ионы кадмия и галлия, при травлении плоскости (0001) Cd [844], а также 3) жирные кислоты, такие как олеиновая кислота [844], и поверхностно-активные добавки, подобные гидробромиду дибутиланилина [661]. Атомы или молекулы добавки адсорбируются на ступенях растворения, состоящих из атомов металла с ненасыщенными связями, образуя плохо растворимые или нерастворимые комплексы, которые замедляют перенос ионов металла в раствор. Тиомочевина и ее производные на ступенях и перегибах во время травления Zn в смесях HCl со спиртами оказывают ингибирующее действие в соответ-

ствии со следующими уравнениями [665]:



Зависимость размера дислокационных ямок травления, образованных кислотными растворами, от времени травления линейна спустя небольшой начальный промежуток времени (см. рис. 7.13) благодаря установлению равновесия между переносом продукта реакции от поверхности кристалла и ионов кислоты к этой поверхности. Добавление ингибиторов коррозии и поверхностно-активных реагентов приводит не только к уменьшению скорости травления, но и к ее зависимости от времени [664, 661]. Это свойство подтверждают кривые 3 и 5 на рис. 7.13.

Кривые роста ямок травления со временем на грани (0001) Zn в водных растворах KOH и NaOH [664], на грани (0001) Bi в водном растворе $(NH_4)_2S_2O_8$ и в спиртовых растворах галогенов [661], а также на гранях (100) и (111) Cu в спиртовых растворах галогенов [662] показывают, что скорости травления уменьшаются со временем. Эта временная зависимость скоростей травления была приписана адсорбции продуктов реакции, образовавшихся как результат реакции между кристаллом и реагентом, и комплексов, созданных в результате их последующего взаимодействия [664, 661, 663] со средой. Механизм адсорбции, по-видимому, аналогичен предполагаемому для щелочных галонидов, когда адсорбция ступеней растворения зависит от времени [398].

В соответствии с описанным выше механизмом адсорбции можно предположить, что замедление тангенциальной скорости травления в различных спиртах при разных концентрациях ингибитора будет одинаковым. Такое поведение подтверждают данные на рис. 7.16, где логарифм относительной тангенциальной скорости травления грани (0001) Zn отображен как функция относительной концентрации ингибитора $c_{\text{прим}}/c^*_{\text{прим}}$ в 5%-ных растворах HCl в различных спиртах. Интересно отметить, что эта форма зависимости соответствует изотерме адсорбции Темкина [уравнение (3.80)].

Сообщалось [794], что с увеличением времени травления ориентация дислокационных ямок травления, образованных на грани (100) Ag раствором, состоящим из одной части H_2O_2 и двадцати частей NH_4OH , изменяется с направления $\langle 110 \rangle$ на $\langle 100 \rangle$. Этот результат согласуется с зависящей от времени адсорбцией примесей ступенями растворения.

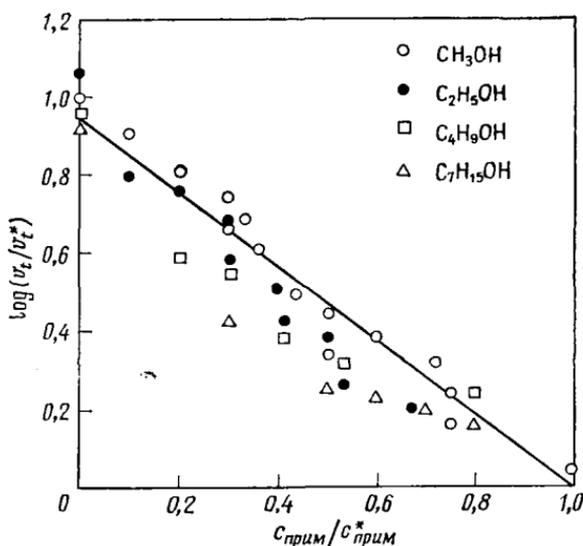


Рис. 7.16. Зависимость относительной тангенциальной скорости травления v_t/v_t^* для грани (0001) Zn от относительной концентрации $c_{\text{прим}}/c_{\text{прим}}^*$ тиомочевины в 5%-ых растворах HCl в различных спиртах; v_t^* и $c_{\text{прим}}^*$ соответствуют концентрации насыщения тиомочевины [665].

7.4.7. Влияние кристаллографической ориентации

Влияние ориентации поверхности на образование ямок травления было исследовано для кристаллов меди [662] и никеля [663]. Было замечено, что в никеле ямки травления на грани (100) возникают легче, чем на грани (110), а на грани (111) при идентичных условиях травления формирование ямок травления затруднено. В случае меди, которая имеет ту же структуру, что и никель, ямки травления легко образуются на грани (111). Указанное различие в характеристиках травления связано, вероятно, с разной скоростью окисления поверхностей этих двух металлов.

Отметим, наконец, что в металлах ростовые дислокации выявляются легче, однако и ростовые, и введенные дислокации с помощью травителей с $pH \leq 3$ или травителей, в которых скорости травления высоки [665, 662, 663], выявляются одновременно.

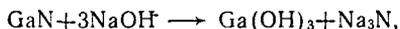
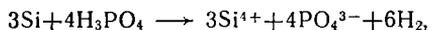
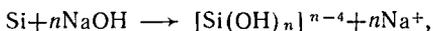
7.5. Полупроводники

Обзоры литературы по травлению полупроводников выходили регулярно [263, 392, 271, 837]. Здесь мы кратко опишем не-

которые характерные результаты, относящиеся к исследованию элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений.

7.5.1. Травление в водных растворах кислот, щелочей и солей

Травители, наиболее часто применяемые для полупроводников, имеют в качестве основы $\text{HNO}_3\text{—HF}$, $\text{HNO}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3\text{—HF—CH}_3\text{COOH}$ [841, 466, 270, 679, 680, 681, 743, 744], $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HF—H}_2\text{O}$ [142, 57, 742], $\text{CrO}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$ [762, 891, 352], $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_3\text{PO}_4$ и $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ [877, 299], $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ [549], $\text{H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ [486], $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—HBr—CH}_3\text{COOH} \times (\text{H}_3\text{PO}_4)$ [3], $\text{Br}_2(\text{I}_2)\text{—CH}_3\text{OH}$ [788, 811, 768], H_3PO_4 при повышенных температурах [160, 755, 301], водные растворы щелочей [159, 160] и $\text{H}_2\text{O}_2\text{—NaOH(KOH)—H}_2\text{O}$ [756]. За исключением H_3PO_4 и щелочей, эти травящие растворы удобно рассматривать как окислительно-восстановительные травители, в которых при травлении поведение полупроводника соответствует механизму, описанному в разд. 5.7 и 5.8. Роль таких реагентов, как H_2O_2 , HNO_3 , CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2 , I_2 и т. д., состоит в окислении материала, тогда как реагенты, подобные HF , HCl , HBr , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др., растворяют оксиды, которые обычно нерастворимы. Третья компонента, которой, как правило, является H_2O , CH_3COOH или CH_3OH , служит в качестве среды реакции. Поведение H_3PO_4 и водных растворов щелочей при травлении, по-видимому, аналогично поведению металлов, а именно:



Замечено, что GaP подвергается травлению в H_3PO_4 [301], чего нельзя сказать в отношении GaAs . Это обусловлено тем фактом, что в ряду NH_3 , PH_3 , AsH_3 и SbH_3 снижается щелочность и, следовательно, тенденция соответствующих соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ к гидролизу [435]. Фосфаты кремния и германия нерастворимы, и следовательно, H_3PO_4 не подходит для травления этих материалов.

Скорость полирования полупроводников в окислительно-восстановительных травителях часто имеет максимум на кривых зависимости скорости травления от состава окислителя — комплексообразователя (например, HNO_3 и HF). Это показано на тройных диаграммах на рис. 7.17 и 7.18 для травления грани (111) Si и грани (100) GaAs , а также на рисунках разд. 5.8 и 5.9.

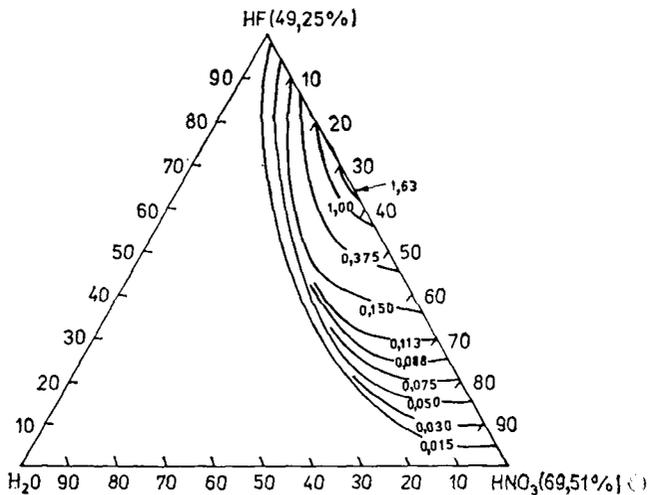


Рис. 7.17. Контуры равных скоростей травления для плоскости (111) Si *n*-типа как функция состава травителя (числа на контурах показывают скорость в миллиметрах в минуту при 25 °С) [744].

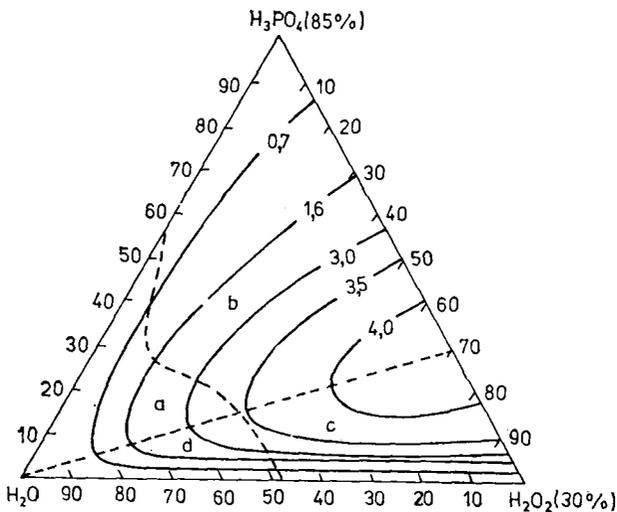


Рис. 7.18. Контуры равных скоростей травления для плоскости (100) GaAs *n*-типа как функция состава травителя (числа на контурах показывают скорость в микрометрах в минуту при 30 °С) [549].

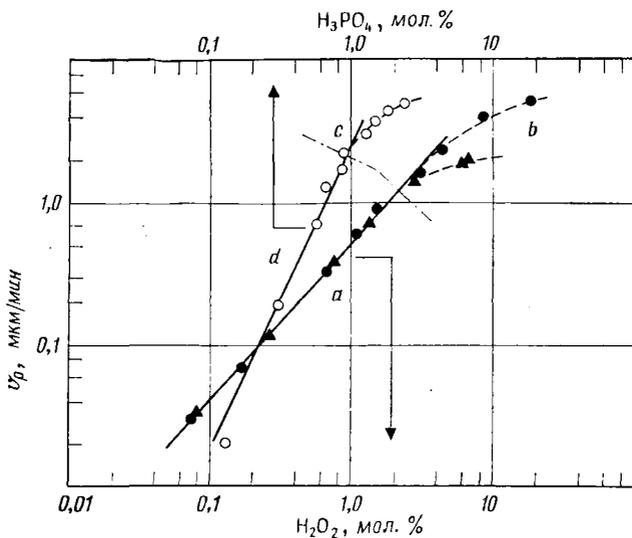


Рис. 7.19. Зависимость скорости травления от концентрации H_2O_2 для областей a и b и от концентрации H_3PO_4 для областей c и d . Светлые кружки — молярное отношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$ равно 9,1, а темные кружки и треугольники — молярное отношение составляет 1,02 и 0,43 соответственно [549].

Из приведенных диаграмм видно, что характер контуров постоянной скорости травления в обоих случаях одинаков. При заданном содержании H_2O максимальная скорость травления получается при одном и том же молярном отношении окислитель — комплексообразователь γ_m . Диаграммы могут быть разделены на ряд областей в зависимости от характеристик травления. Например, диаграмму на рис. 7.17 можно поделить на области от A до F в зависимости от наблюдаемых фигур травления и геометрических эффектов на первоначально прямоугольных параллелепипедах. (Этот вопрос будет рассмотрен в разд. 10.2.2.) В диаграмме на рис. 7.18 можно выделить четыре области (a , b , c и d) в зависимости от кинетики травления; области b и c охватывают весь диапазон состава на рис. 7.17. Характеристики областей a — d описаны ниже.

В областях a , c и d глубина травления линейно зависит от времени травления для разных ориентаций, тогда как в области b — от квадратного корня из времени травления. Зависимость скорости травления от концентрации H_2O_2 и H_3PO_4 представлена на рис. 7.19 для рассматриваемых четырех областей. Как можно видеть на рисунке, для двух растворов с разным молярным отношением γ_m данные по скорости травления a ле-

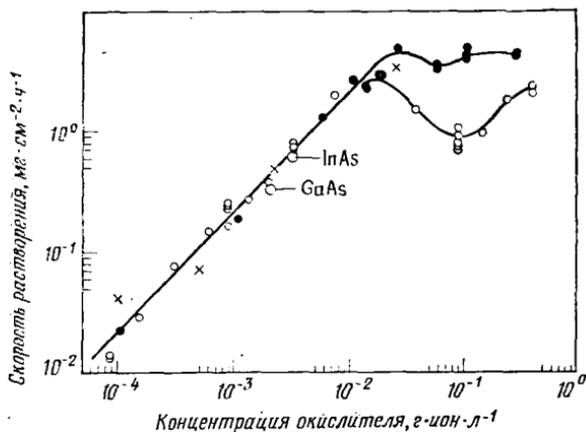


Рис. 7.20. Скорость травления как функция концентрации окисляющих ионов в 1 N H_2SO_4 при 25 °С. Показаны также скорости травления для GaAs и InAs: O — Ce^{3+} ; ● — Fe^{3+} ; X — $\text{V}(\text{OH})_4^+$ [263].

жат на одной прямой и расходятся в области *b*. Это значит, что скорость травления в области *a* пропорциональна концентрации H_2O_2 , но ограничена диффузией H_2O_2 в области *b*. В области *d* скорость пропорциональна квадрату концентрации H_3PO_4 , тогда как в области *c* она стремится к насыщению.

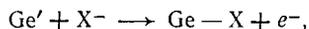
Возвращаясь к вопросу о травлении элементарных полупроводников в окислительно-восстановительных травителях, отметим, что в области вблизи вершины комплексообразователя травление должно определяться окислением полупроводника, тогда как в области вблизи окисляющего реагента скорость травления определяется диффузией комплексообразователя (см., например, [679, 681, 743, 744, 742, 352]). Аналогичное объяснение было предложено для данных по скорости травления соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [891].

Установлено [263, 271], что растворы сильноокисляющих ионов обнаруживают одинаковую зависимость скорость — концентрация для InSb, GaAs и InAs (рис. 7.20). Этот результат, а также тот факт, что энергия активации для растворения в диапазоне концентрации, показанном на рисунке, составляет ~ 21 кДж·моль $^{-1}$, свидетельствуют о том, что растворение определяется диффузией. Интересно также отметить, что коэффициенты диффузии окисляющих ионов примерно одинаковы. При концентрации выше 10^{-2} г·ион·л $^{-1}$ скорость перестает быть пропорциональной концентрации окисляющих веществ. Предполагается, что поверхностные пленки, образующиеся в этом диапазоне концентрации, взаимодействуют с диффузионным механизмом.

7.5.2. Влияние примесей на скорость травления и образование дислокационных ямок травления

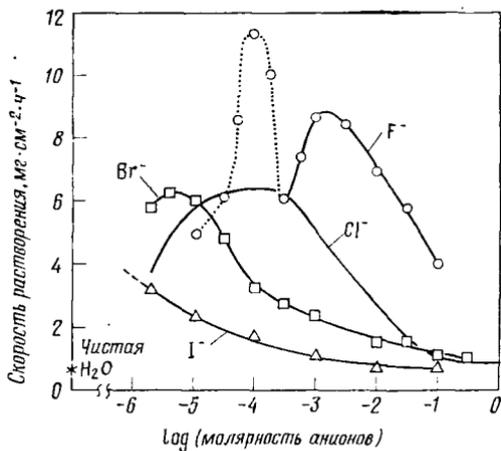
Серебро быстро адсорбируется на поверхности (111) германия в форме ориентированных кристаллов, удалить которые нелегко [372]. Адсорбция меди на германии и золота на кремнии во время травления незначительна, однако эти элементы легко адсорбируются во время отмывки [392].

Адсорбция галоидов и других ионов оказывает сильное влияние на скорость растворения германия в насыщенных кислородом водных растворах (рис. 7.21) [341]. За пределом некоторого диапазона концентрации адсорбируемые ионы заметно увеличивают скорость. Растворы галоидов калия обеспечивают максимальную скорость растворения при молярности 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} и $<10^{-7}$ для фторида, хлорида, бромиды и иодида соответственно. Эти эффекты были объяснены на основе избирательной адсорбции ионов, представленной уравнением



где Ge' — поверхностный атом с неспаренным электроном. Освобожденный таким образом электрон e^- участвует в восстановлении кислорода. По мере отрыва лежащих под ними атомов германия адсорбированные ионы опять восстанавливают свой заряд и таким образом действуют как катализатор восстановления кислорода, увеличивая скорость растворения кристалла. Это явление ответственно за восходящие ветви кривых на рис. 7.21. С возрастанием концентрации адсорбируемых ионов конкуренция для поверхностно-активных мест между анионами и молекулами кислорода приводит к уменьшению числа мест, пригодных для адсорбции и восстановления кислорода, и, следовательно, к уменьшению скорости травления. Два максимума, наблюдаемые в случае растворов фтористого калия, являются результатом присутствия двух конкурирующих адсорбируемых частиц HF и F^- . Концентрация хлоридов цезия, калия и лантана, необходимая для максимальной скорости травления, составляла $\sim 10^{-4}$ М, однако значения абсолютной скорости уменьшились. В случае хлористого бария максимальная скорость травления наблюдалась при концентрации $\sim 10^{-2}$ М. Эти результаты указывают на вторичный эффект, обусловленный адсорбцией катиона. Возможно также, что степень адсорбции ионов галогена, подобно степени адсорбции других веществ, зависит от кристаллографической ориентации.

Сообщалось [268], что скорость травления поверхностей В {111} InSb уменьшается при добавлении стеариновой кислоты



Фиг. 7.21. Влияние ионов галогена на скорость растворения Ge в насыщенном кислородом растворе солей калия при 30 °C с $pH=6$ [341].



Фиг. 7.22. Картина травления поверхностей {111} InSb в CP_4 (3 части $HF+5$ частей HNO_3+3 части CH_3COOH) + 0,4% *n*-бутиламина: *a* — поверхность $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ с сеткой дислокаций и изолированными ямками; *б* — поверхность $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ с ямками двух типов [271].

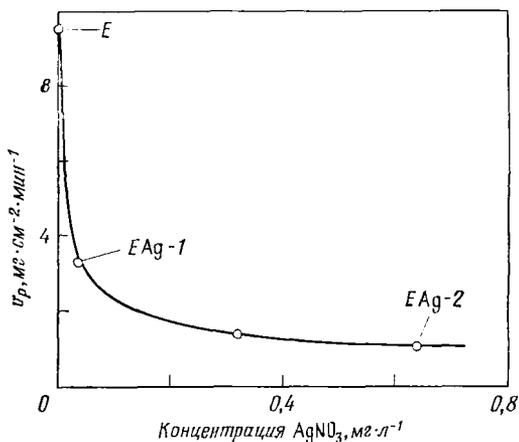


Рис. 7.23. Уменьшение скорости растворения поверхности $\{111\}$ кристалла CdTe при увеличении концентрации ионов серебра в растворе: 10 мл HNO_3 + 20 мл H_2O + 4 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [389].

и *n*-бутиламина к окисляющим травителям, однако при этом гораздо меньшая скорость травления поверхностей А $\{111\}$ остается практически без изменений. Было также обнаружено, что эти добавки приводят к образованию дислокационных ямок травления на поверхностях В $\{111\}$ кристаллов InSb (рис. 7.22). Подобное поведение наблюдалось и у других полупроводников [678, 389, 524, 904]. Образование ямок травления на поверхностях В $\{111\}$ объяснялось избирательным снижением реакционной способности атомов поверхности В как результатом поверхностной адсорбции примесей. Образование только α -дислокационных ямок на поверхности А $\{111\}$ InSb в составе I часть HF + +1 часть H_2O_2 + 8 частей H_2O + 0,4% *n*-бутилтиобутана было приписано более сильной адсорбции сульфоксидной группы атомами поверхности А, а не поверхности В [502].

Уменьшение скорости растворения поверхности $\{111\}$ CdTe с увеличением концентрации ионов серебра в травителе, составленном из 10 мл HNO_3 , 20 мл H_2O и 4 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, показано на рис. 7.23. Ямки травления, соответствующие α - и β -дислокациям, образованы при концентрациях ионов серебра, отмеченных точками $E \text{ Ag} = 1$, $E \text{ Ag} = 2$ соответственно.

Имеется близкая аналогия между отмеченным выше влиянием примеси и влиянием в случае щелочно-галогидных кристаллов (см. разд. 7.1.1 и 9.4.1, рис. 9.27 и 9.30). О влиянии ориентации поверхности на скорость травления и на образование ямок травления речь пойдет в разд. 7.5.5.

7.5.3. Травление в расплавах солей и щелочей

Из всех полупроводниковых кристаллов лишь SiC подвергался травлению в расплавах солей [282, 377, 629], оксидов [103, 227], щелочей [228, 629, 631] и смесей щелочей и оксидов [54, 631]. Значительная часть экспериментов по травлению SiC проведена на гранях (0001) кристалла, не подвергавшегося обработке; при этом характеристики травления граней (0001) и (000 $\bar{1}$) различны. На грани (0001) дислокации выявляются особенно легко. Манипулируя составом травителя и температурой травления, можно добиться выявления дислокаций, выходящих на обе грани [629, 631]. Детали механизма травления здесь не ясны, однако, возможно, имеется аналогия со случаем травления водонерастворимых диэлектриков и изоляторов (см. разд. 7.3.2).

Травление граней (0001) и (000 $\bar{1}$) α -SiC в расплавах обычно приводит к образованию дислокационных ямок травления. Однако в работе [631] показано, что при использовании смеси NaOH + KNO₃ (2:1 по массе) получают бугорки травления в точках выхода дислокаций на грань (000 $\bar{1}$) (рис. 7.24, а). Возможно, что бугорки образованы как результат осаждения некоторого материала, не растворимого в данном травителе при данных экспериментальных условиях, на местах дислокаций, подобно осаждению меди при травлении белого олова (см. разд. 7.4.6).

Связь между бугорками и ямками травления на грани (000 $\bar{1}$) SiC иллюстрирует рис. 7.24.

Бугорки, сформированные на винтовых дислокациях (например, бугорок, отмеченный символом «А» на рис. 7.24), по размеру больше бугорка, образованного на краевых дислокациях. Аналогично ямки травления, полученные с использованием щелочей на винтовых дислокациях на гранях (000 $\bar{1}$) и (0001) SiC, крупнее по размеру и мельче по глубине, чем ямки, образованные на краевых дислокациях [629].

7.5.4. Влияние температуры

Повышение температуры травления обычно приводит к росту скорости травления кристалла полупроводника; при этом зависимость описывается уравнением Аррениуса. Значения скорости травления и энергии активации зависят от ориентации поверхности [267, 549], состава травящей системы [742, 877, 549, 383, 352] и диапазона температур, используемых для травления [142, 743, 267].

Обычно предполагают, что как для элементарных полупроводников, так и для полупроводниковых соединений энергия

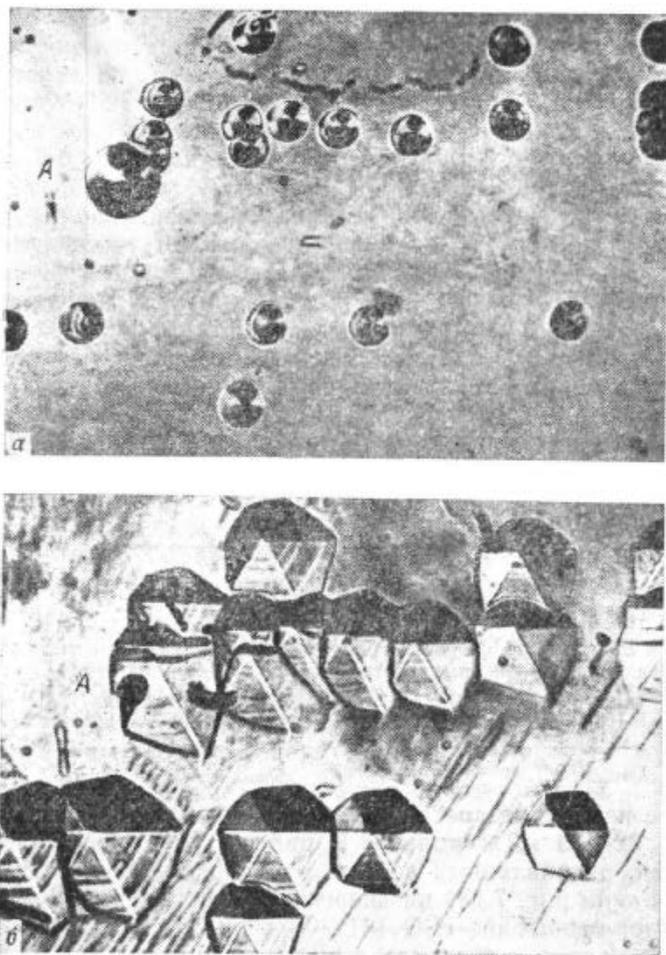


Рис. 7.24. Соответствие между бугорками (а) и ямками травления (б), образовавшимися на грани (0001) SiC при травлении сначала в смеси NaOH+KNO₃ с соотношением 2:1, а затем в расплаве NaOH при 630 °С в течение 5 мин [631].

активации травления, определяемого диффузией, меньше 25—30 кДж·моль⁻¹, тогда как энергия активации растворения, ограниченного скоростью реакции, больше 30—35 кДж·моль⁻¹ [172, 341, 263, 679—681, 742, 877]. В отличие от этих предположений недавние результаты [352] показывают, что энергия активации для растворения Si с ориентацией (111) в CrO₃—HF—H₂O является сложной функцией состава травителя, и в широком ди-

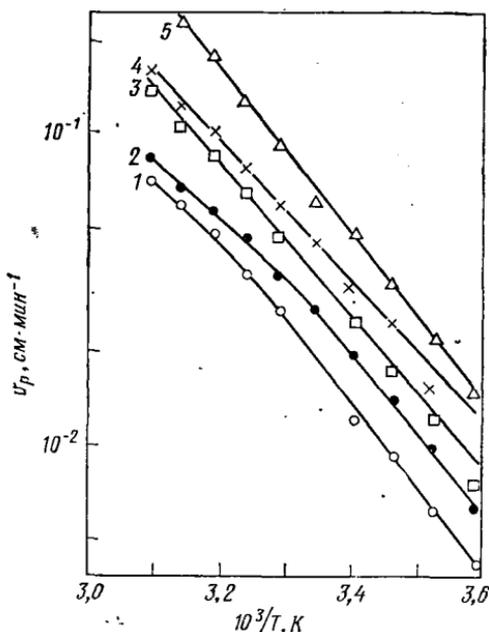


Рис. 7.25. Зависимость скорости травления грани (100) Ge *n*-типа от температуры травления в различных растворах: 1) $11\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{HF} + 6\text{H}_2\text{O}$; 2) $3\text{H}_2\text{O}_2 + 11\text{HF} + 6\text{H}_2\text{O}$; 3) $4\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{HF}$; 4) $1\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{HF}$ и 5) $13\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{HF}$. Растворы составлялись из 48,67% H_2O_2 и 49,05% HF [742].

апазоне изменения состава травителя ее величина лежит в пределах 32—39 кДж·моль⁻¹. В работе [549] сообщается, что в сильно разбавленных водных растворах H_2O_2 — H_3PO_4 (области *a* и *d* на рис. 7.18) на энергию активации растворения GaAs не влияет отношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$ и она составляет ~ 42 кДж·моль⁻¹, однако в системах с низким содержанием воды (области *b* и *c* на рис. 7.18) величина энергии активации зависит от состава травителя и лежит в пределах 20—30 кДж·моль⁻¹. Величина энергии активации не определяется ориентацией поверхности в областях *a* и *d*, но зависит от нее в областях *b* и *c*.

Рис. 7.25 иллюстрирует пример температурной зависимости скоростей травления грани (100) Ge *n*-типа в системах H_2O_2 — HF — H_2O различного состава. Из рисунка следует, что энергия активации имеет величину 38—55 кДж·моль⁻¹ и что эта величина изменяется в растворах, содержащих H_2O в качестве разбавителя. Изменение энергии активации в травящих растворах, содержащих разбавитель, наблюдалось также и в других системах травления [142, 267, 743].

7.5.5. Влияние ориентации поверхности

Влияние ориентации поверхности на скорость травления подробно описано для элементарных полупроводников [57, 142, 340, 341] и полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ [501, 267, 270, 229, 838] и $A^{IV}B^{VI}$ [389, 524, 675, 344]. Зависимость скорости травления от ориентации не является общим правилом, однако в некоторых случаях [340, 270] скорости растворения полупроводников для плоскостей с малыми индексами коррелируют с соответствующими плотностями свободных связей (табл. 7.7). Довольно часто для заданного кристалла соотношение между скоростями травления для разных плоскостей изменяется при переходе от одного травителя к другому (табл. 7.8).

Сравнение соотношения между скоростями травления различных плоскостей Ge и InSb в травителе 2 показывает, что, если пренебречь плоскостью В {111}, соотношение одинаково.

В таких случаях ямки травления наблюдаются на плоскостях, растворяющихся с малыми скоростями [19, 269, 270, 675, 344]. При травлении InSb в травителе 1 скорости травления практически одинаковы и ямки травления образуются на всех плоскостях. Четко определенные различия в характере травления полупроводников в разных травителях, по-видимому, связаны с этапом, лимитирующим скорость. При травлении InSb в травителе 1 процесс ограничивается диффузией Fe^{3+} к по-

Таблица 7.7. Плотность свободных связей на поверхностях Ge и скорость растворения в воде, насыщенной кислородом [340]

Плоскость	Число свободных связей на 1 см ²	Относительная плотность свободных связей	Относительная скорость растворения
{100}	$1,25 \cdot 10^{15}$	1,00	1,00
{110}	$8,83 \cdot 10^{14}$	0,71	0,89
{111}	$7,22 \cdot 10^{14}$	0,58	0,62

Таблица 7.8. Скорости растворения v_1 и v_2 разных плоскостей InSb в двух травителях [270]

Плоскость	v_1), мг·см ⁻² ·мин ⁻¹	v_2) мг·см ⁻² ·мин ⁻¹
В {111}	0,25	7,8
{110}	0,22	7,8
{100}	0,25	2,5
А {111}	0,23	0,5

1) Травитель 1: 0,2 N Fe^{2+} в 6 N HCl при 10 °C.

2) Травитель 2: 2 части HNO_3 +1 часть HF+1 часть CH_3COOH при 4 °C.

верхности (сравните разд. 7.5.1, рис. 7.20 и разд. 7.5.4), а в травителе 2 — поверхностными реакциями (энергия активации составляет ~ 105 кДж·моль⁻¹).

Повышенная реакционная способность краевых дислокаций, приводящая к образованию ямок травления в соединениях $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, объяснялась химической связью и расположением атомов вдоль линии дислокации [269, 389]. Более легкое выявление дислокаций на поверхностях {111}, а не на плоскостях {110} и {100} структур типа алмаза связывают с относительной реакционной способностью дислокационных и поверхностных атомов [270].

Было показано, что в случае соединений $A^{III}B^V$ химическая связь атомов вдоль дислокационной линии приводит к образованию ямок травления. Эти соединения имеют два типа краевых дислокаций (см. разд. 1.3.3): дислокации, состоящие из ряда атомов группы III (α -дислокации), и дислокации, состоящие из ряда атомов группы V (β -дислокации). В обычной окисляющей среде ямки травления дают лишь α -дислокации, выходящие на $A\{111\}$ -поверхности соединений $A^{III}B^V$ [269]. На поверхностях $B\{111\}$ ямки травления не образуются. Авторы работы [269] интерпретировали этот факт через реакционную способность ненасыщенных атомов группы III (А-атомов) и группы V (В-атомов) вдоль линии дислокации и на поверхности. Образование ямок травления на $A\alpha$ -, $A\beta$ -, $B\alpha$ - и $B\beta$ -дислокациях по подобным линиям объяснялось химическим воздействием на дважды- (A_2 и B_2) и трижды-связанные (A_3 и B_3) атомы в конечных точках дислокаций. Аналогичные соображения использовались и в отношении соединений $A^{II}B^{VI}$ [264, 880, 389].

Для объяснения поведения дислокаций в соединениях $A^{III}B^V$ при травлении были сделаны следующие предположения [271]:

1) для образования селективных ямок травления скорость травления вдоль дислокационных линий должна быть выше скорости травления на поверхности;

2) трижды-связанные В-атомы более реакционноспособны по отношению к окисляющим реагентам, чем трижды-связанные А-атомы;

3) дважды-связанные атомы более реакционноспособны, чем трижды-связанные атомы.

В отличие от предположений поведение соединений $A^{II}B^{VI}$ ($A = \text{Zn, Cd, Hg}$; $B = \text{S, Se, Te}$) при травлении показывает [880], что тенденция образования ямок травления на А-поверхности уменьшается с ростом разницы в электроотрицательности между атомами группы II и группы VI. Тенденция сульфидов к развитию дислокационных ямок травления на В-поверхности свидетельствует о том, что атомы А имеют более высокую реак-

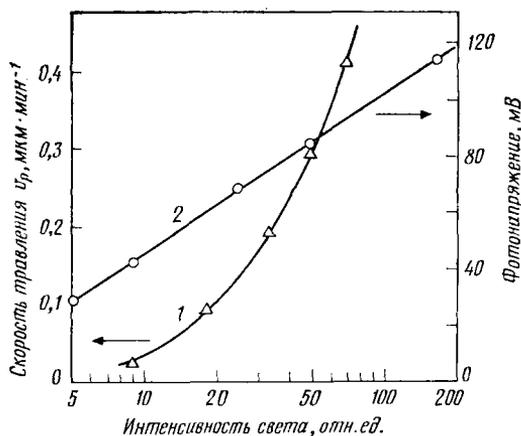


Рис. 7.26. Зависимость скорости травления (кривая 1) и фотонапряжения (кривая 2) от интенсивности света при травлении GaAs *n*-типа в $\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при 30°C [486].

ционную способность, чем атомы серы, благодаря сильной разнице в электроотрицательности.

Следует иметь в виду, что описанный выше механизм образования ямок не противоречит теории электрохимического механизма растворения, описанного в разд. 5.7 и 5.8. Поскольку поля напряжений дислокаций различных типов (т. е. α , β и т. д.) по существу одинаковы, различие в травлении этих дислокаций не может быть обусловлено механизмом Кабреры образования ямок травления.

7.5.6. Влияние освещения

Травление полупроводников во многих травящих растворах связано с обеднением поверхности электронами и дырками (см. разд. 5.8). Следовательно, подача неосновных носителей к поверхности полупроводника может стать процессом, лимитирующим скорость. Скорость травления может быть увеличена любым механизмом, например освещением, нагревом и др., который генерирует на поверхности избыточные носители. Наблюдалось, что травление полупроводников *n*-типа весьма чувствительно к свету [172, 317, 486, 96, 299, 891, 892]. Применение освещения способствует не только увеличению скорости травления, но и улучшению разрешения картин травления.

Влияние интенсивности света на скорость травления грани (100) GaAs *n*-типа в растворе $3\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$ и на фотонапряжение поверхности показано на рис. 7.26. Зависимость

фотонапряжения от интенсивности света является убедительным доказательством электрохимической природы селективного фототравления в окисляющем травителе. Фотонапряжение образуется в результате разделения индуцированных светом пар электрон — дырка во встроенном электрическом поле поверхности полупроводника.

При высокой скорости травления поверхности GaAs на ней появляются многочисленные бугорки. Они возникают в виде случайно ориентированных небольших пирамид преципитировавшего As_2O_3 в растворах $H_2O_2-H_2SO_4-H_2O$ [486] или в виде круглых возвышений, образующихся в результате блокирования поверхности от травления пузырьками газа [892].

ТИПИЧНЫЕ СЛУЧАИ ОБРАЗОВАНИЯ ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ И МОРФОЛОГИИ ТРАВЛЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Образование ямок травления зависит, кроме факторов, связанных с температурой и составом травителя, с симметрией подлежащей травлению поверхности, от характера и природы дислокационных линий, проходящих в объеме кристалла, а также от преципитации примесей вдоль дислокационных линий и в случайных точках кристалла. С последними факторами связано появление ямок, напоминающих по форме клювики, крылья и канавки, отклонение от абсолютного зеркального соответствия между ямками травления на противоположащих поверхностях скола, различия между ямками на ростовых и введенных дислокациях и на краевых и винтовых дислокациях. Кроме того, стенки ямок травления могут иметь вид террас, а травленные поверхности — слоистую структуру или шероховатость. Ниже подобные наблюдения описываются и обсуждаются более подробно.

8.1. Ямки травления на введенных и ростовых дислокациях

В работе [294] сообщается, что водный раствор FeF_3 приводит к образованию пирамидальных ямок травления на введенных дислокациях и мелких округлых ямок на ростовых дислокациях, выходящих на грани $\{100\}$ кристаллов LiF . Было также установлено, что используемый кислотный травитель нечувствителен к сегрегации примесей на дислокациях. В некоторых случаях [184] на ростовых дислокациях, выходящих на грани $\{100\}$ кристаллов NaF , при травлении вместо ямок образуются бугорки. На поверхностях $\{100\}$ кристаллов MgO в H_3PO_4 на ростовых дислокациях формируются пирамидальные возвышения, обычно называемые пирамидами травления, тогда как введенные дислокации остаются невыявленными [792, 713]. Аналогичные результаты, свидетельствующие о различиях при травлении ростовых и введенных дислокаций, получены для кристаллов NaCl [478, 695, 722], MgO [778, 780, 718, 728, 706, 110], CsI [723], металлов [913] и полупроводников [845, 268]. Пример того, как различаются ямки травления на введенных и ростовых

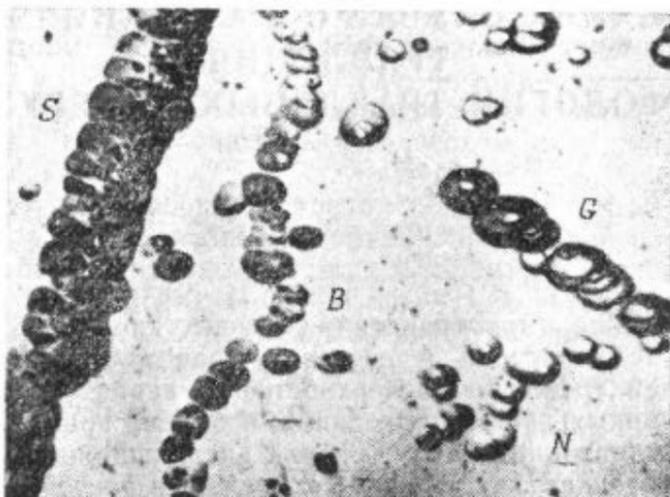


Рис. 8.1. Ямки травления, выявленные на введенных (*S*, *G*) и ростовых (*B*, *N*) дислокациях, выходящих на грань $\{110\}$ MgO , путем травления в течение 30 мин в 2М H_2SO_4 при 54°C [728].

дислокациях на грани $\{110\}$ MgO , показан на рис. 8.1. Аналогичные наблюдения описаны и для кристаллов LiF , однако во многих случаях ямки травления, образовавшиеся на ростовых дислокациях, более глубокие и крупные, чем на введенных дислокациях [695, 723, 722].

Сегрегация примесей либо увеличивает, либо уменьшает скорость травления v_n вдоль дислокационной линии. Для такого поведения существуют две причины: упругие напряжения и химический состав [286]. Сегрегация примеси снижает энергию дислокации, что, согласно законам термодинамики, приводит к уменьшению скорости травления на ростовых дислокациях. Другая интерпретация основана на рассмотрении химического потенциала в месте нахождения дислокации, обусловленного упругими напряжениями. Сегрегация примеси вызывает понижение химического потенциала, в результате чего скорость растворения на ростовых дислокациях уменьшается.

В соответствии с электрохимическим механизмом растворения дислокации являются локализованными анодными областями, т. е. участками растворения, что и приводит к образованию ямок травления. В случае сегрегации примесей ростовые дислокации действуют как анодные области с повышенной локальной реакционной способностью, и скорость растворения вдоль дислокационной линии увеличена. Несмотря на то что в ионных кристаллах невозможно представить себе электрохимический механизм, очевидно, ускоренное или замедленное рас-

творение зависит от химической природы примеси, осажденной на дислокации. Легкорастворимая примесь будет увеличивать скорость v_n , тогда как плохо растворимая примесь будет ее уменьшать; это приведет к образованию либо пирамидальных бугорков, либо мелких ямок травления. Таким образом, можно объяснить, например, образование пирамидальных бугорков на ростовых дислокациях [792, 373, 366]. Однако причину одинаковой ориентации бугорков $\langle 110 \rangle$, наблюдаемых на грани (100) кристаллов MgO при травлении в H_3PO_4 разной концентрации [713] и H_2SO_4 , еще предстоит исследовать [718, 710].

В связи с образованием ямок травления на ростовых и введенных дислокациях следует упомянуть о результатах травления граней {100} кристаллов NaCl и CsI. Оказалось, что добавление $CdCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ к C_2H_5OH при травлении NaCl дает возможность наблюдать более крупные и более глубокие ямки травления на ростовых дислокациях, чем на введенных, но эти же добавки оказываются малоэффективными в том случае, когда в качестве растворителя используется CH_3OH и 5%-ный ненасыщенный водный раствор [722]. В то же время $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ не позволяет выявить различие между ростовыми и введенными дислокациями ни в том, ни в другом растворителе. Далее, для любой системы травления имеется некоторая концентрация примеси, выше которой ямки на ростовых и введенных дислокациях становятся неразличимы. Соответствующий пример показан на рис. 8.2 для примеси $CdCl_2$.

При оценке теплоты адсорбции примесей в разных растворителях в зависимости от макроскопической скорости травления в местах концентрации примесей удалось установить, что разница между ростовыми и введенными дислокациями обусловлена примесями с наименьшей теплотой адсорбции. Это означает, что в случае травления NaCl за различия в ямках на ростовых и введенных дислокациях ответственна химическая природа примеси, сегрегировавшей вдоль дислокационных линий. Можно также представить себе, что на форму ямок травления и на величины v_t и v_n оказывают влияние примеси, растворяющиеся с дислокационных линий. Когда относительный вклад растворяющейся примеси в общее давление процесса травления уменьшается, на введенных и ростовых дислокациях образуются ямки травления почти одинаковых размера и формы. Концентрация примеси, выше которой имеет место такая ситуация, соответствует низкой величине v_p . Это согласуется с моделью, предложенной авторами работы [399].

О различии в форме и размерах ямок при травлении в 96%-ном C_2H_5OH , содержащем 25—35 мг/л $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, которые образовались на ростовых и введенных дислокациях, выходящих на грани {100} CsI, сообщается в работе [724]. В отли-

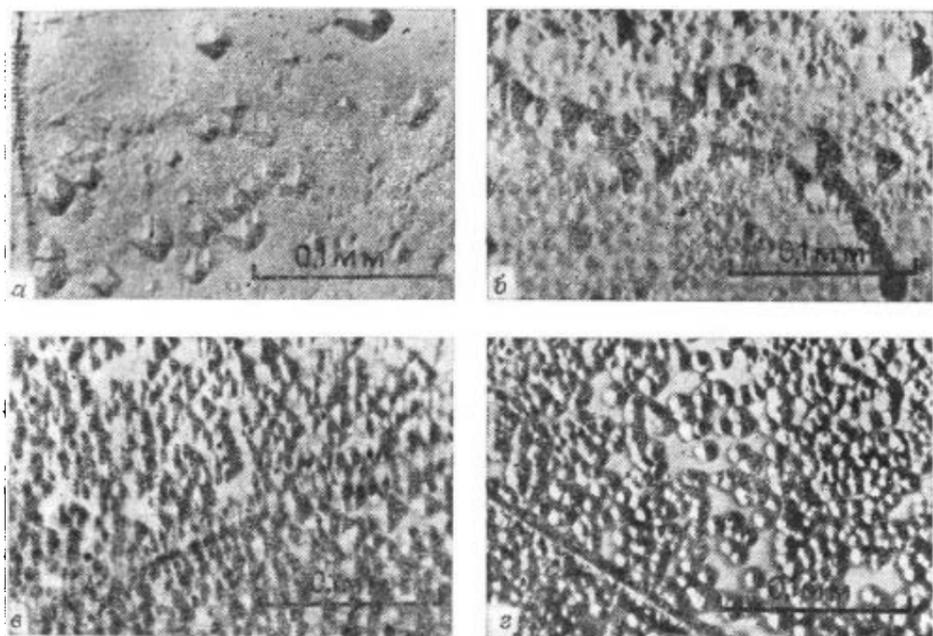


Рис. 8.2. Ямки травления, полученные на грани (100) NaCl путем травления в 96%-ном C_2H_5OH , содержащем а) 10^{-6} М, б) 10^{-5} М, в) 10^{-4} М и г) 10^{-3} М $CdCl_2$, в течение 20 мин при $25^\circ C$ [722].

чие от результатов, полученных для NaCl, где различие появляется в положительном цикле ориентации ямки травления, для CsI различие наблюдалось в отрицательном цикле. Подобные данные получены для NaCl после травления в 99,5%-ном C_2H_5OH с примесью $HgCl_2$ [325]. Так как скорость растворения поверхности в этих случаях с увеличением концентрации примеси также уменьшалась [481, 480], обсуждение механизма формирования ямок травления различной формы и размера в этих системах нецелесообразно (см. также разд. 8.5).

Дислокационные ямки травления различной морфологии наблюдались также на гранях {100} кристаллов MgO, травленных в H_2SO_4 [110] и в водных растворах солей и кислот [706]. В этом случае такие ямки образованы в положительном цикле. Однако в отличие от травления NaCl в CH_3OH и в 96%-ном C_2H_5OH , содержащем $CdCl_2$, где ямки травления разной формы наблюдались в положительном цикле и при относительно высокой скорости растворения, здесь они образованы при малых скоростях растворения. Очевидно, что для интерпретации процесса их формирования необходимо привлечение иного механизма, например предложенного в разд. 8.5.

8.2. Различие между краевыми и винтовыми дислокациями

Согласно рис. 8.3, прямая, проведенная из центра основания пирамидальной ямки к ее вершине, касательна к дислокационной линии. Если ямка симметрична, дислокационная линия перпендикулярна к поверхности, если же асимметрична — наклонена. Пусть a — смещение вершины ямки от ее геометрического центра и h — ее глубина, тогда наклон дислокационной линии α можно вычислить, используя соотношение

$$\operatorname{tg} \alpha = h/a.$$

В кристаллах типа каменной соли системой скольжения является $\{110\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$. Следовательно, на гранях $\{100\}$ краевые дислокации будут выходить по полосам скольжения, лежащим вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, тогда как винтовые дислокации — по полосам скольжения, параллельным направлениям $\langle 100 \rangle$. Это схематически показано на рис. 8.4. Очевидно, что ямка травления на краевой дислокации будет симметрична, тогда как ямка на винтовой дислокации будет асимметрична, образуя с поверхностью $\{100\}$ угол 45° . Таким образом, по форме и расположению ямки травления можно сделать вывод о характере дислокационной линии.

Наблюдалось, что при использовании в качестве травителя для поверхности $\{100\}$ LiF водного раствора FeF_3 , насыщенного LiF до концентрации $> 10\%$, выявляются различия между дислокациями с преобладающей краевой или винтовой компонентой [294]. Обнаружено, что ямки, соответствующие краевым дислокациям, располагающимся вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, гораздо глубже, чем ямки в полосах скольжения $\langle 100 \rangle$, которые содержат винтовые дислокации, несмотря на то что ширина всех ямок одинакова. На поверхностях $\langle 100 \rangle$ кристаллов NaCl [563] и MgO [706, 728] ямки травления, образовавшиеся на краевых дислокациях, больше ямок, образовавшихся на винтовых дислокациях, на $\sim 20\%$ (рис. 8.5).

Концентрированная HCl дает ямки травления только на краевых дислокациях, тогда как расплав KOH и концентрированная H_2SO_4 выявляют и краевые, и винтовые дислокации, выходящие на грань (110) кристаллов BaSO_4 , причем из фотоснимков, приведенных в работе [626], видно, что ямки на краевых дислокациях несколько больше и глубже. Известны травители, выявляющие только краевые дислокации, выходящие на поверхность (110) натролита и на поверхность (010) глицина [422, 423, 147]. В работе [608] сообщается, что травитель, содержащий 1 часть HF и 2 части насыщенного водного раствора CrO_3 , выявляет только винтовые дислокации, выходящие на ско-

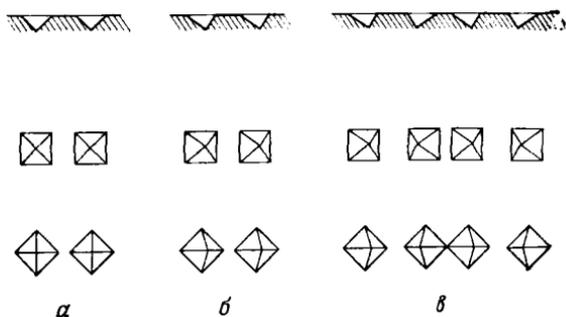


Рис. 8.3. Связь формы ямок травления с наклоном линий дислокаций по отношению к грани (100) кристаллов типа NaCl: *a* — параллельные линии дислокаций, перпендикулярные поверхности; *b* — параллельные дислокации, наклоненные к поверхности; *v* — дислокации, образующие гексагональную сетку [23].

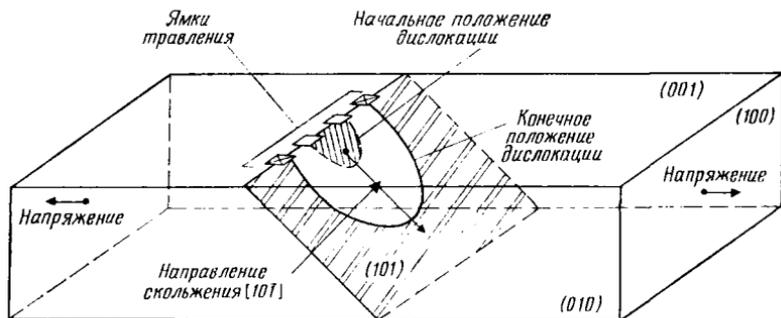


Рис. 8.4. Схема ориентации плоскости скольжения и движения дислокационной полупетли на грани (100) кристалла типа каменной соли под действием приложенного напряжения растяжения [290].

лы (011) кристаллов CaWO_4 . Добавление примеси, например NH_4Cl , к этому травителю, приводит к образованию ямок травления как на винтовых, так и на краевых дислокациях.

Существуют два возможных механизма образования ямок травления на винтовых дислокациях: 1) винтовая дислокация при травлении «раскручивается» обратно тому, что происходит при росте, и 2) причиной образования ямки травления является энергия, локализованная на дислокации. Первый механизм предопределяет формирование ямок травления на дислокациях с преобладанием винтовой компоненты, а, согласно второму механизму, ямкам травления легче образоваться на краевых дислокациях. В последнем случае ямки на краевых дислокациях должны быть более глубокими, чем на винтовых дислокациях,

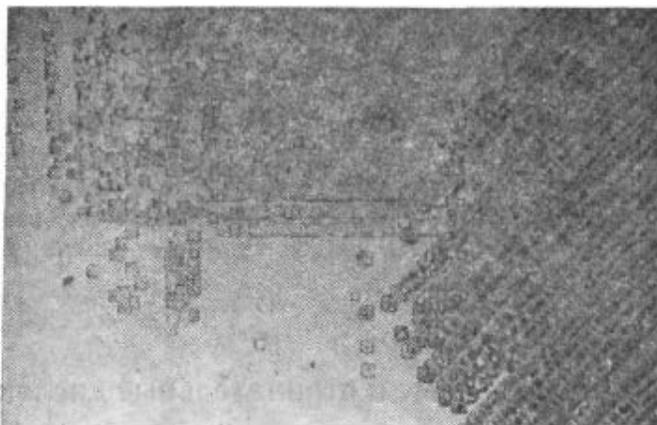


Рис. 8.5. Различия в размере и глубине ямок травления на винтовых и краевых дислокациях на грани (100) MgO, выявленных путем травления в 0,167 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 21,2 °C в течение 21,33 ч [706].

а их размеры могут быть одинаковы, но могут и различаться в зависимости от скорости растворения поверхности.

В то время как наблюдаемые различия в свойствах травления винтовых и краевых дислокаций объяснялись разницей в их энергии [728, 706], приведенные выше результаты ясно показывают, что существенную роль здесь играют как природа травителя, так и добавление примеси. Хотя точные механизмы, ответственные за эффекты травления, исследованы слабо, вероятно, что причиной наблюдаемого является адсорбция на дислокациях, обусловленная либо собственно травящим раствором, либо раствором или солью примеси.

Одно из объяснений основано на понятии фактора энтропии поверхности Джексона α , анализ которого показывает, что рост и травление винтовых дислокаций без двумерного зародышеобразования возможны только при $\alpha > 3,5$ (разд. 3.4). Однако для установления корреляции в различии свойств травления винтовых и краевых дислокаций необходимо исследовать кинетику макроскопического растворения и селективного травления (т. е. v_p , v_t и v_n) кристалла в определенном травящем растворе при разных составе и температуре. Следующий этап предполагает вычисление α по данным микроскопического растворения и определения по зависимости α от состава травителя переходного состояния, когда начинают выявляться винтовые дислокации.

Такая возможность была исследована для травления краевых и винтовых дислокаций, выходящих на грань (100) MgO, в водных растворах солей кислот [706]. Оказалось, что в присутствии соли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ винтовые дислокации слабо выявляются

в растворах, которые соответствуют величинам $\alpha \leq 3,5$, а растворы, соответствующие $\alpha > 3,5$, дают ямки травления как на краевых, так и на винтовых дислокациях.

Весьма вероятно, что в некоторых случаях спиральные ямки травления на дислокациях (см. разд. 2.1.2) сформированы по механизму, описанному выше. Тем не менее для решения вопроса о механизме травления могут оказаться полезными исследования щелочно-галлоидных кристаллов, травители для которых отличаются очень сильным воздействием, обеспечивая получение различных значений α .

8.3. Положительные и отрицательные дислокации

С помощью травителя, состоящего из одной части брома, 25 частей соляной кислоты и 90 частей воды, Ливингстон [512] получил темные и светлые ямки травления на поверхности (111) меди (рис. 8.6). Известно также, что каждый луч розетки от индентора состоит из одного светлого и одного темного рядов ямок травления и что дислокации, соответствующие темным и светлым ямкам, под действием приложенного напряжения движутся в противоположных направлениях. Было показано, что изгиб приводит к образованию дислокаций в основном одного знака на одной грани (95%), поскольку дислокации одного знака, лежащие в плоскостях скольжения $\{111\}$, имеют область сжатия в остром углу между плоскостью скольжения и поверхностью образца, а дислокации противоположного знака имеют область сжатия в тупом углу (рис. 8.7).

Причина образования темных и светлых ямок травления объяснялась следующим образом. При наклонном выходе дислокации поверхность подвергается в большей степени сжатию, чем растяжению, на дислокациях, дающих более глубокие ямки, и в большей степени растяжению, чем сжатию, на дислокациях, дающих мелкие ямки травления. Согласно теории упругости, изменение знака дислокации может привести к изменению знака, но не величины напряжений или деформации и, следовательно, не может изменить упругую энергию. Было обнаружено, что напряжения растяжения и сжатия по разному влияют на потенциал электродов, при этом сжатие делает металл более инертным [256]. В результате могут появляться ямки разного типа. Возможно также, что различные ямки травления связаны с существованием дислокаций разного знака с различной энергией ядра.

Имеются сообщения о различиях в характере травления положительных и отрицательных краевых дислокаций, выходящих

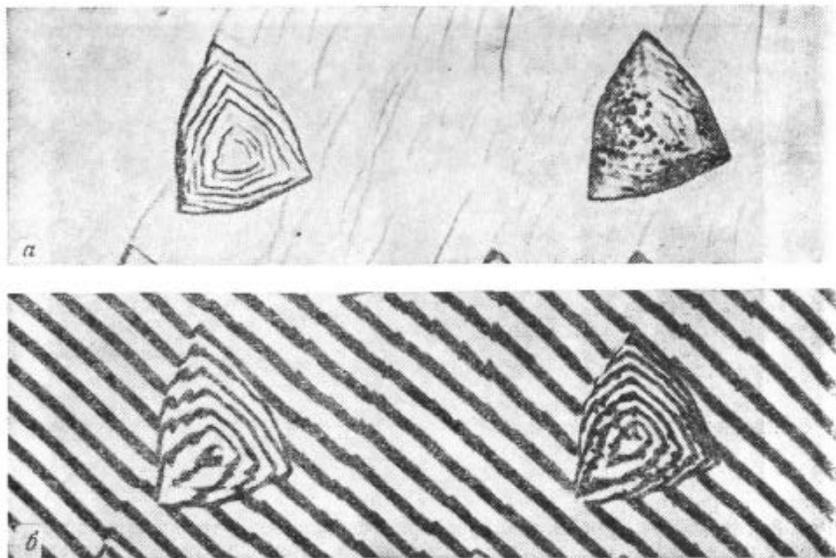


Рис. 8.6. *а* — темные и светлые ямки травления на грани (111) Si, полученные в травителе $1\text{Вr}_2+25\text{HCl}+90\text{H}_2\text{O}$; *б* — интерферограмма тех же ямок [512].

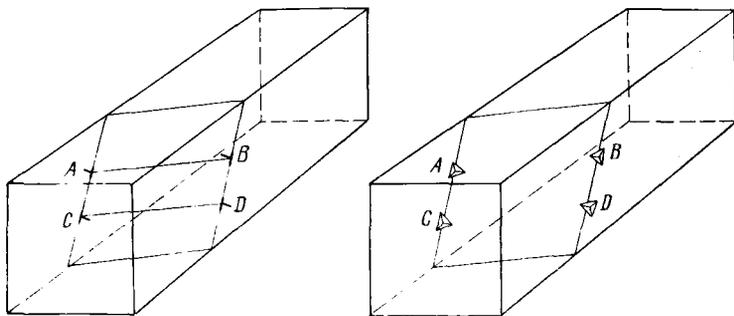


Рис. 8.7. Различия формы ямок травления на краевых дислокациях противоположного знака на противоположных поверхностях. В точках *A* и *D* область сжатия дислокации расположена в тупом углу между плоскостью скольжения и поверхностью образца, тогда как в точках *B* и *C* — в остром углу. В точках *A* и *D* образовались светлые ямки, а в точках *B* и *C* — темные [512].

на *A*-поверхности {111} полупроводниковых кристаллов со структурой типа цинковой обманки (AB) [269] (см. разд. 7.5.5 и рис. 7.22). Эти эффекты объясняются химической реакционной способностью дислокаций, обусловленной химической связью, и адсорбцией примесей.

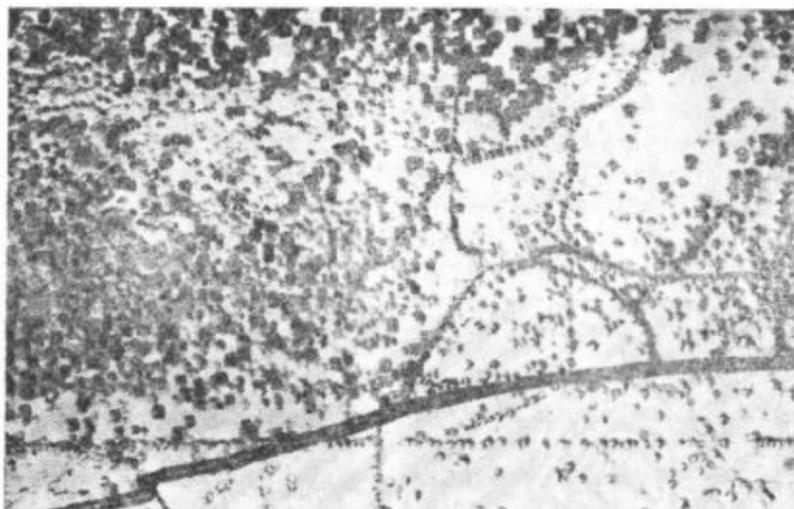


Рис. 8.8. Различия в ориентации, размере и глубине ямок травления, образовавшихся на дислокациях за счет первичной и вторичной систем скольжения. Ямки с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ соответствуют дислокациям, связанным со вторичной и первичной системами скольжения [724].

8.4. Ямки травления на дислокациях с разным вектором Бюргерса

Авторы работы [850] обнаружили, что на гранях $\{100\}$ кристаллов CsI метиловый спирт, содержащий небольшое количество CuCl_2 , вытравливает более глубокие и крупные ямки на дислокациях с большим вектором Бюргерса. Имеются данные о том [724], что ямки травления, формирующиеся в 96%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, содержащем 30 мг/л $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в местах выхода дислокаций с большими векторами Бюргерса отличаются от ямок травления, образующихся на дислокациях с меньшими векторами Бюргерса, по размеру, глубине и ориентации. В первом случае стороны ямок параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$, во втором — направлениям $\langle 110 \rangle$ (рис. 8.8). Авторы работы [724] предположили, что увеличенный размер и глубина ямок обусловлены большим вектором Бюргерса и что изменение ориентации связано с более интенсивным декорированием этих дислокаций в процессе образования при комнатной температуре.

8.5. Влияние наклона дислокаций на морфологию и размер ямок травления

Автор работы [512] обратил внимание на то, что, если поверхность меди почти параллельна плоскости (111) , травитель дает темные и светлые ямки травления разной глубины, но оди-

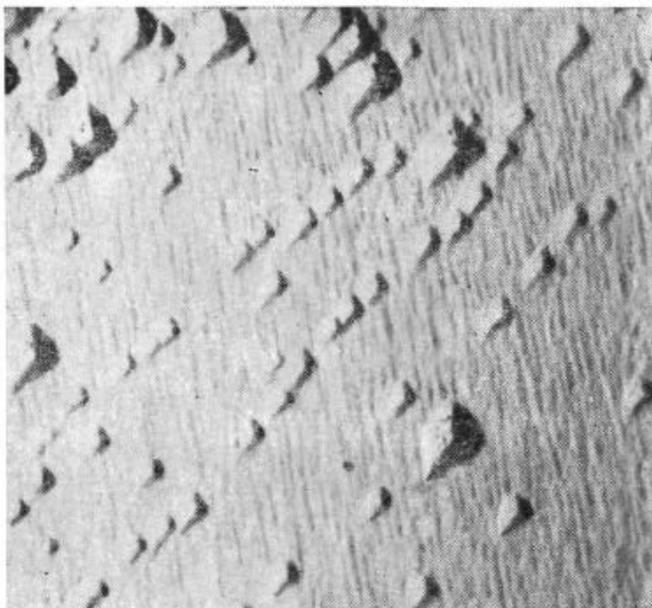


Рис. 8.9. Ямки травления разной ширины и глубины на поверхности Si с разориентацией $\sim 3^\circ$ от плоскости (111) [512].

наковой ширины. Однако при отклонении поверхности от плоскости (111) оказалось, что ямки имеют разную ширину (рис. 8.9). По мере дальнейшего отклонения поверхности от плоскости (111) размер как темных, так и светлых ямок травления уменьшается, а разница в размерах растет. По достижении некоторого угла будут видны только темные ямки, а при еще большем отклонении от (111) исчезнут и они. Автор объяснил это общим воздействием данного травителя на поверхность — двумерным зарождением — в соответствии с моделью, предложенной в работе [399].

Для образования ямки v_n должна быть больше v_p . Общее воздействие травителя на плоскость с разориентацией относительно плоскости (111), равной θ рад, связано с движением ступеней, скорость которых v_s , а плотность пропорциональна $\text{tg } \theta$ (см. кинематическую теорию движения ступени). Таким образом, скорость воздействия травителя будет равна $v_p \text{tg } \theta$. Условие получения ямки данного типа можно сформулировать как $\text{tg } \theta < v_n/v_p$. Отсюда следует, что более мелкие ямки травления исчезают при малых величинах θ , а также уменьшаются в размере с ростом θ .

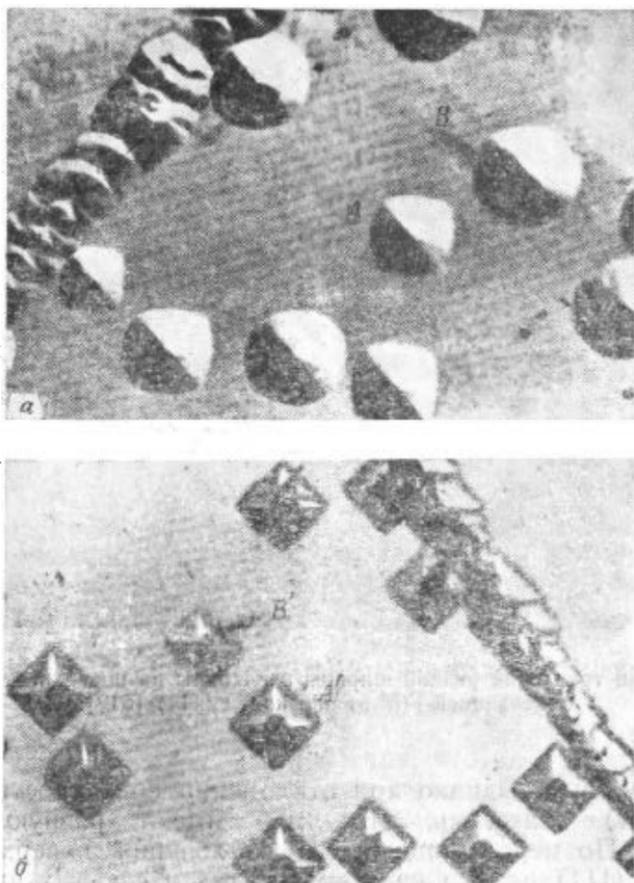


Рис. 8.10. Картины ямок травления, полученных на согласованных плоскостях скола (100) NaCl в а) 99,5% $C_2H_5OH + HgCl_2$ и б) $CH_3OH + CdCl_2$, иллюстрирующие связь между формой ямок и наклоном линий дислокаций [76].

Изложенное позволяет объяснить тот факт, что наклонные дислокации дают более мелкие ямки травления [276].

В работах [325, 327, 76] сообщается, что 99,5%-ный этанол, содержащий небольшое количество $HgCl_2$, образует на поверхности кристаллов NaCl ямки как с ориентацией (100), так и октагональные. Используя другой травитель (содержащий $CdCl_2$ в метаноле), который выявляет траектории дислокаций, формируя ямки с «клювиком», авторы работы [76] показали, что октагональные ямки травления соответствуют наклонным дислокациям (рис. 8.10). Ямки, полученные в $C_2H_5OH + HgCl_2$ на наклонных дислокациях, оказались больше ямок на дислокациях, нормальных к поверхности.

Легко видеть, что представленное выше объяснение измене-

ния размеров ямок травления в результате наклона дислокаций, неприменимо в случае поверхности $\{111\}$ меди. В данном случае заслуживает внимания альтернативный механизм, основанный на предположении, что наклонные дислокации более интенсивно декорированы примесью, например Са [77]. Мы считаем, что глубина ямки травления определяется реакцией обмена между Hg^{2+} и примесью Са (см. разд. 8.6 и 5.6) и что движению ступеней растворения препятствуют не только комплексы Hg(II) из раствора, но и комплексы Ca(II) , обусловленные сегрегацией примеси. Когда концентрация декорирующей примеси мала, скорость зарождения ямок на местах дислокаций будет также мала и, следовательно, концентрация комплексов Ca(II) или соли, которые могут адсорбироваться на ступени растворения, будет низка.

В другом случае, при высокой концентрации декорирующей примеси, скорость зарождения ямок и, следовательно, концентрация ингибитора будут высоки. В результате форма ямок травления на слабодекорированных дислокациях вначале будет отличаться от формы ямок, ожидаемой на сильнодекорированных дислокациях. С увеличением концентрации сегрегировавшей примеси изменение формы ямок травления будет соответствовать последовательности, наблюдаемой при увеличении концентрации примеси в растворителе, т. е. $\langle 100 \rangle \rightarrow$ октагональная $\rightarrow \langle 110 \rangle \rightarrow$ октагональная $\rightarrow \langle 100 \rangle$ [327]. Согласно этому механизму, следует также ожидать, что ямки на дислокациях, нормальных к поверхности, будут сравнительно мелкими. Результаты экспериментальных наблюдений согласуются с данным механизмом, однако предположение о том, что наклонные дислокации декорированы более интенсивно, требует пояснения [327, 76].

В работе [640] сообщается, что HNO_3 , разбавленная в 250 раз, образует трех-, а также четырех-, пяти- и шестигранные ямки травления на гранях сколов $\{111\}$ кристаллов BaF_2 (рис. 8.11). Авторы приписали это явление преципитации примесей на дислокациях. Согласно рис. 8.11, во-первых, дислокации наклонены вдоль различных направлений по отношению к поверхности, во-вторых, ямки одинаковой формы наклонены одинаковым образом и, в-третьих, сильнонаклоненные дислокации дают ямки травления меньшего размера. В то время как последнюю особенность можно объяснить с позиций общего растворения поверхности, разную форму ямок можно интерпретировать исходя из наклона дислокаций и растворения поверхности (рис. 8.12). Наблюдения на гранях $\{111\}$ кристаллов CaF_2 показали [623], что разная форма ямок на разных сторонах одной и той же грани обусловлена неодинаковым наклоном дислокационных линий к сколотой грани.

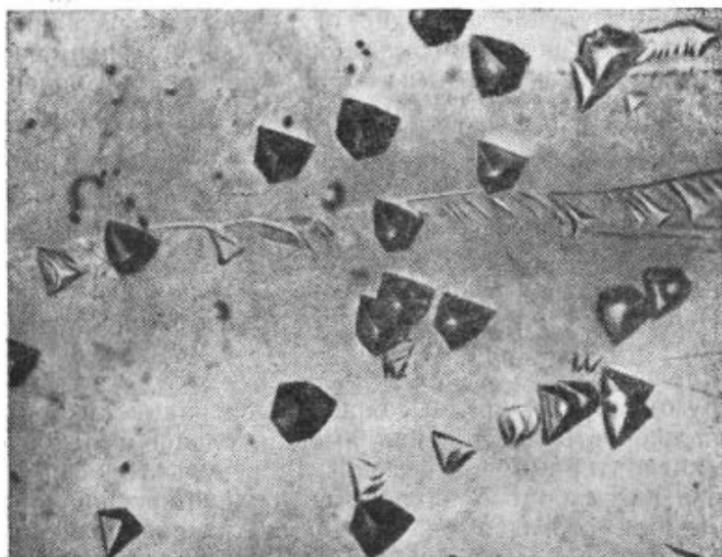


Рис. 8.11. Дислокационные ямки травления разной формы на грани (111) BaF_2 , полученные в 0,4% HNO_3 [640].

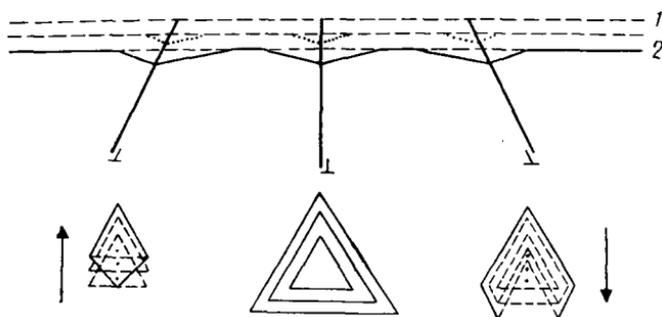


Рис. 8.12. Схема, иллюстрирующая последовательные стадии формирования ямок травления разной формы в зависимости от наклона линий дислокаций, выходящих на грань (111) кристаллов с решеткой флюорита. Исходная (нетравленая) и конечная (травленая) поверхности обозначены соответственно цифрами 1 и 2. Смещение вершины ямок, указанное стрелкой, приводит к двум формам ямок травления вследствие наклона дислокаций.

8.6. Образование «клювиков» и туннелей травления

Хонесс [374] считал ямки травления, ассоциируемые с «клювиками», «крыльями» и туннелями травления, аномальными явлениями растворения, поскольку такие ямки не отражают действительной симметрии грани кристалла. Он связал их образование с неким сконцентрированным материалом, содержащимся в кристалле. Другие авторы [890, 889] объясняли образование туннелей в кристаллах LiF ростом отрицательного кристалла и показали, что дислокации для этого не являются необходимыми. При растворении кристаллов LiF в дистиллированной воде [746] наблюдались туннели травления, что объяснялось селективным травлением вдоль дислокаций в присутствии ионов железа, поставляемых растворяющейся кристаллической фазой. Образование ямок травления, связанных с «клювиками», удалось объяснить [668, 636, 648], предположив существование следов частичного распада в объеме кристалла вблизи линии дислокации.

«Клювики», каналы и другие фигуры получаются на сколотых гранях кристаллов NaCl в травителе $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CdCl}_2$. Оказалось, что высокая концентрация примеси и низкое недосыщение травителя способствуют образованию «клювиков», тогда как перемешивание и повышенная температура травления подавляют этот процесс [328]. Авторы указанной работы установили, что «клювики» связаны только с дислокациями, вдоль которых сегрегировала примесь. Наблюдалось также, что CdCl_2 в этаноле не обуславливает образование «клювиков» и что кроме $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ и MgCl_2 в метаноле только $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ приводит к их образованию [328, 77]. Авторы показали также, что за образование «клювиков» ответственна примесь кальция, сегрегировавшая вдоль дислокаций.

Из результатов, представленных выше, очевидно, что так называемые аномальные фигуры травления могут формироваться при различных условиях. Факторами, которые играют определяющую роль, являются природа примеси, сегрегировавшей вдоль дислокационной линии, природа примеси, добавленной к растворителю в случае водорастворимых кристаллов, а также растворимость данного кристалла в травителе. Добавка к растворителю может оказывать воздействие двумя путями: во-первых, через постоянную неустойчивости, отличную от постоянной сегрегировавшей примеси, и, во-вторых, путем вступления в химическую реакцию замещения. В первом случае для того, чтобы сегрегировавшая примесь, окружающая дислокацию, легко переходила в раствор, необходимо, чтобы постоянная неустойчивости соли примеси или комплекса в растворе была больше

постоянной неустойчивости соответствующей соли или комплекса сегрегировавшей примеси (например, $K_{CdCl_2} > K_{CaCl_2}$). Во втором случае металл, составляющий примесь растворителя, должен быть более инертным, чем металл сегрегировавшей примеси. Если воспользоваться понятием стандартных химических потенциалов, то для солей кальция и кадмия это условие имеет вид $E^0_{Cd} > E^0_{Ca}$. Вследствие недостаточности данных по постоянным неустойчивости и химическому составу сегрегировавших примесей первое объяснение подтвердить невозможно. Однако альтернативное объяснение представляется верным, поскольку стандартные потенциалы Ca, Mg, Cd и Pb равны соответственно $-2,87$, $-2,37$, $-0,40$ и $-0,126$ В. Связь между растворимостью кристалла и образованием «клювиков» еще предстоит установить.

8.7. Ветвление и изгиб дислокаций

Амелинкс наблюдал три близко расположенных ямки на одной половине скола, соответствующие лишь одной ямке травления на другой его половине на плоскости $\{100\}$ кристаллов NaCl [23]. Он объяснил это расхождение ветвлением дислокации. По результатам исследования картины травления на парных сколотых гранях кристаллов Bi_2Te_3 и CaF_2 авторы работ [697, 633] заключили, что помимо возможности ветвления дислокаций некоторые расхождения могут быть обусловлены изгибом дислокации на плоскости скола или вблизи нее. Используя травитель с бромом, удалось даже наблюдать ямки травления, сопровождаемые канавками травления, что является экспериментальным доказательством изгиба дислокаций [696, 697]. Пример ямок травления с канавками показан на рис. 8.13.

Ветвление и изгиб дислокаций в кристаллах NaCl исследованы с применением травителя $CdCl_2 + CH_3OH$ [329]. При уменьшении концентрации $CdCl_2$ авторы наблюдали образование ямок травления, связанных с «клювиками». Показано также, что «крылья» всегда появляются при наличии ямок, имеющих «клювики». Поскольку «клювики» можно наблюдать только в том случае, когда дислокация наклонена по отношению к данной поверхности, авторы показали, что развитие «крыльев» обусловлено наклонной природой дислокаций.

8.8. Каналы растворения, дислокационные петли и сетки

На основе экспериментальных наблюдений по травлению граней $\{100\}$ кристаллов LiF было сделано предположение [890], что каналы растворения представляют собой следы скольжения винтовых компонентов нестабильных винтовых — крае-

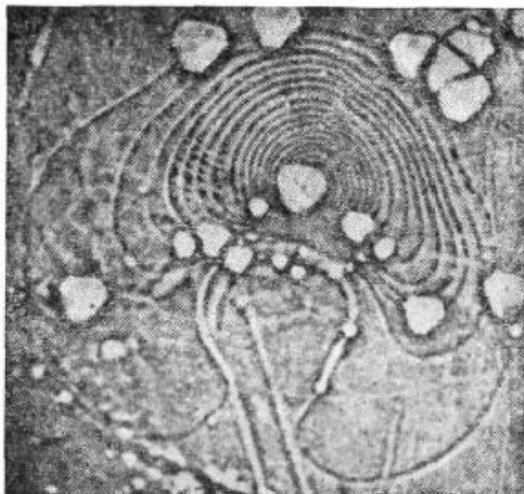


Рис. 8.13. Ямки травления, сопровождаемые канавками на сколотой грани Bi_2Te_3 [696].

вых — винтовых дислокационных полупетель, введенных в поверхность кристалла при раскалывании. Аналогичные результаты, полученные для кристаллов NaCl , объяснялись присутствием дислокационных полупетель [329].

При травлении поверхностей $\{100\}$ кристаллов NaCl (рис. 8.14) [77] и MgO (рис. 8.15) [792] наблюдались дислокационные сетки, подобные картинам декорирования в кристаллах KCl [24] (см. рис. 2.12).

8.9. Геликоидальные дислокации

Геликоидальные дислокации формируются в результате совместного эффекта переползания и скольжения смешанных дислокаций. Они наблюдались в различных кристаллах с помощью методов декорирования и ямок травления. На рис. 8.16 показана картина ямок травления, образованных геликоидальной дислокацией на грани (100) отожженного кристалла PbS .

8.10. Звездообразные ямки химического травления

Ямки травления на неметаллических или полупроводниковых поверхностях обычно кристаллографически ориентированы или округлены. Однако на металлических поверхностях, в частности на поверхностях (0001) металлов с гексагональной упаковкой атомов, часто встречаются ямки звездообразной

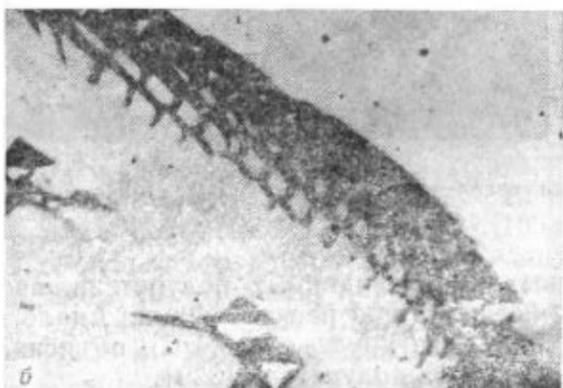
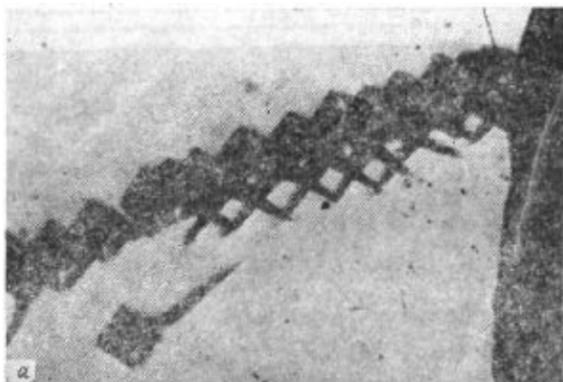


Рис. 8.14. Квадратные и гексагональные сетки ростовых дислокаций, выявленных травлением на грани (100) NaCl [77].

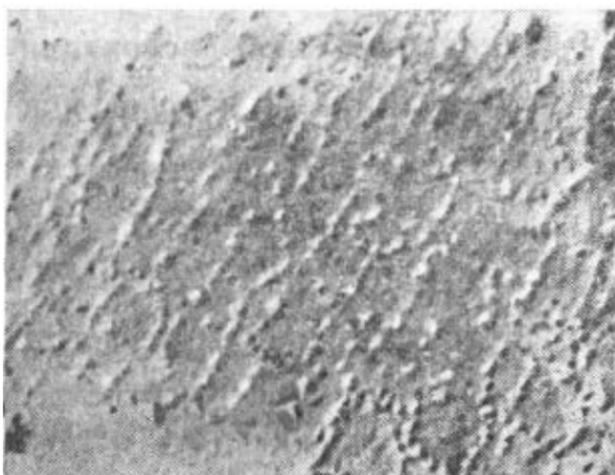


Рис. 8.15. Сетки декорированных дислокаций, выявленных химическим травлением на грани (100) MgO [792].

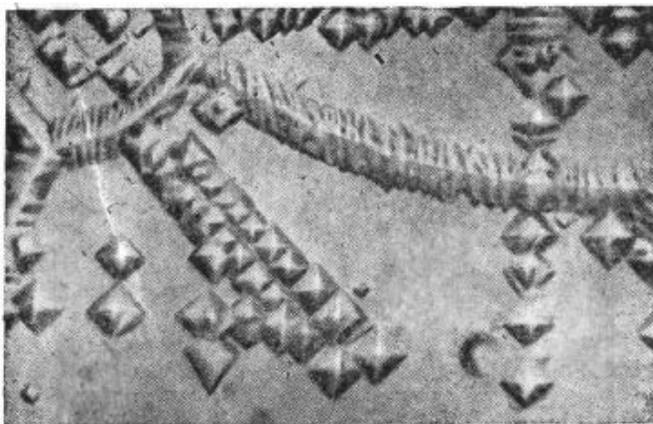


Рис. 8.16. Геликоидальная дислокация с началом на субгранице, выявленная на грани (100) кристалла PbS в виде двух параллельных рядов ямок травления, выстроившихся вдоль направления [110] [700].

формы [274, 399, 852]. Такая форма ямок особенно чувствительна к составу травителя. Травитель, который позволял бы получать регулярные кристаллографические ямки, воспроизвести трудно. Даже когда уже подобран оптимальный состав для небольших ямок, они теряют свою форму по мере роста. Пример таких ямок наказан на рис. 8.17.

Механизм формирования звездообразных ямок травления неизвестен. Тем не менее возникновение звездообразных ростовых спиралей было представлено как скопление слоев ячеек единичной высоты в более толстые слои, которые движутся с меньшей скоростью, чем исходные [790]. Возможно, аналогичный механизм имеет место и в случае звездообразных ямок травления.

8.11. Ямки травления на кластерах вакансий и примесей

Кластеры точечных дефектов, образовавшихся во время облучения [292, 279] или закалки [208, 440, 564], а также примесные кластеры и преципитаты [724] формируют на поверхности кристалла ямки травления¹⁾. Поскольку эти дефекты распределены в кристалле случайным образом, обусловленные ими ямки травления при продолжительном травлении исчеза-

¹⁾ В случае полупроводников ямки травления, обусловленные дислокациями и кластерами точечных дефектов, принято обозначать как *D*- и *S*-ямки соответственно.

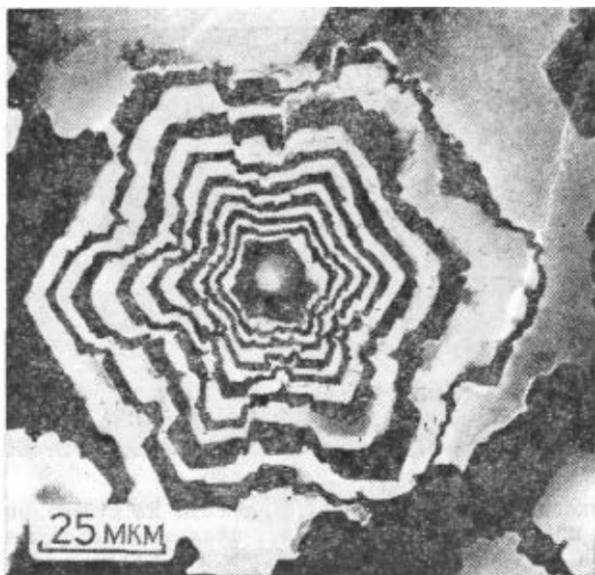


Рис. 8.17. Ямки травления, образовавшиеся на грани (0001) Zn через 45 с травления в растворе 1,2 М HCl—C₂H₅OH [399].

ют. На рис. 8.18 показаны ямки травления, связанные с точечными дефектами в кристалле NaCl, а на рис. 8.19 приведены темные ямки травления, образование которых имеет отношение к крупным примесным кластерам в кристаллах CsI.

Следует отметить, что в случае CsI форма ямок травления на примесных кластерах отлична от формы ямок на местах выхода дислокаций. Было высказано предположение, что причиной этого различия является присутствие иода, преципитировавшего в форме кластеров [724].

8.12. Образование бугорков травления пузырьками газа

Бугорки травления образуются в том случае, когда растворению поверхности в некоторых местах препятствуют локализованная агломерация примеси в решетке, продукты реакции на поверхности или декорирование дислокаций. Кроме этого, бугорки травления формируются газами, присутствующими в травящем растворе или выделяющимися во время травления. Во многих случаях эти бугорки появляются в форме дисков [624], однако были описаны и круглые бугорки с острой вершиной [837, 891].

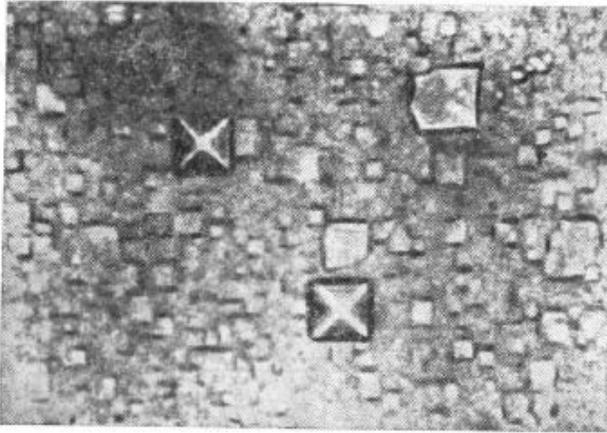


Рис. 8.18. Сравнительно мелкие ямки травления с плоским дном, образованные на грани (100) NaCl кластерами точечных дефектов [564].

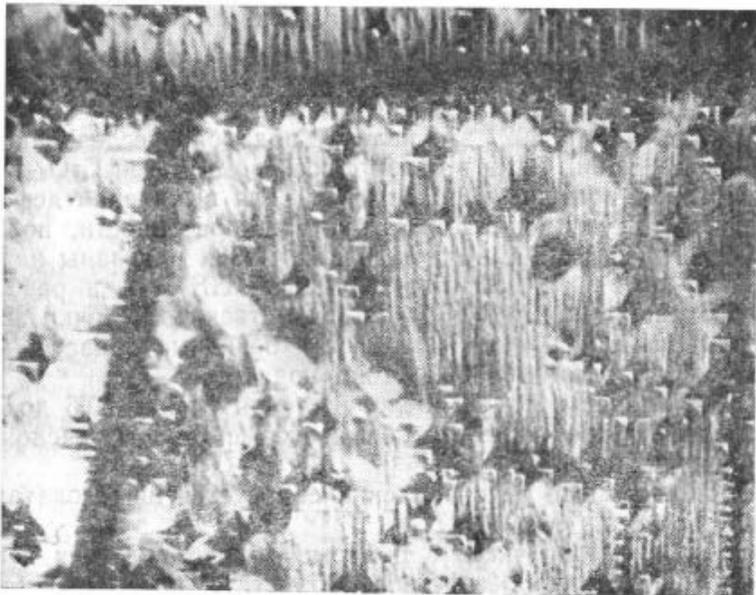


Рис. 8.19. Темные ямки травления, образованные на грани (100) CsI крупными кластерами примеси [724].

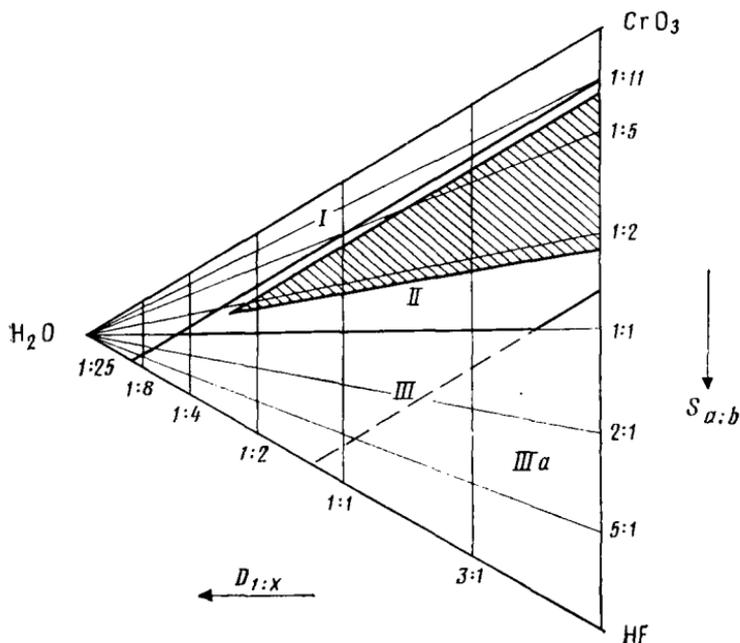


Рис. 8.20. Области с различной микроморфологией, наблюдаемые на грани (100) GaAs при травлении в системе $\text{CrO}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$ без дополнительного освещения [891].

В работах [891, 892] это явление подробно исследовано для поверхностей {100} GaAs в связи с составом смесей $\text{CrO}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$, которые обычно используются для выявления дефектов структуры полупроводников. Структуры поверхности, полученные после травления GaAs ориентации {100}, показаны на тройной диаграмме рис. 8.20, где отношение HF/CrO_3 и разбавление обозначены как $S_{a:b}$ и $D_{1:x}$ соответственно. С точки зрения морфологии диаграмма включает три основные области:

1. Область, где травления не наблюдается.

II. Область, в которой после удаления слоя от 0,5 до 5 мкм выявляются такие дефекты, как ростовые страты, дислокации и микропреципитаты.

III. Область, где при травлении образуется шероховатая поверхность.

Заштрихованную часть в области II рекомендуется использовать для выявления дефектов. Область III не пригодна для этой цели из-за шероховатой поверхности и образования бугорков травления. В субобласти IIIa помимо шероховатости поверхности наблюдаются многочисленные бугорки. На рис. 8.21

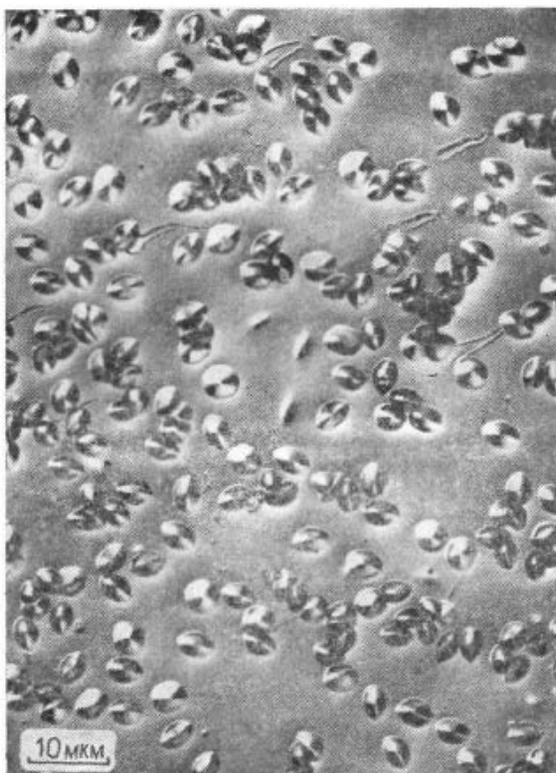


Рис. 8.21. Бугорки травления, образовавшиеся на грани (100) GaAs в неперемешиваемом травителе $\text{CrO}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$. (С разрешения Weyher.)

показаны бугорки двух типов, образовавшиеся после травления в неперемешиваемых растворах. Бугорки первого типа более крупные и имеют заостренные вершины, тогда как бугорки второго типа обычно сосуществуют с первыми, мельче их и имеют скругленные вершины. После травления с освещением более мелкие бугорки со скругленной вершиной обычно сопровождаются удлиненными следами.

В перемешиваемых растворах образуются бугорки в форме гриба со шляпкой, напоминающей бугорки с заостренной или скругленной вершиной, которые получаются в перемешиваемых растворах (рис. 8.22). Формирование ножки (рис. 8.22, б) и последующего углубления (рис. 8.22, в), по всей видимости, связано с подтравом бугорка текущим раствором. Полученные таким образом углубления аналогичны так называемым S-ямкам недислокационного происхождения.

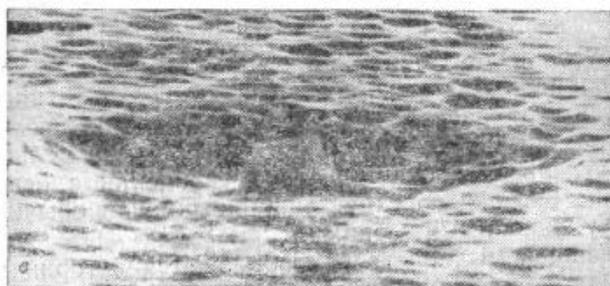
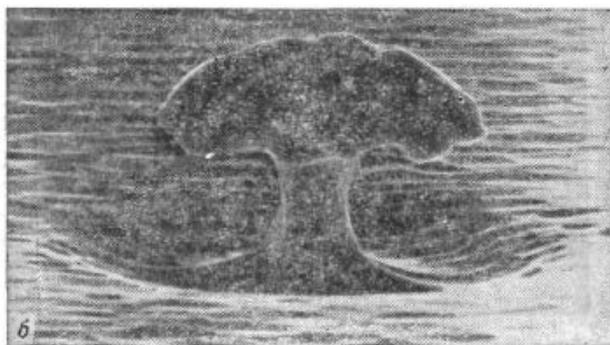
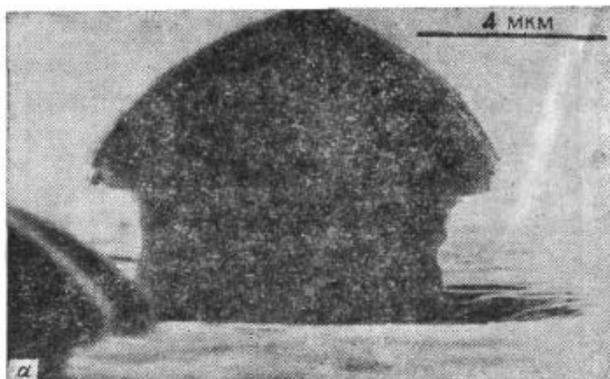


Рис. 8.22. Фотоснимки, полученные с помощью РЭМ, иллюстрирующие разные стадии растворения недислокационного бугорка, возникшего в результате податления травления в неперемешиваемом травителе [892].

Путем микроскопических исследований поверхности во время травления было установлено, что бугорки обоих типов образуются в результате задержки травления из-за прилипания пузырьков газа к поверхности кристалла. Бугорки с острой вершиной обусловлены пузырьками, зародившимися на поверхности, тогда как бугорки со скругленной вершиной обязаны своим происхождением пузырькам, образовавшимся в растворе и прилипшим позже, после прохождения над поверхностью некоторого расстояния. Во время перемещения пузырьки оставляют следы, видимые в оптическом микроскопе. Эти пузырьки состоят из газов, растворенных в травителе, и выделяются за счет теплоты реакции или поглощения света. Прилипание пузырьков газа, вероятно, обусловлено наличием электрического поля поверхности кристалла. Плотность и распределение бугорков зависят от состава травителя, освещения, температуры и предшествующей подготовки травящего раствора. Максимальная плотность бугорков наблюдается в смесях, богатых HF, и, по-видимому, связана с диффузией окисляющих групп CrO_3 .

8.13. Морфология травленных поверхностей и террасирование дислокационных ямок травления

При травлении оптически гладкой, полированной или скотлой поверхности морфология результирующей поверхности остается неизменной или выявляются структуры, которые можно идентифицировать как образование пучка, ямки или того и другого. Ямки травления, появляющиеся на местах дислокаций, иногда имеют террасчатый вид, что связано с образованием пучков отходящих ступеней. Образование пучков представляет собой макроскопическое объединение ступеней, равномерно распределенных по ямке или поверхности.

8.13.1. Происхождение пучков

На кристаллографическую ориентацию ямок травления оказывает влияние лишь симметрия открытой травлению поверхности, она инвариантна для небольшой разориентации поверхности относительно точной кристаллографической плоскости. В то же время форма пучков зависит от направления разориентации открытой кристаллографической плоскости. Эволюция пучков задается направлениями рабочих векторов травления на поверхности кристалла, которые можно определить исходя из энергетических соображений, предполагающих разрыв наименьшего числа связей (см. разд. 9.3.2). Так, при травлении в отсутствие адсорбции растворителя и молекул примеси на открытых атомах для поверхности (111) решетки типа алмаза и по-

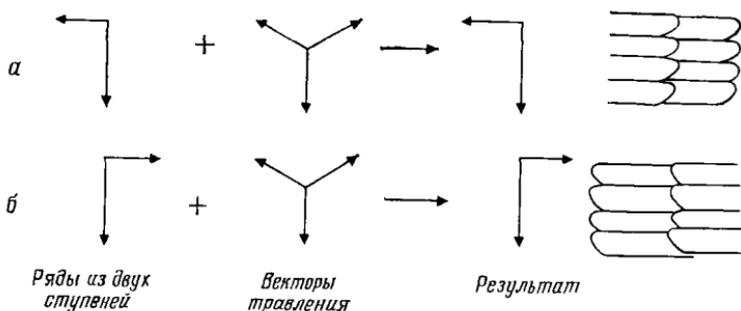


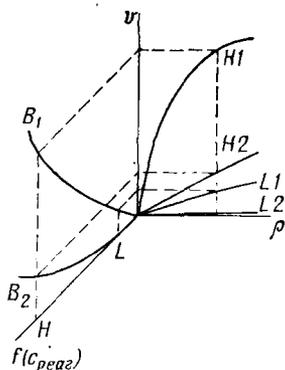
Рис. 8.23. Образование сеток пучков на грани (111) решетки типа алмаза при определенном сочетании векторов травления с направлениями последовательностей ступеней [95].

верхности (100) решетки типа каменной соли векторы травления имеют соответственно направления $\langle 11\bar{2} \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ (см. разд. 4.2.3 и 9.4).

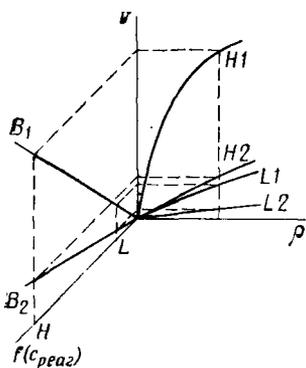
Сочетание двух направлений травления с векторами травления определяет результирующую форму пучков. Это проиллюстрировано на рис. 8.23 для поверхности, разориентированной на угол θ от действительной кристаллографической плоскости (111) решетки алмазного типа. Для формирования пучков одного вектора травления недостаточно из-за отсутствия ступеней в этом направлении; от второго вектора травления эффективна лишь компонента в направлении ряда ступеней. При изменении разориентации в горизонтальном направлении от θ до $180^\circ - \theta$ картина пучка принимает вид, являющийся зеркальным отражением предшествующей картины (рис. 8.23, б). При разориентации от плоскости (111) только в одном направлении картина состоит из изолированных треугольных пучков.

Форму и развитие пучков из ряда ступеней можно описать с помощью кинематической теории движения ступеней (см. разд. 4.2.2). Для кривой типа I $v_s > c$, а для кривой типа II $v_s < c$, где $v_s = v/\rho$ — скорость отдельной ступени и $c = dv/d\rho$ — скорость кинематической волны, v — скорость травления, $\rho = \rho h$ — наклон поверхности, а h — высота ступени.

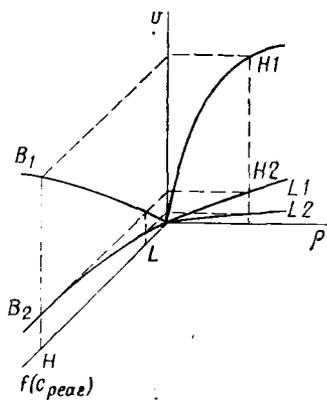
Скорость травления зависит от концентрации реагента $c_{\text{реар}}$; следовательно, поток ступеней равен $J = v/h = B(c_{\text{реар}})^n$. Здесь показатель степени n может быть меньше, больше или равен единице, и его абсолютная величина зависит от рассматриваемой системы. Например, при травлении Si в парах HCl $n=2$ [95], а при травлении MgO в растворах кислот $n < 0,2$ [710, 713, 728]. Постоянная B — характеристика системы, со-



a



б



в

Рис. 8.24. Образование пучка в зависимости от скорости травления v при низкой (L) и высокой (H) концентрациях реагента $c_{\text{реаг}}$ и плотность одиночных ступеней для разных типов зависимости скорости травления от концентрации $c_{\text{реаг}}$, т. е. $v = h \cdot B(c_{\text{реаг}})^n$: а) $n > 1$; б) $n = 1$; в) $n < 1$ при двух значениях B , причем $B_1 > B_2$.

гласно уравнению Аррениуса, она увеличивается с температурой. Объединяя концентрационную зависимость потока ступеней с кривой типа I, получим диаграммы, показанные на рис. 8.24, а, б и в для низких и высоких концентраций реагента с $n = 2$, $n = 1$ и $n = 0,5$ соответственно. При заданной разориентации (т. е. ρ) возникают следующие ситуации:

1) *В велико (случай 1).*

а) При низкой $v_{\text{реак}}$ скорость травления настолько мала, что начальный участок кривой типа I является линейным. Здесь $v_s = c$, что означает существование равновесия между ступенями, т. е. эквидистантная последовательность молекулярных ступеней устойчива по отношению к возмущению ее движения. Микроскопическая скорость обмена атомами между ступенями посредством диффузии выше скорости ступеней, и поверхность при этом гладкая.

б) При высокой $v_{\text{реак}}$ скорость травления высока, а $v_s > c$. В этом случае последовательность ступеней неустойчива к возмущениям. Предположим, что вначале существует локальная высокая плотность ступеней (см. рис. 4.5). Поскольку $v_s > c$, отдельные ступени на верхнем крае флуктуации могут покидать группу, а ступени на нижнем крае не имеют такой возможности. Тогда быстрые ступени сталкиваются со всей группой, увеличивая неоднородность (см. рис. 4.7). Эта неоднородность развивается дальше в видимый макроскопический положительный пучок. Тот же аргумент, будучи применен к кривой типа II (примеси присутствуют на поверхности), приводит к развитию неоднородности на верхней поверхности флуктуации (см. рис. 4.7). Так как в этом случае $v_s < c$, группа движется быстрее, чем ступень на верхнем крае, и из этого столкновения развивается неоднородность. В конце концов это приводит к образованию орицательного пучка.

в) С увеличением концентрации реагента растет концентрация продукта растворения. Поэтому при высокой концентрации реагента продукт растворения может также изменять морфологию поверхности. При очень высокой $v_{\text{реак}}$ ситуация такова, что либо частота соударения примесей травящей среды с поверхностью много меньше скорости ступени, либо десорбция продукта реакции с поверхности много медленнее, чем скорость ступени. И в том и в другом случае покрытие поверхности не зависит от скорости ступени [$v_s(\rho_1) = v_s(\rho_2) = c$], и применима кривая типа III, представляющая собой прямую линию во всей области $J-\rho$. Для кривой типа III флуктуации ступени не оказывают влияния на скорость отдельной ступени, и поверхность остается гладкой.

2) *В очень мало (случай 2).*

При низкой и высокой $v_{\text{реак}}$ скорость травления для малых n очень низка и v лежит на начальном линейном участке кривых типа I и II. В этом случае формирования пучка не ожидается. Однако при высоких $v_{\text{реак}}$ и больших n (рис. 8.24, а) возможно слабое образование пучков.

Итак, образование пучка обычно ожидается в случае быст-

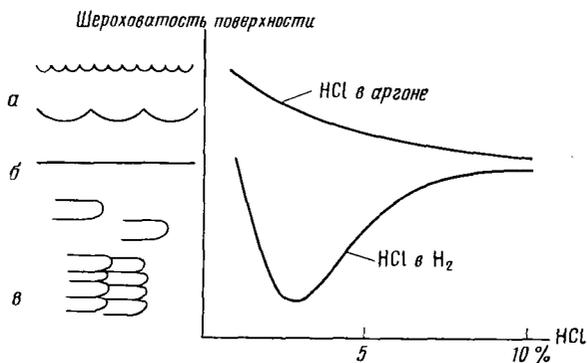


Рис. 8.25. Шероховатость поверхности вследствие образования пучков на грани (111) Si как функция парциального давления HCl: а — отрицательные пучки; б — гладкая поверхность; в — положительные пучки [95].

рых реакций при высокой концентрации реагента. Если продукт реакции плохо растворим, наблюдать формирование пучков невозможно даже при быстрым растворении.

8.13.2. Наблюдаемая микроморфология подвергаемых травлению поверхностей

1. Кремний. Скорость травления плоскости (111) кремния квадратично зависит от концентрации HCl [95]. Поэтому имеет место случай 1 при большом n . На рис. 8.25 показаны экспериментальные результаты по зависимости шероховатости поверхности, обусловленной пучками, от концентрации HCl.

2. NaCl и CsI. Шероховатость травленных поверхностей (100) NaCl уменьшается с ростом концентрации примеси CdCl₂ в 97,5%-ном C₂H₅OH [325, 327]. В работе [722] показано, что шероховатость имеет место в области высоких скоростей растворения. Кроме того, оказалось, что макроскопическая скорость растворения NaCl возрастает с уменьшением концентрации примеси [т. е. $v = f(c_{\text{прим}}^{-1})$]. Это означает, что имеют место случаи 1б и, по-видимому, 1в.

Аналогичные наблюдения сделаны и для поверхности (100) кристаллов CsI при увеличении концентрации солей меди в спиртах [720, 725]. Шероховатость наблюдалась в области высоких скоростей травления. Это также подобно случаю NaCl.

3. MgO. Интенсивные исследования [718, 713, 714, 710, 726, 728, 729] поведения MgO при травлении в кислотной и щелочной средах позволили установить следующее. Шероховатость поверхности наблюдается в случае разбавленной H₃PO₄, тогда

Таблица 8.1. Макроскопические скорости растворения поверхности (100) MgO в разных кислотах [710, 713, 728, 729]

Кислота	Скорость растворения, г·см ⁻² ·ч ⁻¹			
	Концентрация 0,7 М		Концентрация 7 М	
	30 °С	60 °С	30 °С	60 °С
HCl	1·10 ⁻³	6·10 ⁻³	8·10 ⁻⁴	7·10 ⁻³
H ₂ SO ₄	~ 10 ⁻³	5·10 ⁻³	3·10 ⁻³	1,5·10 ⁻²
H ₃ PO ₄	1,5·10 ⁻³	1·10 ⁻²	4·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²
HCOOH	1,2·10 ⁻³	1·10 ⁻²	1,6·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²
CH ₃ COOH	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻³
C ₂ H ₅ COOH	2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³

как в других кислотах поверхность остается гладкой при низкой и высокой концентрациях. В случае H₃PO₄ шероховатость может быть обусловлена, во-первых, высокой скоростью растворения (табл. 8.1) и, во-вторых, нерастворимостью фосфатов магния. При низкой концентрации H₃PO₄ возникает ситуация, соответствующая случаю 1б, а при высокой концентрации ситуация подобна случаю 1в. В других кислотах имеет место случай 2. Тот факт, что быстрое травление приводит к образованию пучков, следует также из травления MgO в расплаве KOH при повышенной температуре (рис. 8.26).

4. K₂Cr₂O₇. Травление поверхностей {001} K₂Cr₂O₇ в H₂O, HCOOH и смеси H₃PO₄ или HNO₃ с ацетоном при сравнительно высоком содержании кислоты приводит к образованию пучков (рис. 8.27). Поскольку время травления в этих травителях составляет несколько секунд [719], можно полагать, что скорость травления очень высока. Ситуация соответствует случаю 1б без примеси.

8.13.3. Террасирование дислокационных ямок травления

Сведения об образовании пучков, полученные в разд. 8.13.1, можно использовать для объяснения террасирования ямок травления; при этом необходимо помнить о том, что в случае видимых ямок травления растворение на дислокациях идет быстрее.

Когда скорость травления высока, пучки будут формироваться не только на поверхности, но и на ступенях растворения, генерированных дислокациями, согласно механизму случая 1б. Таким образом можно объяснить террасирование на ямках в K₂Cr₂O₇ (рис. 8.27).

Когда поверхность растворяется медленно и в соответствии со случаем 1б поверхность гладкая, повышенное растворение на дислокациях может также привести к образованию пучков,

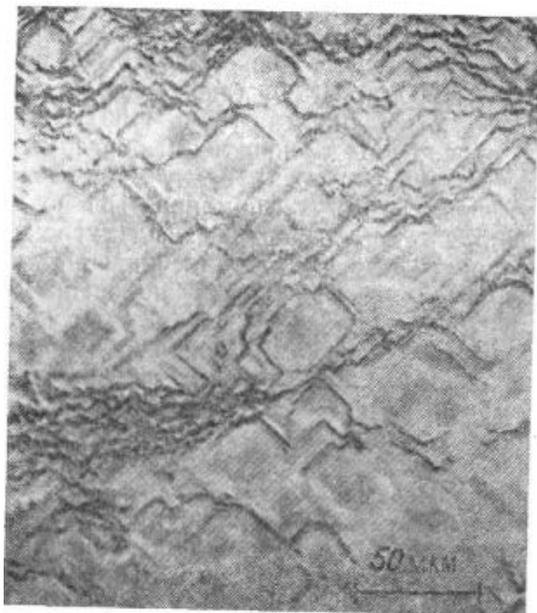


Рис. 8.26. Пучки, наблюдаемые на грани (100) MgO , травленного в расплаве KOH [714].



Рис. 8.27. Образование пучков на грани (001) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ после травления в воде в течение нескольких секунд при комнатной температуре; заметно террасирование ямок травления.

а впоследствии к террасированию ямок. Террасчатые ямки на дислокациях, выходящих на грань (100) MgO , при разной концентрации HCl , HNO_3 и H_2SO_4 (рис. 8.28), а также на ростовых дислокациях, выходящих на грань (100) $NaCl$ (рис. 8.29), по-видимому, образованы именно таким образом.

Когда растворение поверхности мало, террасчатые ямки на ростовых дислокациях могут формироваться по двум механизмам. Если примесь, сегрегировавшая на дислокациях, хорошо растворима, террасчатые ямки травления образуются по механизму случая 1б с кривой типа I. Если же примесь плохо растворима, то работает механизм случая 1б с кривой типа II. Примерами могут служить ямки травления, образовавшиеся на ростовых дислокациях, выходящих на поверхность (100) кристаллов MgO (рис. 8.28) и $NaCl$ (рис. 8.29).

Примесь, присутствующая в травителе, обуславливает террасирование по механизму 1б с кривой типа II, а увеличение концентрации примеси должно приводить к сглаживанию стенок ямки травления согласно механизму 1в. Именно таким образом можно объяснить появление террас на ямках травления, наблюдаемых на поверхности {100} LiF при наличии примеси FeF_3 (см. рис. 7.1) [294]. Можно также попытаться объяснить этот процесс террасирования механизмом случая 1б с кривой типа I, однако здесь возникает трудность в том, как понять сглаживание стенок ямки при увеличении концентрации примеси FeF_3 .

Согласно кинематической теории интерпретация террасирования ямок травления базируется на посылке, что поверхность травления разориентирована по отношению к действительной кристаллографической плоскости. Эта разориентация определяет плотность ступеней ρ . Можно полагать, что к аналогичным результатам приводит не только разориентация поверхности, но и наклон дислокации по отношению к открытой поверхности. Чем больше этот наклон, тем выше плотность ступеней. Для кривых типа I это означает, что если при малой ρ скорость травления лежит на линейном участке, при большой ρ она может лежать на искривленном участке кривой. Следование аргументам, относящимся к образованию пучка при большом V , приводит (при большом значении ρ) к террасчатым ямкам травления. Этот механизм работает в любом кристалле, когда дислокации наклонены к поверхности. На рис. 8.6 показано влияние наклона дислокаций на образование террасчатых ямок травления на поверхности (111) Cu .

Формирование террасчатых ямок травления на плоскостях {0001} материалов с гексагональной структурой (рис. 8.30), где плоскости, выявляемые травлением, образуют открытые фугуры, объясняется самой структурой плоскости [227, 265, 266].

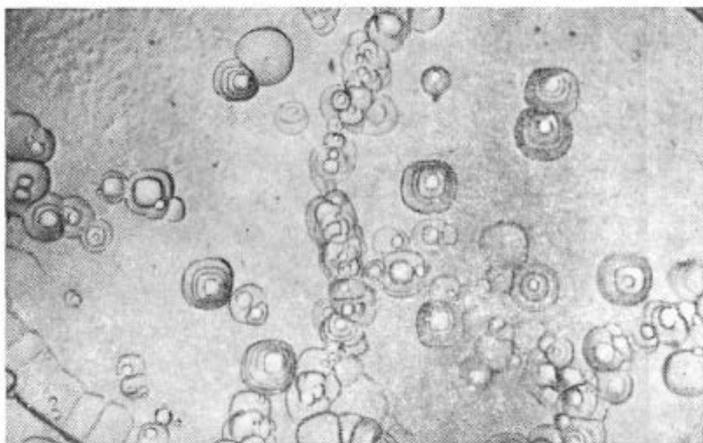


Рис. 8.28. Террасированные ямки травления, образовавшиеся на грани (100) MgO при травлении в H_2SO_4 .

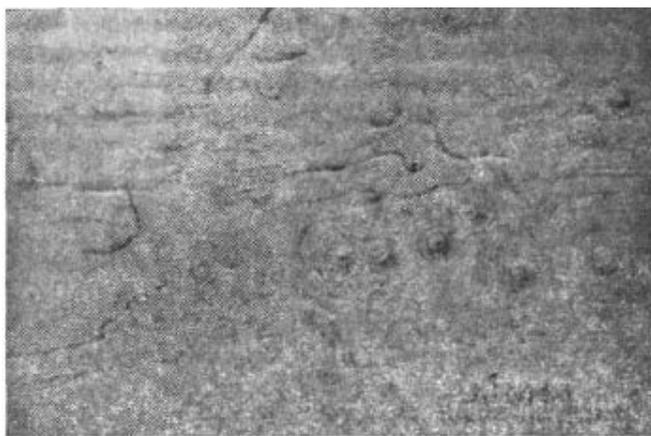


Рис. 8.29. Террасированные ямки травления, образовавшиеся на грани (100) NaCl при травлении раствором 10^{-4} M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в CH_3OH [722].

Эта структура приводит к выявлению ступеней довольно большой высоты, равной постоянной решетки вдоль оси c , однако сомнительно, чтобы такие ступени были видимы при обычно используемых увеличениях оптических микроскопов. Возможно, что здесь видимые ступени образованы в результате формирования пучков по описанным выше механизмам. Плохая растворимость продуктов реакции и высокие скорости травле-

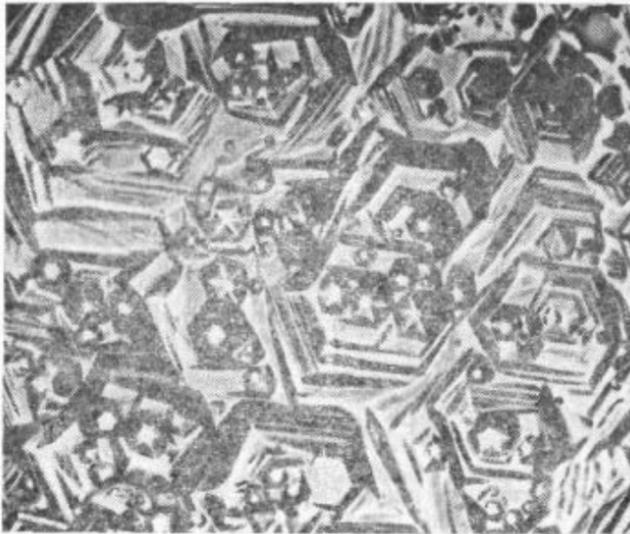


Рис. 8.30. Террасчатые ямки травления, образовавшиеся на грани $(000\bar{1})$ CdS при травлении в течение 2 мин в растворе $6\text{HNO}_3 + 6\text{CH}_3\text{COOH} + 1\text{H}_2\text{O}$ при 25°C [880].

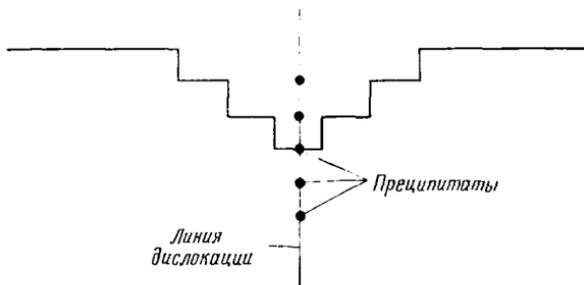


Рис. 8.31. Образование террасчатых ямок травления за счет преципитатов примеси, сконцентрировавшейся вдоль линии дислокации [287].

ния — вот факторы, являющиеся причиной террасирования ямок травления в полупроводниках.

Предложен и другой механизм формирования ямок травления, базирующийся на вариациях концентрации примесей, сегрегировавших на дислокациях [287]. Сегрегация примеси оказывает влияние на скорость роста ямок травления вдоль линии дислокации. Если примесь замедляет растворение (вследствие плохой растворимости), скорость роста ямок травления будет высока, до тех пор пока не встретятся преципитаты примеси (рис. 8.31), а в их окрестности скорость будет падать. Когда

скорость зарождения низка, ступень, образовавшаяся в период высокой скорости зарождения, будет двигаться в сторону от линии дислокации. Действительно, если преципитат удален в результате растворения его самого или кристалла вокруг него, то скорость роста будет увеличиваться. Повторение такого процесса приведет к формированию ямки с рядом террас (рис. 8.31). Экспериментальные доказательства действия такого механизма получены для случая поверхности (100) кристаллов LiF. Представляется очевидным, что террасчатые ямки травления на множестве старых дислокаций в MgO образованы именно так.

8.13.4. Образование блочных структур

При травлении поверхности (111) кристалла со структурой типа алмаза с небольшой разориентацией эта поверхность иногда выглядит покрытой трехмерными кубическими блоками (рис. 8.32). Кроме того, на гранях этих блоков обнаружено образование пучков в форме террас (рис. 8.32, б). Данное явление подробно исследовано для случая травления поверхности (111) кремния при разной входной концентрации газообразного HCl при 1400—1600 К с H_2 или Ag в качестве газа-носителя [133, 856].

Оказалось, что результирующая микроморфология поверхности (111) кремния с разориентацией $>0,5^\circ$ сильно зависит от температуры и входной концентрации HCl (рис. 8.33) [856]. Кривые на рисунке представляют собой переходные линии, разделяющие области, где поверхность покрыта пучками или ямками, от областей, где поверхность гладкая. Положение переходных линий на рис. 8.33 зависит от типа газа-носителя и связано с равновесной концентрацией $SiCl_2$ в газовой фазе непосредственно над поверхностью. В режиме высокой концентрации HCl и низкой температуры получают ямки травления, а также пучки. Индивидуальная форма наблюдаемых пучков определяется разориентацией травленной поверхности относительно действительной плоскости (111) и направлениями векторов травления на поверхности (111), рассмотренных в разд. 8.13.1. При малых разориентациях вместо пучков на травленной поверхности наблюдаются мелкие неглубокие треугольные ямки травления в виде кубических блоков.

Образование граней (блочных структур) объясняется исходя из устойчивости кристаллографических плоскостей этих граней как результат адсорбции химически активных газов; при этом выигрыш в свободной поверхностной энергии является движущей силой их образования [133]. Тем не менее эксперименты, выполненные в работе [856], исключают такую воз-

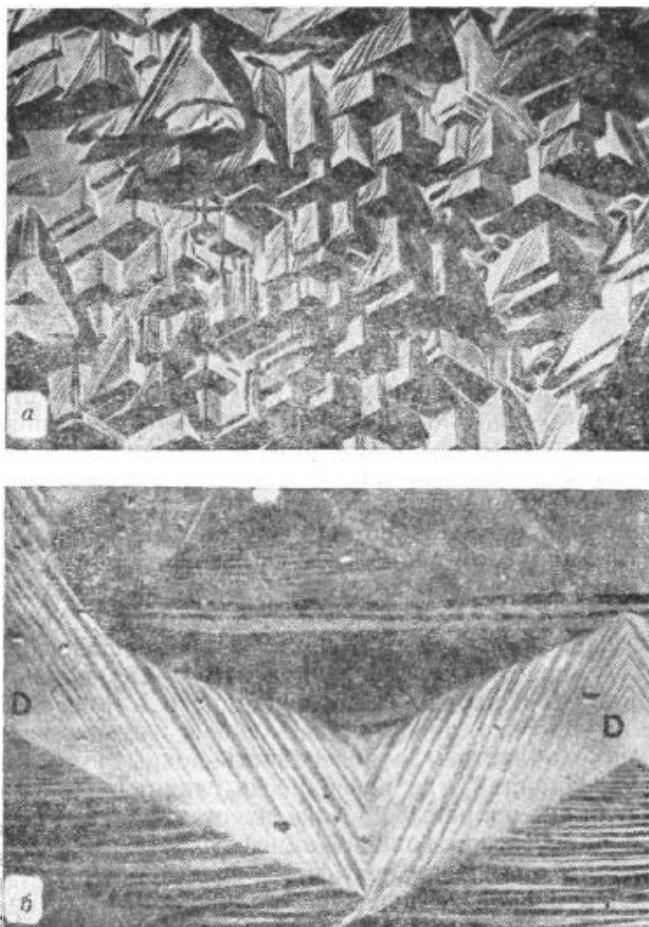


Рис. 8.32. *a* — фотоснимок, полученный при травлении в расплаве NaNO_2 при 800°C ; *б* — область, отмеченная на верхнем снимке, показана при большем увеличении (слои растворения, возникающие в источнике *D*, интенсивно покрыты пучками) [634].

возможность. Альтернативное объяснение формирования грани основано на рассмотрении кинетики зарождения [856, 95]. В этом случае грани образуются вследствие того, что исходная поверхность имеет слишком мало ступеней, чтобы должным образом соответствовать необходимой скорости травления. При очень высокой скорости растворения между ступенями развивается недонасыщение, что является причиной появления зароды-

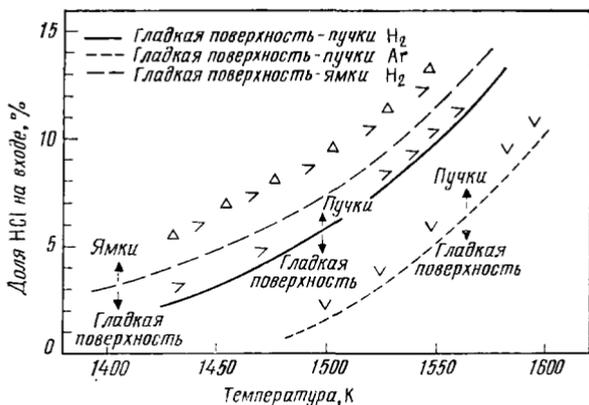


Рис. 8.33. Морфология поверхности грани (111) Si при травлении в газообразном HCl. Переходные линии от гладких поверхностей к пучкам относятся к системам H_2-HCl и $Ag-HCl$; переходная линия от гладкой поверхности к ямкам относится к системе H_2-HCl [856].



Рис. 8.34. Образование структуры, подобной блочной, на грани (011) KDP при травлении в недосыщенном водном растворе при температуре $30^\circ C$ и степени недосыщения 4,2%; структуры берут свое начало в местах некоторых дислокаций.

шей на поверхности между ступенями. По мере формирования зародыша развивается новая ступень; из этого малого углубления травление может распространяться вдоль трех направлений, определяемых векторами травления. Таким образом, поверхность образует грани, имеющие большую разориентацию по отношению к плоскости (111), чем исходная. Благодаря этой большей разориентации (т. е. большей ρ) на гранях легко происходит образование пучков (см. рис. 8.32, б).

Исследование микроморфологии травленной поверхности (111) кремния показало [133, 856], что с увеличением входной концентрации HCl при заданной температуре последовательно наблюдаются гладкие поверхности, формирование граней и пучков, ямок травления и, наконец, поверхностные слои. Если мы отнесем образование пучка на счет больших разориентаций и будем считать, что поверхностные слои обусловлены началом растворения с краев и углов пластины, то другие виды морфологии поверхности следует объяснять с привлечением термодинамических теорий (см. разд. 4.3.2). Авторы работы [482] наблюдали, что на поверхности (011) кристаллов KDP формирование грани имеет место в водных растворах при недонасыщении $2\% < \sigma < 6\%$ (рис. 8.34). Оказалось также, что при $\sigma < 2\%$ поверхность остается сравнительно гладкой, а при $\sigma > 6\%$ спонтанно образуются ямки травления. Центрами зарождения огранных структур в случае KDP являются дислокации, однако не все дислокации приводят к появлению грани.

МОРФОЛОГИЯ ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ

В работе [59] рассмотрены роль дислокационных фигур травления при изучении изоморфизма, различия при растворении естественных кристаллов и шлифованных сфер, аномальное травление, связь фигур травления с молекулярной структурой кристаллов, условия, определяющие развитие фигур травления, и их связь с симметрией кристалла. При анализе работы предшествующих исследователей Хонесс указал [374], что ямки травления, образованные различными растворителями на одной и той же грани или одним и тем же растворителем при разной концентрации, могут изменяться по форме, но при этом неизбежно отражают симметрию той грани, на которой они выявлены. По его мнению, форма ямок непосредственно связана с межмолекулярными силами в кристалле, которые легко ослабить, если воспользоваться растворителем, что приводит к растворению в заданном направлении, тогда как в другом растворителе такое растворение минимально. Автор работы [129] также исследовал связь между симметрией поверхностей кристалла и образующимися на них ямками травления и пришел к заключению, что ямки травления неизбежно содержат некоторую симметрию, относящуюся к данной поверхности кристалла. Связь между формой ямок травления и точечными группами симметрии показана на рис. 9.1 — 9.3.

Определение истинной симметрии поверхности возможно только в том случае, когда при травлении образуются четко определенные плоскости $\{hkl\}$ ямок травления. Ямки травления, полученные последовательным травлением в разных растворителях, могут указывать на различную симметрию. Более того, ямки травления, сформированные в оптически активных веществах, неизбежно обнаруживают более низкую симметрию. Причина этих явлений связана с адсорбцией реагента и продуктов реакции поверхностью кристалла.

9.1. Факторы, определяющие морфологию ямки травления

Вскоре после того как стало ясно, что ямки травления расположены в точках выхода дислокаций, удалось наблюдать, как при растворении FeF_3 в воде и в слабых кислотных раство-

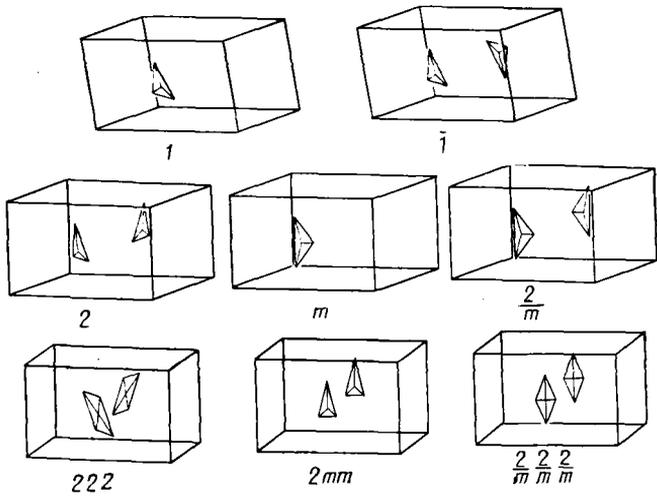


Рис. 9.1. Форма ямок травления в кристаллах с триклинной, моноклинной и ромбической точечными группами симметрии [131].

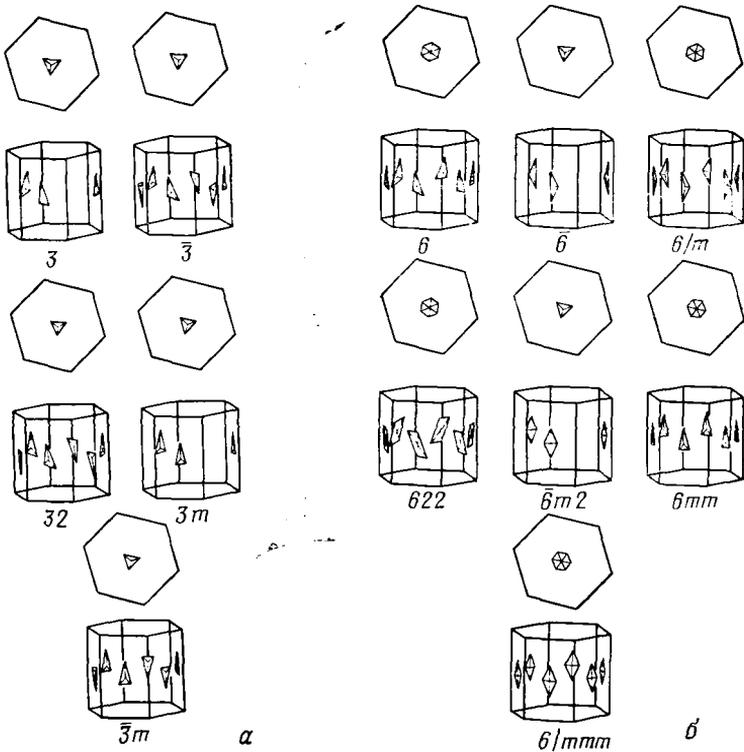


Рис. 9.2. Форма ямок травления в кристаллах с тригональной (а) и гексагональной (б) точечными группами симметрии [131].

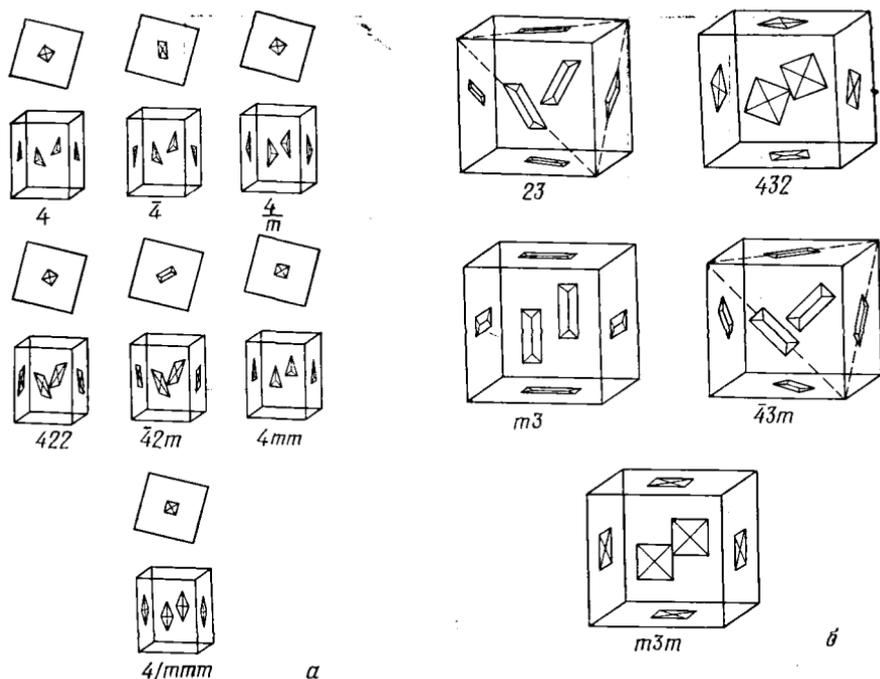


Рис. 9.3. Форма ямок травления в кристаллах с тетрагональной (а) и кубической (б) точечными группами симметрии [131].

рах на гранях $\{100\}$ кристаллов LiF образуются ямки травления различной ориентации [294]. Вслед за этой работой появилось несколько статей [695, 478, 848, 821, 325, 327, 328, 330, 331, 720, 725], где было показано, что такие растворители, как спирты и уксусная кислота, образуют на поверхностях $\{100\}$ щелочных галогенидов ямки травления разной морфологии по мере увеличения концентрации примеси (часто называемой *отравляющей примесью* или *ингибитором*) в растворителе. Было обнаружено, что с увеличением концентрации примеси можно добиться систематического изменения морфологии ямок травления в последовательности $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, если должным образом подобрать количество воды в растворителе [325, 720, 725].

При увеличении концентрации кислоты, которая действует как травитель, происходят изменения в морфологии ямок травления на сколотых гранях CaF_2 [619, 620, 701, 726], BaF_2 [640, 641], MgO [718, 110] и апофиллита [421]. Если состав травителя, содержащего два или несколько реагентов (как,

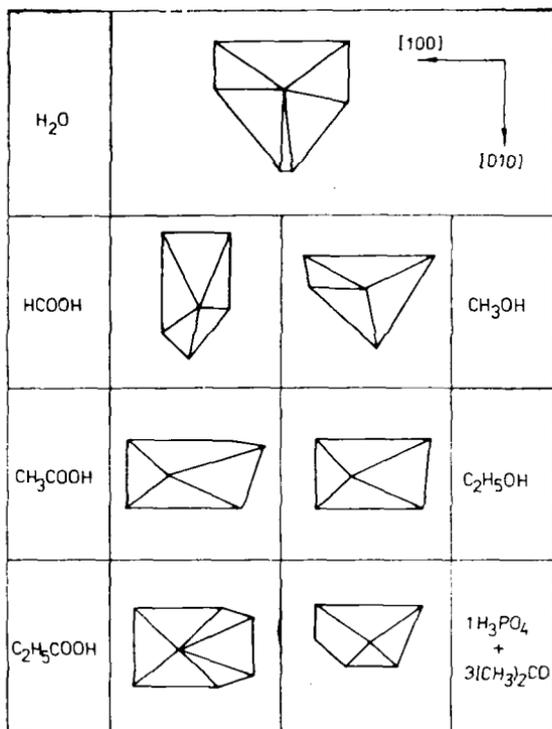


Рис. 9.4. Морфология дислокационных ямок травления, наблюдаемых на грани (001) триклинных кристаллов $K_2Cr_2O_7$ [719].

например, травители для металлов и полупроводников), изменяется, может изменяться и морфология ямок травления [700, 442]. Температура травления [331, 700, 701, 726] и перемешивание травителя или непрерывное перемещение кристалла в травителе [294, 478, 331] тоже могут изменять морфологию ямок травления. Кроме того, замечено, что разные примеси в одном и том же растворителе [312], а также разные кислоты в одном и том же разбавителе [658, 659, 665] образуют ямки травления с различной морфологией.

В случае водорастворимых кристаллов с низкой симметрией морфология ямок травления, формирующихся в чистых растворителях, таких как спирты и органические кислоты, претерпевает значительные изменения [719]. Морфология ямки травления на грани (001) триклинных кристаллов $K_2Cr_2O_7$ показана на рис. 9.4.

Таким образом, помимо внутренних факторов, связанных с сегрегацией примесей и их активностью, с характером и кон-

фигурацией дислокаций, что было рассмотрено в предшествующей главе, морфология ямок травления чувствительна к ряду внешних факторов, таких как природа и концентрация растворителя, природа соли примеси или комплексообразователя и их концентрация, температура травления и перемешивание травящих систем.

9.2. Морфология ямки травления по Айвзу

Согласно модели Косселя, поверхности $\{100\}$ кубического кристалла — плоские поверхности, отличные от $\{100\}$, при ориентациях $[001]$ и $[010]$ — ступенчатые, без единого перегиба, а при ориентациях $[011]$ и $[0\bar{1}1]$ состоят из перегибов. Следовательно, поверхности $\{0kl\}$ не содержат перегибов, тогда как поверхности $\{hkl\}$ имеют максимально возможную плотность перегибов.

Растворение поверхности можно рассматривать как движение перегибов по ступеням. Перемещаясь на длину ступени, перегиб может обеспечивать общее смещение этой ступени на величину, равную глубине перегиба. Следовательно, непрерывное растворение состоящей из ступеней поверхности требует непрерывного зарождения перегибов и их последующего движения по ступени. Зарождение перегибов определяется недосыщением на растворяемой поверхности кристалла, а их последующее движение определяется процессами адсорбции.

Айвз [394] исследовал морфологию ямок травления, полученных в травителях типа W ($2,5 \cdot 10^{-6}$ ионов Fe^{3+} в H_2O) и F ($8 \cdot 10^{-4}$ молярных долей FeF_3 и 48%-ном HF), в их смесях и смесях травителя F и концентрированной HF. Морфология ямок травления, полученных при разных условиях, показана на рис. 9.5. На основании наблюдения, состоящего в том, что поверхности $\{hhl\}$ при высокой концентрации ионов Fe^{3+} стабильны при более низких недосыщениях (при низком содержании кислоты), автор постулировал, во-первых, что зарождение перегиба прежде всего контролируется эффективным недосыщением растворяющегося кристалла в данном растворителе и, во-вторых, что основное действие ионов Fe^{3+} состоит в задержке движения перегиба. Хотя оба этих эффекта не зависят друг от друга, можно выделить два основных типа кинетики перегибов, которые приводят к образованию ямок различной морфологии.

Тип 1. Слабое ингибирование: если среднее время, за которое перегибы проходят часть длины ступени, меньше времени между последовательными зарождениями перегибов на данном отрезке, то образование ступеней без перегибов стабильно.

Интерференционная картина					
Скорость зарождения перегибов	Низкая	Низкая	Высокая	Высокая	Высокая
Ингибирование	Слабое	Среднее	Слабое	Среднее	Сильное
Тип травителя для LiF	W	W (избыток Fe ³⁺)	W+HF	W+F	F

Рис. 9.5. Морфология дислокационных ямок травления, наблюдаемых на грани (100) кристаллов LiF при разных скорости зарождения перегибов и ингибировании движения перегибов [394].

но и их движение зависит только от скорости зарождения перегибов. Результатом является ступенчатая поверхность, которая в кристаллах типа каменной соли соответствует поверхностям $\{0kl\}$.

Тип 2. Более сильное ингибирование: если перегибы зарождаются с более высокой скоростью, чем они могут перемещаться по ступеням, они будут иметь тенденцию скапливаться. В результате образуется поверхность, состоящая из перегибов, что при максимальной плотности перегибов соответствует поверхности $\{hhl\}$. Как правило, морфология большинства ямок травления, наблюдаемых в кристаллах типа каменной соли, принадлежит типу 1.

Модель ямки травления, в которой помимо промежуточных поверхностей проявляются как поверхности $\{0kl\}$, так и $\{hhl\}$, показана на рис. 9.6. Из рисунка следует, что плотность перегибов сравнительно высока на всех поверхностях, которые не ориентированы слишком близко к поверхности $\{0kl\}$. Таким образом, существование стабильной конфигурации перегибов, обычно встречающейся при травлении, возможно при максимальной плотности перегибов.

Отождествление скорости зарождения перегибов с растворимостью кристалла (в случае кристалла LiF — с содержанием HF), а концентрации примеси (ионов Fe³⁺) — с ингибированием приводит к удовлетворительному совпадению предсказаний, сделанных на основе данных на рис. 9.5, с экспериментальными данными.

Результаты травления [695, 478], полученные для граней $\{100\}$ NaCl, также находятся в согласии с изложенными выше идеями лишь с той разницей, что наблюдения показали образование ямок травления с октагональной морфологией, тогда как описанный механизм предсказывает округленную морфологию. Сводка морфологий ямок травления, приведенная на рис. 9.7 [478], показывает, что для создания оптимальных условий травления требуется больше CdI₂ в качестве примеси,

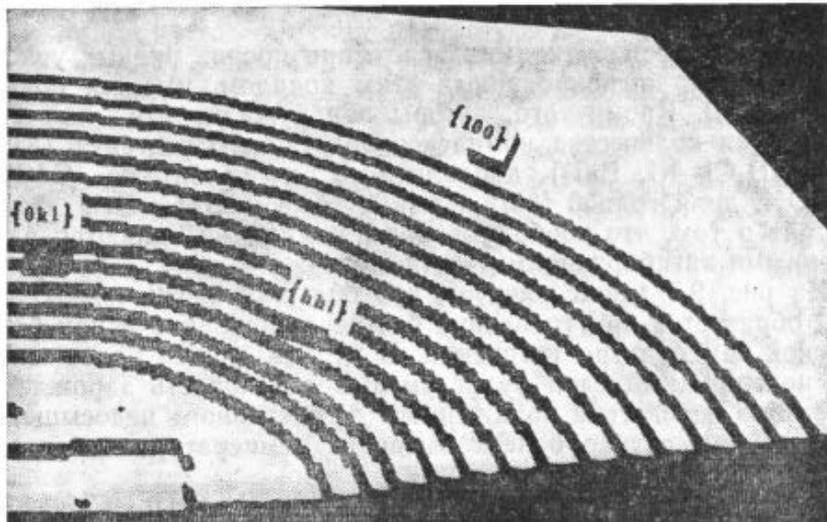


Рис. 9.6. Модель ямки травления на грани (100) LiF, демонстрирующая распределение перегибов, а также плоскости $\{0k1\}$, $\{hkl\}$ и промежуточные плоскости [394].

Условия травления	Оптимальная концентрация		
	CdCl_2 $2 \cdot 10^{-4}$ молярные доли	CdBr_2 $3,3 \cdot 10^{-3}$ молярные доли	CdI_2 $9,4 \cdot 10^{-3}$ молярные доли
Короткое время травления или низкая температура			
Травление без перемешивания свыше двух минут			
Травление с перемешиванием			
Травление при повышенной температуре ($T=50^\circ\text{C}$)			

Рис. 9.7. Морфология дислокационных ямок травления, полученных на грани (100) NaCl в травителях на основе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [478].

чем других галоидов кадмия, и что при прочих равных условиях на ямках, ингибированных этим иодидом, имеется больше граней $\{hhl\}$. Кроме того, авторы обнаружили, что по мере увеличения количества комплексообразующего реагента (KOH , KBr , NH_4Cl , KI , BaI_2), добавляемого к травителю $\text{CdCl}_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{OH}$, доля граней $\{hhl\}$ в ямках тоже растет. Эти факты говорят о том, что свободные ионы кадмия не являются единственными ингибирующими частицами.

Из рис. 9.7 также следует, что большая часть поверхности $\{0kl\}$ образуется при травлении без перемешивания и при более высокой температуре травления. В первом случае более широкий неподвижный слой будет уменьшать скорость зарождения перегибов вследствие пониженного эффективного недосыщения, а во втором случае более высокая температура обеспечит меньшее ингибирование.

Результаты по травлению граней $\{100\}$ NaCl и CsI [327, 720, 725] свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации примеси в растворителе вначале образуются ямки $\langle 100 \rangle$, затем $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Авторы работы [327] показали, что в этом случае недосыщение постоянно и, следовательно, за формирование ямок с различной морфологией должно быть ответственно ингибирование. Если предположить, что при низкой концентрации примеси слабое ингибирование приводит к образованию ямок $\langle 100 \rangle$, а несколько большее ингибирование дает ямки $\langle 110 \rangle$, то вместе с авторами следует признать, что аргумент слабого и сильного ингибирования перестает работать, когда мы переходим к ямкам $\langle 100 \rangle$, наблюдаемым при высокой концентрации примеси.

Результаты работы [722] для той же системы травления (травитель $\text{CdCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для граней $\{100\}$ NaCl) показали, что в области, где образуются ямки травления, скорость растворения кристалла значительно снижается (см. рис. 9.30). отождествляя макроскопическую скорость растворения с недосыщением, можно прийти к выводу, что с увеличением концентрации примеси, приводящим к образованию ямок травления, эффективное недосыщение кристалла снижается. Однако даже с учетом уменьшения недосыщения, используя концепцию Айвза, можно лишь объяснить переход от круглых ямок к ямкам с ориентацией $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, но не более того.

Согласно работе [327], для объяснения образования октагональных ямок травления необходимо полагать существование стабильных ступеней $\{hhl\}$ по зонам $[011]$ и $[\bar{0}11]$, а также зарождение и ингибирование перегибов на этих ступенях.

Рассмотрим теперь применимость концепции Айвза к морфологии ямок травления, образованных кислотами на поверхностях $\{100\}$ кристаллов MgO . Зависимость макроскопической

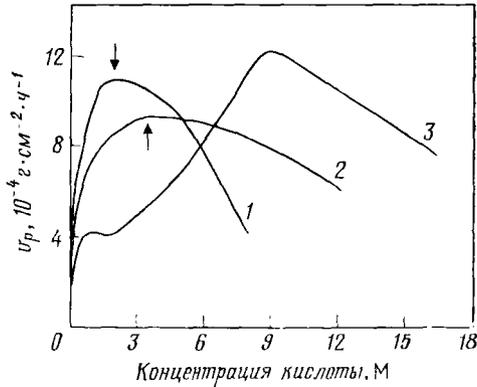


Рис. 9.8. Зависимость общей скорости растворения грани (100) MgO от концентрации 1) HNO₃, 2) HCl и 3) H₂SO₄ при 26 °С. Стрелки показывают концентрацию кислоты, при которой образуются круглые ямки травления [710].

скорости растворения и морфологии ямки травления от концентрации кислот H₂SO₄, HCl и HNO₃ показана на рис. 9.8. Увеличение концентрации кислоты приводит к изменению морфологии ямки в следующей последовательности: {0kl}, ортогональная, {hhl}, круглая и {0kl}. При концентрациях, указанных стрелками, образуются круглые ямки. При очень низкой концентрации кислоты, как в случае чистой воды, можно предположить, что ингибирование мало, и образуются ямки с морфологией {0kl}. С увеличением концентрации кислоты, когда скорость растворения растет, возрастает и скорость зарождения перегибов, и если предположить, что скорость ингибирования также высока, то будет получена морфология {hhl}. Для объяснения дальнейшего изменения морфологии ямки и образования ямки типа {0kl} опять следует сделать предположение, что скорость зарождения перегибов и ингибирование малы. Поскольку скорость растворения при низкой концентрации, когда образуются ямки {hhl}, очень мала, сомнительно, чтобы скорость зарождения перегибов при тех же значениях концентрации была выше, чем при высокой концентрации.

Наблюдалось также, что увеличение концентрации FeCl₃·6H₂O при травлении граней {100} MgO [706] приводит к изменениям морфологии ямок травления подобно травлению в кислотах и что макроскопическая скорость растворения при этом постоянно возрастает.

Интересны результаты по морфологии ямок травления на поверхностях {111} CaF₂, травленных в H₂SO₄ [726]. Указанная кислота приводит к образованию треугольных ямок травления при очень низкой концентрации и усеченных треугольных ямок

при высокой концентрации. Предполагая такую же концентрационную зависимость скорости растворения кристаллов MgO , при низкой концентрации следует ожидать появления ямок травления с треугольной морфологией, которая соответствует наименьшей концентрации перегибов. По мере роста концентрации кислоты, очевидно, будет возрастать скорость зарождения перегибов и усиливаться ингибирование, в результате произойдет образование ямок гексагональной формы. Такая ситуация согласуется с концепцией Айвза.

9.3. Исследование контура ямок травления с учетом кристаллической структуры

Размер дислокационных ямок травления, наблюдаемых в оптическом микроскопе, составляет, как правило, величину более одного микрона. Следовательно, по сравнению с областью поля напряжений дислокации (см. разд. 1.3.5) размер наблюдаемой дислокационной ямки травления гораздо больше. Поэтому можно считать, что контур дислокационной ямки травления, лежащий далеко от места выхода дислокации, расположен в совершенной области кристалла. Таким образом, для анализа контура дислокационной ямки травления достаточно рассмотреть расположение атомов или ионов, составляющих совершенный кристалл, и удаление этих атомов по разным направлениям.

9.3.1. Геометрия ямки травления, полученная исходя из расположения атомов

9.3.1.1. Решетка типа $NaCl$

Морфология ямки травления на поверхностях $\{100\}$ решетки типа поваренной соли показана на рис. 9.9 и 9.10, а. Нетрудно заметить, что после удаления ионов, обозначенных на рис. 9.9 цифрами 1—5, ямка приобретает стабильную форму с краями, параллельными направлениям $\langle 100 \rangle$ (ямка типа 1). Эксперименты по травлению поверхностей $\{100\}$ LiF [294, 394], $NaCl$ [695, 478, 323—325, 327, 328, 330, 331, 722] и MgO [706, 110] показывают, что такие ямки травления действительно образуются. На гранях $\{100\}$ перечисленных кристаллов наблюдались также ямки травления со сторонами, параллельными направлениям $\langle 110 \rangle$ (ямки типа 2, рис. 9.10, а).

Форма ямок травления, полученная исходя из расположения атомов на поверхности $\{110\}$, показана на рис. 9.10, б. Та-

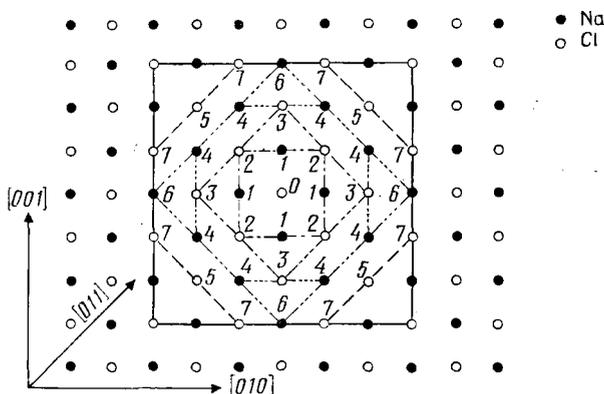


Рис. 9.9. Получение контура ямки на плоскости (100) кристалла типа NaCl последовательным удалением поверхностных ионов [721].

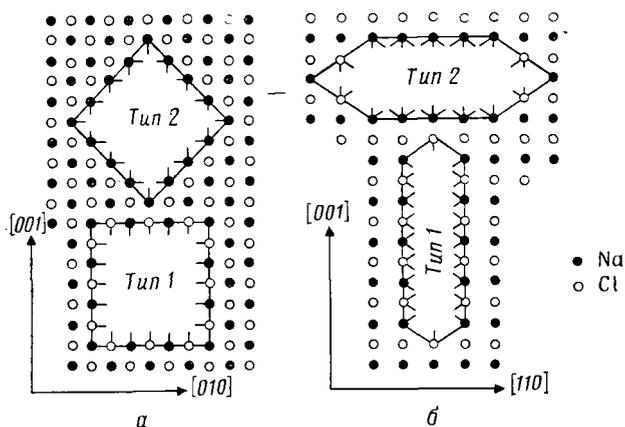


Рис. 9.10. Два типа ямок травления, образованных на плоскостях (100) (а) и (110) (б) кристаллов типа NaCl.

кие ямки наблюдались на поверхностях кристаллов MgO [718].

Поскольку ямки типа 1 являются наиболее стабильными (рис. 9.9), можно прийти к выводу о том, что обычная форма ямок травления соответствует наименьшему числу связей атомов, т. е. наименьшей координации. Этот принцип, в основу которого положены связи атомов, носит общий характер и применим для любого кристалла, где атомы или радикалы имеют направленную связь.

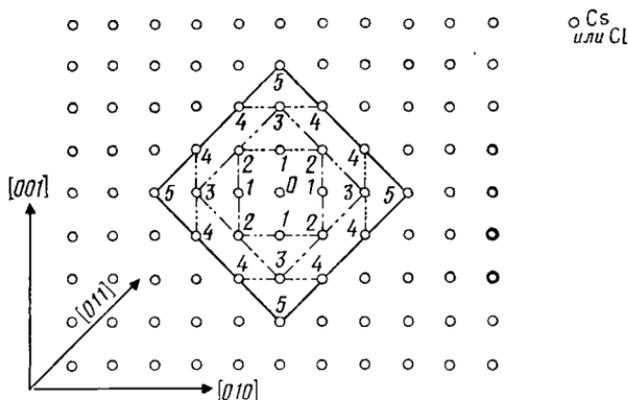


Рис. 9.11. Геометрия ямки травления, полученной на грани (100) кристалла типа CsCl последовательным удалением ионов поверхности.

9.3.1.2. Решетка типа CsCl

Морфология ямки травления на плоскости $\{100\}$ решетки типа хлорида цезия показана на рис. 9.11. Как можно заметить, при учете первых ближайших соседей (*A*) конечная морфология (этапы 1—5) соответствует ямкам типа $\{hhl\}$ (тип 2). Однако, если принимать во внимание отталкивание, обусловленное вторыми (*B*) и третьими (*C*) ближайшими соседями (табл. 9.1), порядок удаления ионов (этапы 3 и 4 на рис. 9.11) изменится, в результате чего образуются ямки $\{0kl\}$ (тип 1). Энергетически ямка типа 1 более стабильна. На поверхностях $\{100\}$ кристаллов CsI наблюдались ямки как типа 1, так и типа 2 [821, 720, 725].

Таблица 9.1. Энергия отталкивания между ближайшими соседними атомами в верхнем слое поверхности (100) CsCl

Положение атома	Число ближайших соседей <i>A</i>	Число ближайших первых (<i>A</i>), вторых (<i>B</i>) и третьих (<i>C</i>) соседей	Энергия отталкивания ($\times e^2/a$)	
			для <i>A</i>	для <i>ABC</i>
1	3	343	3	7,55
2	2	234	2	6,45
3	3	323	3	5,01
4	2	232	2	5,45
5	3	323	3	6,01

9.3.2. Геометрия ямки травления, выведенная из векторов РВС [349, 905]

9.3.2.1. Решетка типа NaCl

Вектором РВС в структурах типа NaCl является вектор $[001]$. Это означает, что результатом травления должны быть ямки, стороны которых параллельны направлениям $[001]$ (ямки типа 1). В случае адсорбции возможна другая морфология (ямки типа 2). Эти ямки показаны на рис. 9.12. Морфология ямок на поверхности $\{110\}$ показана на рис. 9.13. Здесь мы имеем те же варианты морфологии, которые были выведены из рассмотрения расположения атомов на поверхности.

9.3.2.2. Решетка типа CsCl

Равновесная форма кристалла типа CsCl — кубическая. Это означает, что вектор РВС есть вектор $[001]$. Следовательно, морфология ямки должна быть такой же, как и в случае структуры каменной соли. Возможная геометрия ямки травления на гранях $\{100\}$ и $\{110\}$ показана на рис. 9.14 и 9.15. Однако следует ожидать, что на поверхности $\{110\}$ ямки типа 1 будут подобны канавкам благодаря присутствию ионов с одинаковыми зарядами вдоль направления $[001]$.

9.3.2.3. Решетка типа флюорита

В структуре флюорита доминирующим вектором РВС является вектор $[110]$. Проекция решетки флюорита вместе с соответствующими векторами РВС показаны на рис. 9.16 и 9.17. На плоскости $\{100\}$ возможны ямки двух типов: со сторонами, параллельными направлениям $\langle 110 \rangle$ (тип 1), и со сторонами, параллельными направлениям $\langle 100 \rangle$ (тип 2). Ямки типа 1 наблюдались в разбавленных кислотах [64], а ямки типа 2 образовывались при воздействии концентрированной кислоты [64, 460]. Из рис. 9.17 следует, что на поверхности $\{111\}$ ямки должны представлять собой равносторонние треугольники со сторонами, параллельными ребрам октаэдра. Такие ямки появляются при использовании разбавленных кислот [807, 620, 640, 701, 726]. В концентрированных кислотах ямки являются гексагональными и образуются усечением углов треугольных ямок¹⁾ [619, 640, 701, 726].

¹⁾ Вследствие наклона дислокаций по отношению к поверхности гексагональный контур ямок часто бывает искажен (см. разд. 8.5).

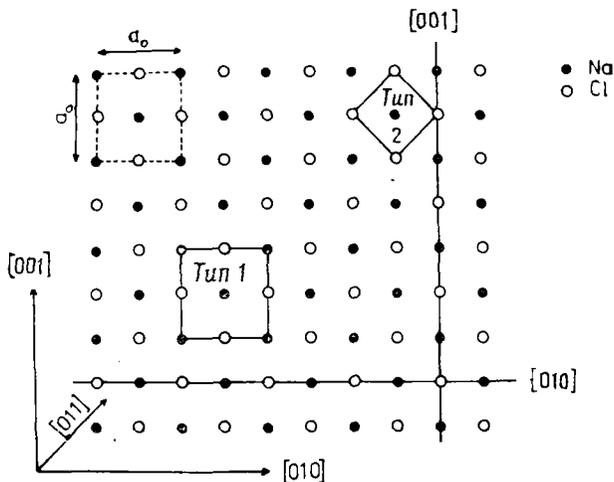


Рис. 9.12. Связь между морфологией ямки травления и векторами периодической цепи связи на грани (100) кристалла типа NaCl. Ямка типа 1 соответствует ямке $\langle 010 \rangle$, а ямка типа 2 — ямке $\langle 011 \rangle$ [721].

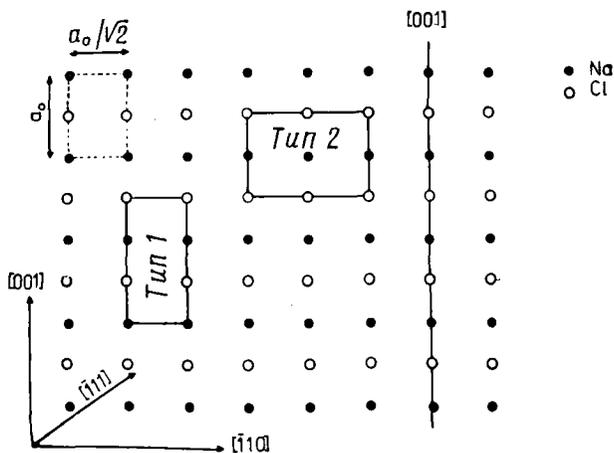


Рис. 9.13. Связь между морфологией ямки травления и векторами периодической цепи связи на грани (110) кристалла типа NaCl.

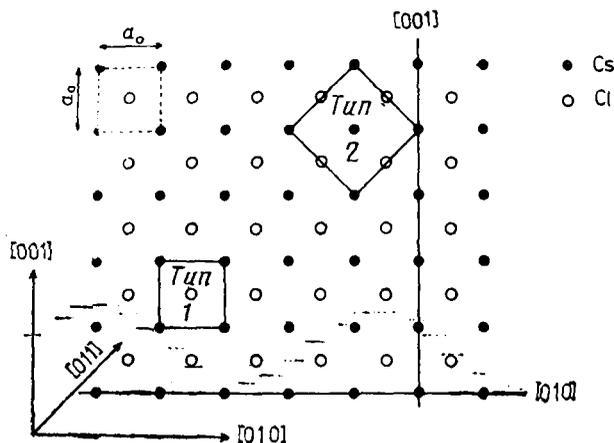


Рис. 9.14. Связь между морфологией ямки травления и векторами периодической цепи связи на грани (100) кристалла типа CsCl.

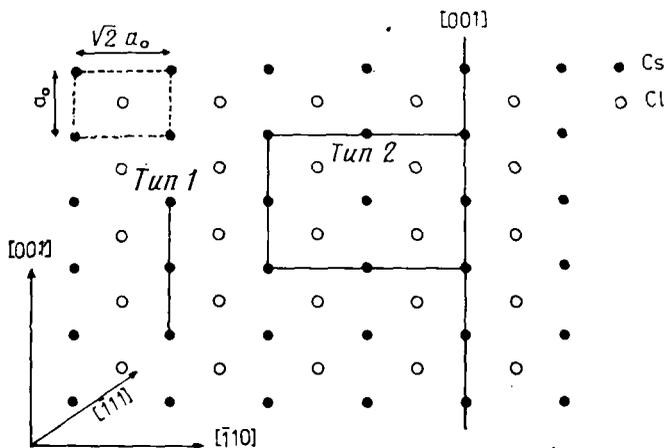


Рис. 9.15. Связь между морфологией ямки травления и векторами периодической цепи связи на грани (110) кристалла типа CsCl.

9.3.2.4. Металлы с ГЦК-решеткой

В случае металлов с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК) вектор РВС есть вектор [110]. Поэтому можно ожидать, что на грани {100} появятся ямки травления со сторонами, параллельными направлениям $\langle 110 \rangle$ (ямки типа 1). Возможна и другая морфология ямок — со сторонами, парал-

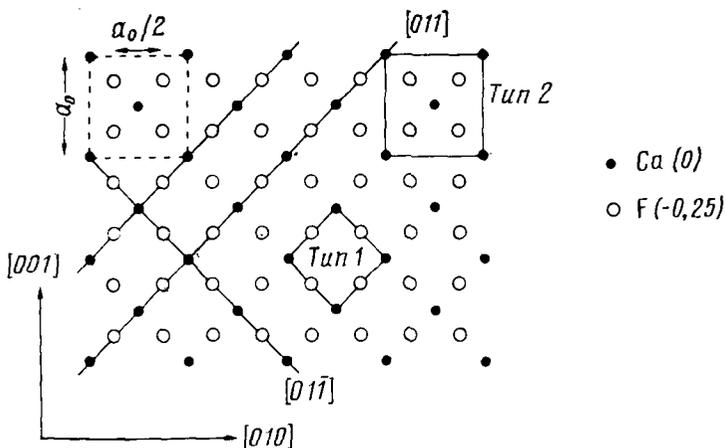


Рис. 9.16. Проекция решетки типа флюорита на плоскость (100) с двумя векторами периодической цепи связи и типы ямок травления, наблюдаемых экспериментально [349].

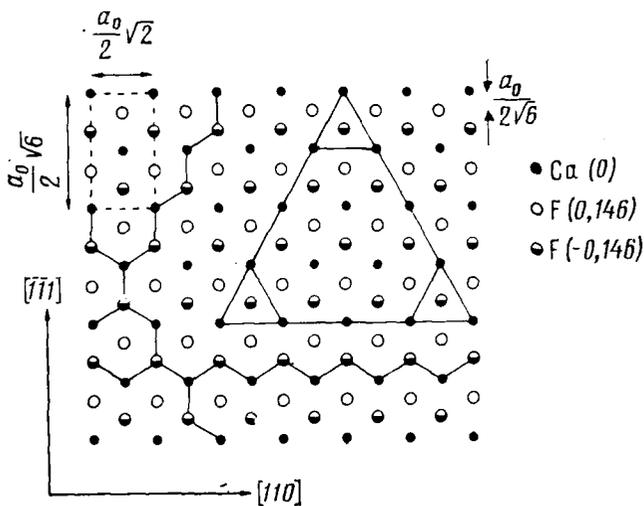


Рис. 9.17. Проекция решетки типа флюорита на плоскость (111) с тремя векторами периодической цепи связи и ожидаемая геометрия ямки травления [349].

тельными направлениям $\langle 100 \rangle$ (ямки типа 2). Такие ямки наблюдались на поверхностях $\{100\}$ Ag [442], Cu [662] и Ni [663].

9.3.3. Форма ямок травления на парных сколах

В случае граней $\{100\}$ кристаллов типа NaCl расположение ионов на парных сколотых гранях идентично; единственное различие состоит в том, что в соответствующих точках противоположащих граней анион занимает место катиона. В кристаллах с решеткой типа флюорита расположение ионов на второй половине скола становится таким же, как на первой, после тангенциального смещения матрицы атомов в направлении $\langle 100 \rangle$ на половину межплоскостного расстояния. Следовательно, травитель, который на сколотой грани кристаллов типа NaCl образует ямки травления с направлением $\langle 100 \rangle$, обуславливает появление на противоположной грани ямок травления со сторонами, также параллельными направлениям $\langle 100 \rangle$ (рис. 9.18). В то же время ямки травления на парных гранях $\{111\}$ кристаллов типа флюорита не проявляют свойства зеркальной симметрии, но ориентированы под углом 60° (рис. 9.19).

Расположение атомов в кристалле определяется элементами симметрии решетки. Следовательно, инверсия в ориентации ямки травления на парных половинах скола может быть объяснена наличием элементов симметрии (см. рис. 9.1 — 9.3).

9.3.4. Моделирование морфологии ямки

Конечная морфология ямки травления есть результат удаления поверхностных атомов и эффекта ингибирования; этими процессами определяется частота удаления атомов или молекул из узлов разного типа, существующих на поверхности, которая включает в себя террасы, перегибы и ступени. Следовательно, проблема определения морфологии ямки травления состоит в том, чтобы знать эффективную скорость удаления атомов или молекул.

Для оценки относительных вероятностей удаления атомов из узлов разного типа на поверхности $\{100\}$ простого кубического кристалла в работе [472] использован метод Монте-Карло. Авторы предположили, что общая вероятность удаления атомов $P(n_1, n_2)$ для характеристического узла (n_1, n_2) задается соотношением

$$P(n_1, n_2) = \nu(n_1, n_2) \exp[-Q(n_1, n_2)/kT], \quad (9.1)$$

где $\nu(n_1, n_2)$ — частота колебаний атома в узле (n_1, n_2) , $Q(n_1, n_2)$ — энергия активации для удаления атома из данного узла,

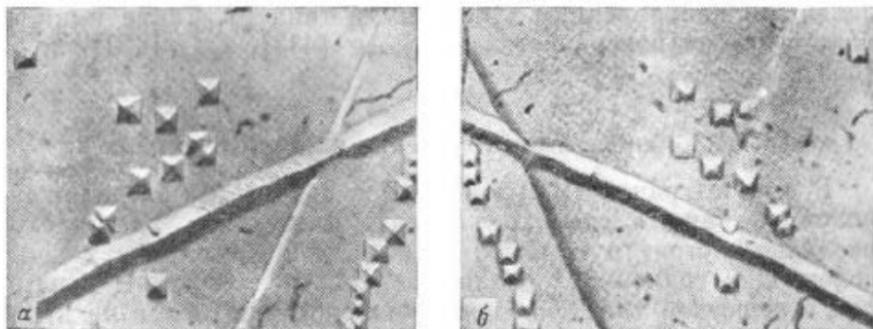


Рис. 9.18. *a* — морфология ямок травления, образованных на парных сколотых гранях (100) кристалла NaCl при использовании травителя Морана; *б* — половинка кристалла, подвергнутая травлению после интенсивного облучения рентгеновскими лучами [279].

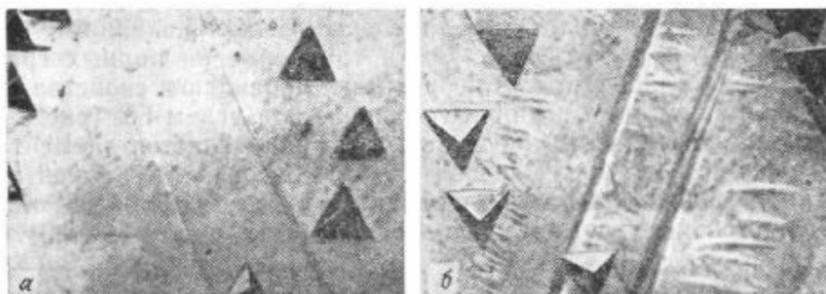


Рис. 9.19. Ямки травления, полученные на парных сколотых гранях {111} кристалла CaF₂ в 25%-ном растворе HNO₃ при комнатной температуре [619].

n_1 — число первых ближайших соседей этого атома, а n_2 — число вторых ближайших соседей атома в узле.

Для того чтобы определить энергию связи для каждого характеристического типа узлов, использовалась центральная функция парного потенциала (функция Морса), задаваемая следующим образом:

$$\psi(r_{ij}) = D \{ \exp[-2\alpha(|r_{ij}| - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(|r_{ij}| - r_0)] \}. \quad (9.2)$$

Здесь r_{ij} — вектор, характеризующий положение атома j по отношению к атому i , r_0 — межатомное расстояние, а α и D — постоянные с размерностью обратного расстояния и энергии соответственно. Энергия связи характеристического узла определяется суммированием уравнения (9.2) по соседям N_j типа

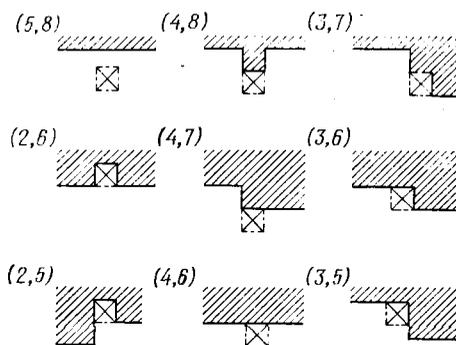


Рис. 9.20. Конфигурация некоторых активных типов поверхностных узлов на грани (100) простого кубического кристалла [472].

j на расстоянии r_j от заданного узла. Тогда выражение для Q имеет вид

$$Q(n_1, n_2) = \sum_j N_j D \{ \exp[-2\alpha(r_j - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r_j - r_0)] \}. \quad (9.3)$$

Вероятности удаления были определены из уравнения (9.1) при использовании постоянной величины $\nu = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ и температуры T , равной 300 К.

Согласно экспериментальным результатам по образованию октагональных ямок травления, указывающих на стабилизацию ступеней вдоль направлений $\langle 11 \rangle$, необходимо учитывать как первых ближайших соседей n_1 , так и вторых — n_2 . Конфигурации некоторых типов наиболее активных поверхностных узлов показаны на рис. 9.20.

В работе [472] ямки травления разделены по морфологии на следующие четыре типа:

- а) гладкие квадратные со ступеньками в направлениях $\langle 10 \rangle$;
- б) гладкие октагональные со ступеньками в направлениях $\langle 10 \rangle$ и $\langle 11 \rangle$;
- в) гладкие шестиугольные (алмазные) со ступеньками в направлениях $\langle 11 \rangle$;
- г) нерегулярные.

Выполнение следующих ниже условий приводит к образованию ямок типа «а», «б» или «в»:

$$1) \frac{P(3,7)}{P(4,6)} > 1, \quad \text{квадратная ямка, } \langle 10 \rangle, \quad (9.4)$$

$$2) 1 \geq \frac{P(3,7)}{P(4,6)} > 10^{-2}, \quad \text{октагональная ямка,} \quad (9.5)$$

$$3) \left. \begin{array}{l} \frac{P(3,7)}{P(4,6)} \geq 10^2 \\ \frac{P(3,7)}{P(4,6)} \leq 10^{-2} \end{array} \right\} \text{шестиугольная ямка, } \langle 11 \rangle. \quad (9.6)$$

Уравнения (9.4) — (9.6) показывают, что для перехода от квадратной формы ямки к шестиугольной должны инвертироваться относительные вероятности удаления атомов из узлов (3,7) и (4,6). Наиболее доступным способом изменения вероятностей удаления атомов при реальном растворении является использование определенных адсорбирующих ингибиторов. Для того чтобы понять влияние ингибитора на узел каждого характеристического типа, необходимо рассмотреть геометрическую конфигурацию ингибитора в узле каждого типа и вывести отсюда возможный эффект адсорбции. Эффективность ингибитора связана с двумя факторами: 1) с уменьшением химической реакционной способности (например, растворения) данного узла благодаря присутствию ингибитора и 2) с прочностью адсорбции ингибитора на данном узле. Оба этих фактора можно определить по уменьшению числа свободных связей атома в данном узле в результате адсорбции ингибитора и по числу связей между ингибитором и решеткой.

Если a — число свободных связей для некоторого атома в характеристическом узле в отсутствие ингибитора, b — число связей, установившихся между ингибитором и атомом решетки, а c — число свободных связей для атома в характеристическом узле в присутствии ингибитора, то уменьшение вероятности удаления для заданного узла можно определить по формуле

$$\frac{P - \Delta P}{P} = f_1(a - c) + f_2(b). \quad (9.7)$$

Поскольку относительно функций f_1 и f_2 ничего неизвестно, в качестве меры степени уменьшения вероятности удаления атома, вызванного адсорбцией ингибитора, можно взять простое соотношение

$$\log \left[\frac{P - \Delta P}{P} \right] = -K(a - c + b), \quad (9.8)$$

где K — положительная постоянная.

В простейшем случае, когда эффективный размер ингибирующих частиц подобен размеру атомов решетки, можно оценить величины a , b и c для наиболее активных узлов. Уменьшение относительных значений вероятностей $P(3,7)$ и $P(4,6)$, если в качестве меры взять $(a - c + b)$, равно 4 и 3 соответственно, откуда следует, что ингибитор может изменять относи-

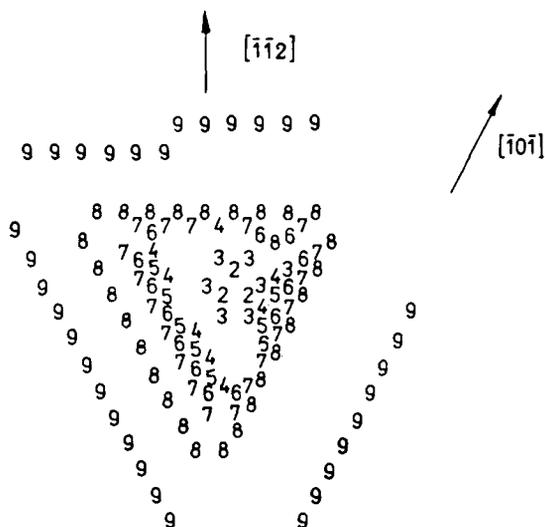


Рис. 9.21. Контуры смоделированной с помощью ЭВМ дислокационной ямки травления на грани (111) алмаза при $k_K/k_S=10^3$ в отсутствие взаимодействия перегибов и ступеней [32].

тельную величину вероятностей $P(3,7)$ и $P(4,6)$, уменьшая первую больше второй. Если предполагать, что вероятности, определенные из расчетов по функции Морса, уменьшаются на $r(a-c+b)$ порядков величины, то оказывается, что при $r=2$ еще сохраняется квадратная ямка $\langle 10 \rangle$, но при $r=4$ образуется шестиугольная ямка $\langle 11 \rangle$.

Моделирование ямок травления на поверхности (111) алмаза, подобно тому как описано в разд. 9.3.2 по методу Монте-Карло, выполнено в работе [32]. Авторы приняли во внимание отношение скорости зарождения перегибов k_S к скорости их движения k_K . Результаты такого моделирования при отношении $k_K/k_S=10^3$ в отсутствие взаимодействия перегибов или ступеней показаны на рис. 9.21. Из рисунка следует, что стороны ямки параллельны направлениям $\langle 110 \rangle$, а единственный перегиб появляется лишь на девятом уровне. Кроме этого, ускоряются и ступени от центрального инициирующего дефекта. Последнее согласуется с результатами численного моделирования. Важное следствие ускорения ступеней состоит в том, что ямка наиболее крутая в непосредственной близости от дислокации, а через 10—20 межатомных расстояний наклон стенок ямки выходит на постоянный, более низкий уровень (см. работу [32], разд. 4.2.3).

На базе модели роста кристалла Косселя — Странски в

работах [740, 357] проанализирована геометрия ямок коррозии, образующихся на поверхностях ОЦК-металлов, исходя из стабильности различных плоскостей решетки. Было показано, что плоскости $\{110\}$, $\{100\}$ и $\{210\}$ более стабильны, чем плоскость $\{111\}$, причем наилучшей стабильностью отличается плоскость $\{110\}$. Сделан вывод о том, что контур фигур травления соответствует направлениям наиболее слабой связи и что грани фигур травления на различных плоскостях соответствуют наиболее стабильным плоскостям. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

В работе [825] изучена морфология коррозионных ямок, образовавшихся в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ или в $0,5 \text{ N NiSO}_4 + 0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ при разных потенциалах после добавления малых количеств ионов хлора (в виде раствора NaCl) до тех пор, пока при заданном потенциале не начнется образование ямок. Отмечено, что на гранях $\{100\}$ боковыми стенками ямок были грани $\{111\}$ при высокой и низкой скоростях реакции, достигаемых при изменении степени пассивации и использовании различных потенциалов активации. Грани ямок были близки к $\{111\}$ и $\{210\}$. Ямки, образованные на поверхностях $\{110\}$, обнаружили зависимость от пассивирующего потенциала и не зависели от потенциала активации. Внешняя морфология ямок, образовавшихся при более высоких скоростях реакции после слабой пассивации, была гексагональной, а при более низких скоростях реакции — ромбоидальной. Однако на поверхностях $\{110\}$ регулярное ограничение ямок было резким. На гранях $\{110\}$ некоторых кристаллов появлялись прямоугольные ямки.

Авторы работы [825] проанализировали морфологию ямок, используя последовательность удаления атомов, исходя из структуры кристалла, подверженного различным экспериментальным условиям образования коррозионных ямок при статическом контроле потенциала. Основной подход в этом анализе аналогичен описанному в разд 9.3.1.

При моделировании, базирующемся на связях [825], предполагалось, что атом удаляется избирательно в том случае, когда его координация (число ближайших соседей) меньше, чем у всех других атомов, и что изначально все атомы, включая поверхностные, находящиеся в контакте с пассивным поверхностным слоем, имеют одинаковое число связей. Образование ямки начинается удалением атома, расположенного в первом слое под точкой, где пассивирующая поверхностная пленка порвана. Одновременное удаление атома за атомом в различных слоях плоскости формирует морфологию и ориентацию грани моделируемой ямки. Макроскопическая морфология ямок на гранях $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ ГЦК-металлов показана на рис. 9.22.

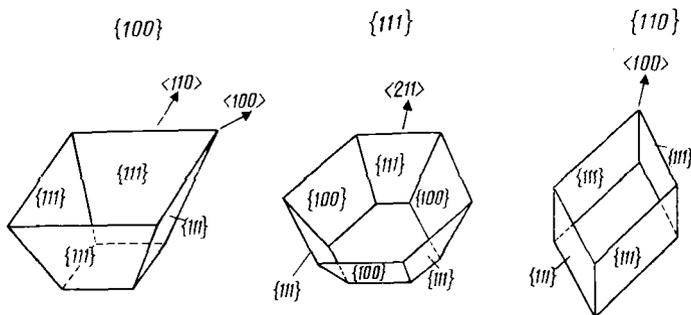


Рис. 9.22. Морфология коррозионных ямок, образованных на гранях $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ ГЦК-металлов последовательным удалением атомов [825].

Сравнение смоделированной морфологии с полученной экспериментально показывает, что ямки на поверхностях $\{100\}$ и $\{111\}$ имеют некоторое соответствие, тогда как ямки на гранях $\{110\}$ существенно различаются. Для того чтобы объяснить с помощью простой модели разрыва связей наблюдаемую морфологию ямок, авторы работы [825] (см. также работу [718]), следуя предположению из [473, 235], учли роль анионов в анодном растворении. Эта роль состоит в том, что удаление атома за атомом происходит благодаря существованию агрессивных ионов, таких как Cl^- , образующих эффективные связи с атомами, подлежащими удалению. Поступление агрессивных ионов при формировании коррозионных ямок осуществляется через области (т. е. ряд оборванных связей), созданные в результате предшествующего удаления атомов. Этот процесс определяют следующие факторы:

- а) общее количество пустых областей, смежных с данным атомом — это главный определяющий фактор;
- б) вклад от данной области уменьшается, если она отделена более чем одним смежным атомом;
- в) если область перекрывается атомом или атомами на верхнем слое, доступность к такой области понижена;
- г) геометрическая конфигурация заданного числа областей может определять образуемую ими эффективную область;
- д) области, занятые адсорбированными ионами в верхних слоях, будут блокировать области в нижних слоях.

При моделировании морфологии ямок фактор «д», учитывающий эффект блокировки за счет адсорбции агрессивных ионов, полагают несущественным при низкой скорости. При высокой скорости считают несущественными факторы «в» и «г», а фактором «б» пренебрегают при условии, что малые из-

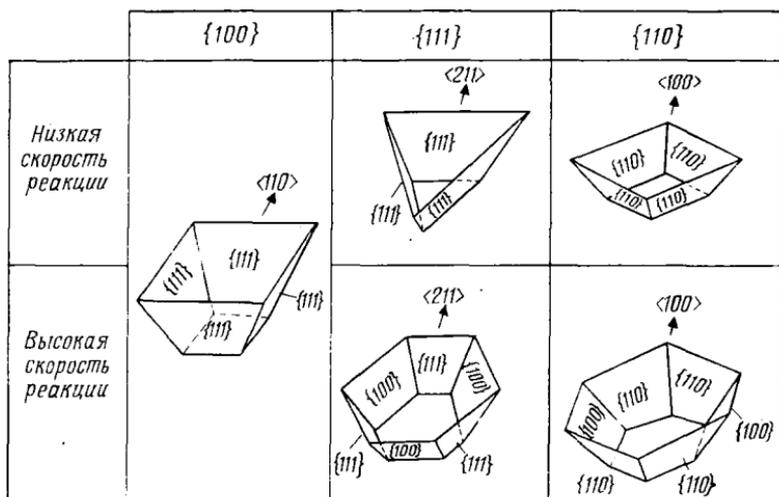


Рис. 9.23. Смоделированная морфология коррозионных ямок на поверхностях $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ ГЦК-металлов при низкой и высокой скоростях реакции [825].

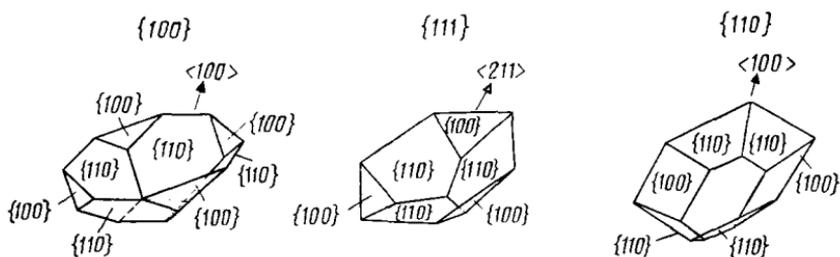


Рис. 9.24. Морфология полученных экспериментально ямок травления на поверхностях $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ ОЦК-металлов [825].

менения эффективного объема матрицы областей недостаточны при высокой скорости.

Смоделированные формы коррозионных ямок на поверхностях $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ ГЦК-металлов при разной скорости реакции приведены на рис. 9.23. Как можно видеть, высокая скорость реакции не приводит к изменениям в морфологии ямки на поверхности $\{100\}$, но изменяет форму шестигранных ямок на поверхностях $\{111\}$ и $\{110\}$. Эта смоделированная морфология ямок согласуется с экспериментальными данными по травлению. Однако для объяснения прямоугольной формы ямок на поверхностях $\{110\}$ некоторых «аномальных» образцов был принят во внимание возможный эффект связи кислорода, при-

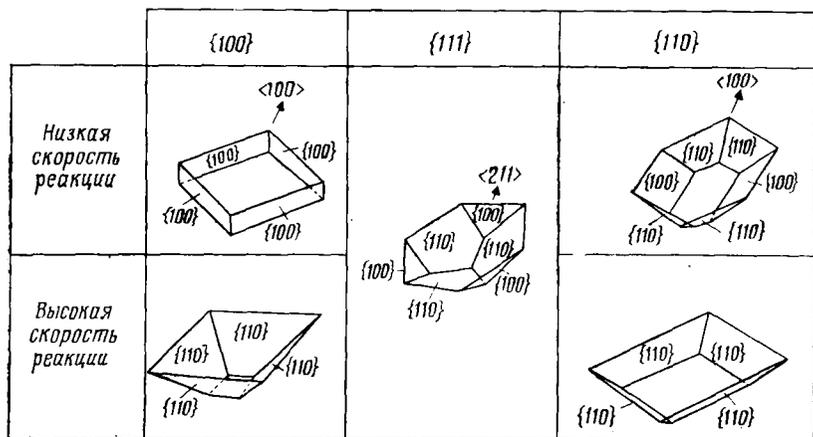


Рис. 9.25. Смоделированная морфология ямок на гранях {100}, {111} и {110} ОЦК-металлов при низкой и высокой скоростях реакции [825].

существующего в пассивирующей пленке, с атомами металла в первом слое. Предполагалось, что в этих образцах связь металл — кислород сильнее связи металл — металл. Это не изменяет смоделированных ранее морфологий для поверхностей {100} и {111} по сравнению с приведенными на рис. 9.23, а для поверхностей {110} приводит к ямкам прямоугольной формы.

Упомянутые выше факторы «а» — «д» были использованы [825] для предсказания морфологии ямки на пассивированных поверхностях с малыми индексами объемно-центрированных кубических кристаллов — результаты сравнивались с экспериментальными данными (рис. 9.24). Однако для фактора «а» в случае ОЦК-кристаллов оказалось необходимо учитывать как первые, так и вторые ближайшие соседние области, тогда как в случае ГЦК-кристаллов достаточно принять во внимание лишь ближайших соседей. Это делает фактор «г» несущественным для ГЦК-кристаллов. На рис. 9.25 приведены смоделированные формы ямок для случая ОЦК-кристаллов.

Из этого рисунка следует, что наблюдаемые ямки соответствуют предсказанным для поверхностей {111} и {110}, а для того, чтобы описать ямки, наблюдаемые на поверхностях {100}, необходимо рассмотреть сочетание низкой и высокой скоростей травления. Морфология ямок, смоделированных на поверхностях {111} и {110} ГЦК-металлов и на поверхностях {100} и {110} ОЦК-металлов, различна для низкой и высокой скоростей реакции. Таким образом, наблюдаемые со временем изменения в морфологии коррозионной ямки на вышеупомянутых поверхностях [411] могут быть связаны с изменениями условий трав-

ления, приводящими к изменению скорости реакции. Возможно, подобное объяснение справедливо и для изменений морфологии дислокационных ямок травления, образованных на поверхностях металла химическим травлением [794].

За последние годы по методу Монте-Карло разработан ряд моделей зарождения двумерных устойчивых кластеров на поверхности (100) ГЦК- и ОЦК-кристаллов [543], процессов диффузии и испарения на поверхности (100) ГЦК-кристаллов [542] и формирования морфологии ямок травления на поверхности (111) кристаллов с решеткой типа алмаза [660].

9.4. Ингибирование растворения ступеней отравляющими примесями и продуктами реакции

Геометрия ямок травления, следующая из рассмотрения атомов на поверхности или из анализа векторов РВС, такова, что все эти ямки относятся к типу 1. В то же время в соответствии с экспериментальными результатами формируются ямки типа 1 и 2. Моделирование на ЭВМ [472] подтверждает, что с привлечением понятия ингибирующего действия примесей можно объяснить морфологию ямок типа 2. Соображения Айвза относительно слабого и сильного ингибирования и зарождения перегибов также не всегда согласуются с экспериментальными данными. Несмотря на это, следует признать, что основные идеи ингибирования и зарождения перегибов заслуживают определенного внимания.

Для того чтобы лучше оценить механизм ингибирования в водорастворимых и водонерастворимых кристаллах, необходимо сначала рассмотреть возможные места, где может иметь место ингибирование, а также природу ингибирующих частиц. Для простоты обратимся к структуре типа каменной соли, для которой имеется большой объем данных по травлению.

9.4.1. Возможные центры ингибирования на гранях куба решетки типа каменной соли

Геометрия ямки травления на грани {100} кристалла типа NaCl получена последовательным удалением атомов (см. рис. 9.9). Рассматривая поверхность {100} как террасу, можно описать различные этапы развития ямки посредством образования ступеней и перегибов на поверхности (рис. 9.26). Несмотря на то что морфологию ямки можно получить, исходя из рассмотрения процесса удаления атомов, на практике удаление атома с поверхности или его миграция по поверхности зависит от комплекса электронных процессов, определяющих связь между поверхностными атомами и поверхностью.

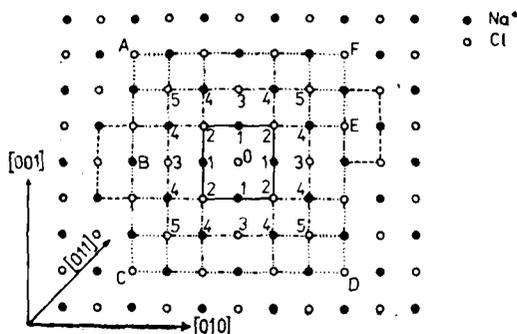


Рис. 9.26. Последовательность образования ямки травления на плоскости (100) кристалла типа NaCl (см. рис. 9.9) как результат движения ступеней и перегибов $[721]$.

Измерение общей скорости растворения поверхностей $\{100\}$ LiF как функции объемной концентрации ионов железа $C_{\text{прим}}$ (рис. 9.27) $[400]$ показывает, что скорости очень высоки для травителей с содержанием ионов Fe^{3+} менее $4 \cdot 10^{-6}$, образующих ямки с ориентацией $\langle 100 \rangle$. При дальнейшем увеличении $C_{\text{прим}}$ скорости асимптотически приближаются к низким постоянным величинам. Более того, в растворах, содержащих число ионов Fe^{3+} , меньшее оптимального, изменение скорости растворения с температурой гораздо больше, чем можно было бы объяснить изменениями в растворимости фторида лития.

Результаты автордиографических измерений $[688, 397]$ поверхностей $\{100\}$ кристаллов LiF, травленных в водных растворах, содержащих радиоактивный ион ^{59}Fe , позволили установить, что механизм растворения поверхности идентичен такому на дислокационных ямках травления. Изотермы адсорбции для железа, хемосорбированного на поверхностях, при травлении в растворах, насыщенных фторидом лития, имеют перегиб при объемной концентрации Fe^{3+} , соответствующей оптимальной величине, как показано на рис. 9.28 $[397]$. Оптимум избытка ионов железа на поверхности лежит в области 5% от покрытия поверхности монослоем. Изотерма насыщения аналогична изотермам, выведенным для многослойной адсорбции $[127, 597]$, и означает, что перегиб обусловлен ионами ингибитора, заполняющими на поверхности кристалла места с высокой энергией.

В противоположность представлению о том, что предпочтительными местами адсорбции являются положения перегибов, где ион ингибитора может быть окружен соседними ионами F^- (как в местах K на рис. 9.29) $[294]$, в качестве основных

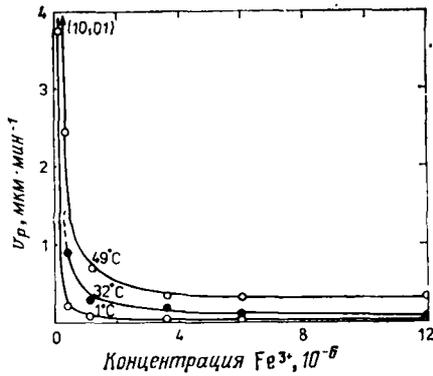


Рис. 9.27. Скорость растворения грани (100) LiF как функция концентрации ионов Fe^{3+} [400].

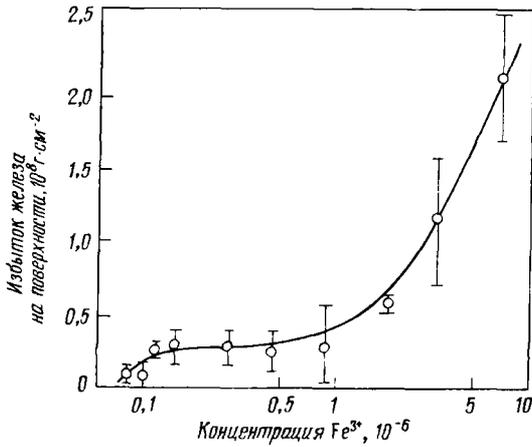


Рис. 9.28. Типичная изотерма адсорбции ионов железа на грани (100) LiF из насыщенных растворов [397].

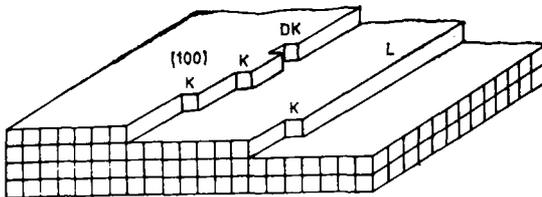


Рис. 9.29. Ступени и перегибы на плотноупакованных поверхностях {100} кристалла Косселя.

мест адсорбции предполагались двойные перегибы DK [397]. Весьма вероятно, что в водных системах плотность мест DK больше, чем плотность мест K . Устойчивость ступеней поверхностей $\{0kl\}$ в травителях означает, что перегибы K скользят по ступеням и аннигилируют гораздо быстрее, чем происходит разделение двойных перегибов DK на одиночные перегибы K ¹⁾. В насыщенных растворах будут присутствовать только двойные перегибы DK , зародившиеся в результате флуктуаций энергии решетки. Заполнение конфигурациями DK связано с перегибом на изотерме рис. 9.28, а также с тем, что скорость растворения приближается к низким значениям асимптотически (см. рис. 9.28). Таким образом, объемная концентрация, соответствующая адсорбции всех имеющихся мест DK (адсорбции одиночных перегибов), есть концентрация, при которой образованы ямки $\{0kl\}$. По избытку железа на поверхности в случае одиночных перегибов можно сделать оценку плотности мест перегибов на поверхности кристалла; этот параметр можно сравнить с ожидаемой плотностью перегибов, обусловленных тепловой энергией решетки при конечной температуре.

Итак, в рамках гипотез об одиночных перегибах возникают следующие случаи зависимости морфологии поверхности от концентрации ингибитора. Во-первых, когда заполнены не все одиночные перегибы, ингибитор может препятствовать диссоциации лишь части двойных перегибов. Это приводит к нерегулярному растворению ступени и к образованию поверхности с нерегулярными матрицами близко расположенных ступеней. Во-вторых, когда все одиночные перегибы заполнены ингибитором в равной степени, имеет место однородное растворение. Это способствует сохранению прямых близко расположенных ступеней, поскольку перегибы K скользят по ступени и аннигилируют гораздо быстрее, чем идет диссоциация конфигураций DK на новые пары одиночных перегибов. При концентрации ингибитора выше оптимальной ямки начинают округляться, приобретая в конце концов коническую форму.

Для объяснения этого эффекта было сделано предположение, что при заполнении поверхностных перегибов возрастает тенденция к образованию комплексов избыточного железа с ионами, находящимися в растворе, а не с ионами F^- неингибированной поверхности [397]. Возросшие за счет комплексов растворения толщины диффузионного слоя, прилежащего к поверхности, повышают барьеры, препятствующие переносу материала в раствор, и, следовательно, в дополнение к растворе-

¹⁾ Строго говоря, этот аргумент справедлив лишь для кристалла Косселя. В случае решетки типа каменной соли вследствие отталкивания двойной перегиб будет расщепляться на одиночные перегибы гораздо быстрее.

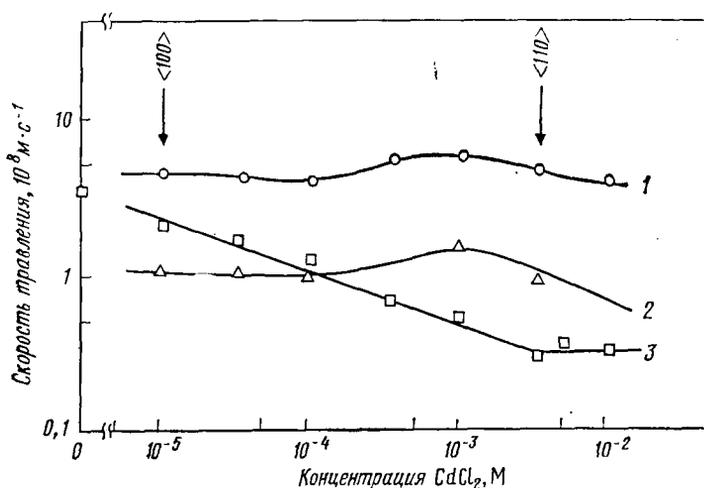
нию, лимитируемому скоростью реакции, или даже вместо него вводится механизм растворения, определяемого диффузией. Отсутствие кристаллографических ограничений, приводящих к образованию конических ямок, указывает на то, что указанная форма ямки обеспечивается взаимодействием полей диффузии, сконцентрированных на отдельных источниках растворения.

Согласно ранее предложенной концепции конфигураций DK , влияние примеси на скорость растворения велико только до заполнения одиночных перегибов; изменение морфологии ямки с увеличением концентрации отравляющей примеси заметно лишь до тех пор, пока растворение ограничивается поверхностными реакциями.

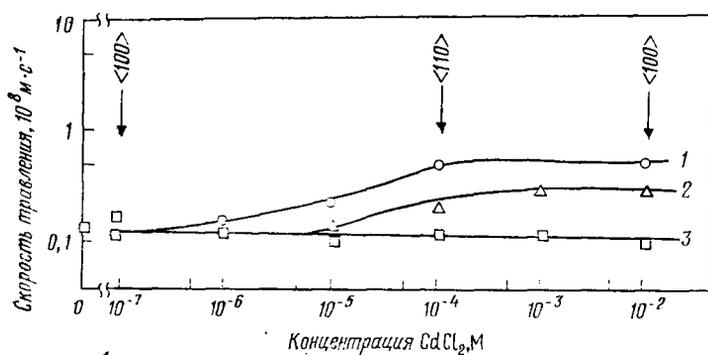
Эти соображения об активности перегибов DK в изменении морфологии ямки создают трудности при рассмотрении влияния концентрации ингибитора на морфологию дислокационных ямок травления на поверхностях $\{100\}$ кристаллов NaCl . В случае NaCl в области, где макроскопическая скорость растворения заметно падает с увеличением концентрации примеси, формируются ямки $\{0kl\}$ и $\{hkl\}$ [722]. Связь между образованием ямок различной формы и уменьшением скорости растворения с ростом концентрации CdCl_2 в CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ показана на рис. 9.30.

В связи с механизмом адсорбции на одиночных перегибах рассмотрим травление кристаллов MgO в кислотах. С ростом концентрации кислот, таких как HNO_3 , H_2SO_4 и HCl , на поверхностях $\{100\}$ MgO при комнатной температуре образуются ямки октагональные с ориентацией $\langle 100 \rangle$, круглые с ориентацией $\langle 110 \rangle$ и другой формы с ориентацией $\langle 100 \rangle$, однако v_p увеличивается только до концентрации, при которой образуются круглые ямки [710, 110] (см. рис. 9.8). Это изменение формы ямок можно объяснить механизмом адсорбции на одиночных перегибах, если предположить, что при низкой концентрации кислоты ингибирования мест растворения (продуктами реакции или самой кислотой) не происходит, однако с увеличением концентрации ингибирование возможно. Тем не менее формирование круглых ямок травления и их последующая тенденция к приобретению кристаллографической формы с ростом концентрации кислоты при уменьшении скорости травления, а также одинаковые величины энергии активации при растворении как в разбавленных, так и в концентрированных растворах свидетельствуют о том, что этот механизм в своей первоначальной форме не самосогласован.

На рис. 9.31 показаны ступени L , одиночные перегибы K и двойные перегибы DK на грани (100) кристалла типа NaCl . Здесь возможны два типа одиночных и двойных перегибов, соответствующих анионам и катионам (см. рис. 9.26). Эти мес-



а



б

Рис. 9.30. Зависимость v_t (1), v_n (2) и v_p (3) для поверхности (100) кристалла NaCl от концентрации $c_{прим}$ $CdCl_2$ в CH_3OH (а) и C_2H_5OH (б) при 25 °С; стрелки показывают связь между концентрацией примеси и ориентацией ямки травления [722].

та отмечены на рис. 9.31. В структуре типа CsCl кроме перегибов K и DK двух типов возможны два типа террас (T) и ступеней (L).

Благодаря существованию террас, ступеней, одиночных и двойных перегибов двух типов на них может происходить адсорбция как положительно, так и отрицательно заряженных частиц. Число имеющихся ближайших первых свободных связей для присоединения частиц на террасе, ступени, перегибе и на двойном перегибе в структуре типа NaCl равно соответ-

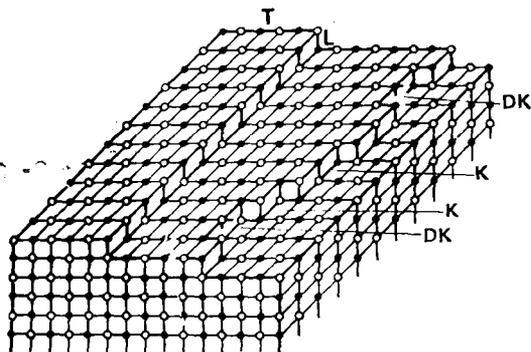
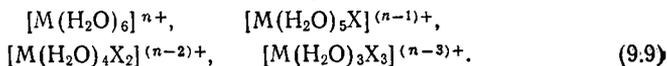


Рис. 9.31. Структура составленных ионами террасы T , ступени L , одиночного перегиба K и двойного перегиба DK на плоскости (100) кристалла типа NaCl [721].

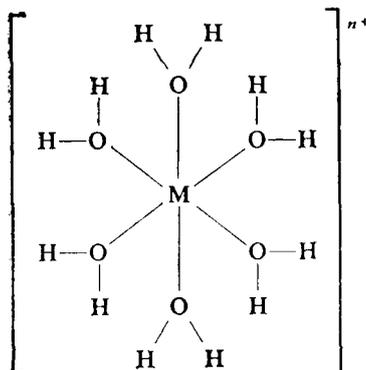
венно 1, 2, 3 и 4. Следовательно, присоединение ингибирующих частиц энергетически более выгодно на двойном перегибе, чем на одиночном, на ступени или террасе. Именно этим предпочтением со стороны ингибирующих частиц можно объяснить образование ямок $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ в кристаллах NaCl и CsI при увеличении концентрации примеси.

9.4.2. Ингибирование на местах T-L-K в щелочных галоидах [721]

Ингибирующие примеси, используемые в селективном травлении щелочных галоидов, представляют собой неорганические соли, которые диссоциируют в растворе на положительные и отрицательные частицы. Эти частицы не являются отдельными ионами, как обычно предполагается при интерпретации механизма ингибирования; скорее это комплексные образования, в которых ион металла окружен несколькими молекулами растворителя (см. разд. 6.6). Для той или иной примеси структура комплекса металла зависит от концентрации примеси и природы растворителя. Размер частиц такого комплекса составляет $\sim 0,35$ нм. При низкой концентрации примеси частицы комплекса имеют положительный заряд, а при высокой концентрации они могут иметь отрицательный заряд как результат замещения молекул растворителя анионами примеси. Например, в случае MX_n , растворенного в воде, химический состав частиц комплекса с увеличением концентрации MX_n изменяется следующим образом (см. разд. 6.6):



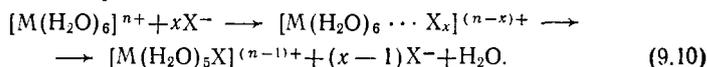
В зависимости от того, содержится ли в первичной сольватационной оболочке иона четыре или пять молекул растворителя, последние имеют тетра- или октаэдрическую конфигурацию. Схематически ион металла, гидратированный в октаэдрической конфигурации, можно представить следующим образом:



Предположим, что вследствие такого распределения заряда иона металла и координации O^{2-} молекулы воды атомы водорода заряжены положительно. Сомнительно, чтобы столь крупное образование с таким типом распределения заряда занимало бы нормальное положение в решетке, при котором химическая координация обеспечивает ингибирование процесса растворения.

Следовательно, можно предполагать, что ингибирование в присутствии комплексных частиц обусловлено, как правило, их физической адсорбцией в различных местах растворения. Удаление некоторого атома с места растворения может быть задержано и без адсорбции ингибирующих частиц, если последние, находясь в непосредственной близости от атома решетки, замедляют его сольватацию. Этот процесс подобен экранированию иона решетки частицами комплекса. В настоящем контексте мы рассматриваем лишь ингибирование за счет адсорбции, однако не исключаем и ингибирования с экранированием. Далее будет показано, что ингибирующие частицы не обнаруживают большого различия между двумя типами одиночных и двойных перегибов.

Предполагая, что атомы галоида решетки образуют слабую связь с атомами водорода молекул воды сольватированного комплекса, процесс адсорбции можно представить в виде следующей типичной реакции:



Несмотря на то что постоянные равновесия (неустойчивости) сольватированных комплексов неизвестны, основываясь на подобии между последовательностью формирования простых комплексов (см. разд. 6.7) и сольватированных комплексов, можно предположить, что постоянная неустойчивости с замещением в комплексе $[M(H_2O)_6]^{n+}$ молекулы воды ионом галоида уменьшается. Следовательно, такой замещенный комплекс $[M(H_2O)_5X]^{(n-1)+}$, будучи более стабильным, десорбируется с места растворения. За этим опять следует адсорбция частиц менее стабильных комплексов $[M(H_2O)_6]^{n+}$ на том же месте, а затем опять десорбция более стабильных комплексов $[M(H_2O)_5X]^{(n-1)+}$ в раствор. В результате скорость удаления атомов (т. е. тангенциальная скорость растворения) уменьшается в направлении распространения ингибирования за счет менее стабильных комплексов. Следует ожидать, что это уменьшение скорости растворения дополняется адсорбцией последовательно образующихся комплексов, таких как $[M(H_2O)_5X]^{(n-1)+}$, $[M(H_2O)_4X_2]^{(n-2)+}$ и т. д.

Чтобы установить связь процесса образования формы ямок травления на грани (100) кристаллов щелочных галоидов от относительной скорости травления поверхности, предположим, что одиночные и двойные перегибы существуют одновременно и концентрация двойных перегибов меньше концентрации одиночных. Такая ситуация вероятна для кристаллов каменной соли в системах травления с отклонением от равновесия¹⁾.

При низкой концентрации примеси двойные перегибы должны быть более эффективны в ингибировании благодаря большому числу ионов галоида, способных объединяться с комплексными частицами, образуя замещенные комплексы, и большей разнице в постоянных неустойчивости исходных и замещенных комплексов [см. уравнение (9.10) и разд. 6.7]. Следовательно, будут образовываться ямки с ориентацией $\langle 100 \rangle$. При несколько больших концентрациях примеси вследствие сравнительно высокой концентрации одиночных перегибов связанное с ними ингибирующее действие превышает такое воздействие, обусловленное двойными перегибами, и образуются ямки с ориентацией $\langle 110 \rangle$. При еще более высокой концентрации соли совместное действие ступеней и двойных перегибов превышает эффект, производимый отдельными перегибами, и опять образуются ямки с ориентацией $\langle 100 \rangle$.

При низкой концентрации примеси, когда процесс растворения идет быстро [695, 400, 722], т. е. скорость зарождения перегибов высокая, и когда образуются менее стабильные комплексы с большой разницей в постоянных неустойчивости исход-

¹⁾ См. примечание на с. 351.

ных и замещенных комплексов, ингибирование на двойных перегибах более эффективно. Этим можно объяснить появление острых углов ямок с ориентацией $\langle 100 \rangle$ при низкой концентрации примеси. При очень высокой концентрации примеси скорость растворения и, следовательно, скорость зарождения перегибов малы, и в ингибировании принимают участие более стабильные комплексы с небольшой разницей в постоянных неустойчивости исходных и замещенных комплексов. В этой ситуации ингибирование на одиночных перегибах может быть также довольно эффективным, благодаря чему на ямках $\langle 100 \rangle$ обнаруживаются скругленные углы.

Свойства солей с радикалами, состоящими из нескольких атомов (т. е. SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} и др.), отличаются тем, что они связаны с центральным ионом металла в двух координационных положениях единственным атомом кислорода [306]. Однако эти группы могут иметь положительный заряд из-за

групп >SO_2 , >C=O или >CH_2 , как и в молекулах $\cdots\text{OH}_2$, и, следовательно, могут обеспечивать ингибирующее действие.

Влияние растворителя, содержания воды в спирте или температуры травления можно также объяснить с позиций образования в растворителе различных комплексов (см. разд. 6.6) и их адсорбции на местах выхода дислокаций.

Более высокая постоянная неустойчивости комплекса указывает на то, что соль, образующая этот комплекс, диссоциирует в меньшей степени [см. уравнения (6.26) и (6.28)]. Следовательно, если предполагать, что для получения ямок травления определенной формы требуется определенная концентрация данного комплекса, очевидно, что количество катионов должно изменяться вместе с количеством анионов в солях. Результаты травления LiF [294], NaCl [695, 478], CsI [848] и RbI [312] демонстрируют эту особенность.

Обнаружено, что при селективном травлении LiF [294], NaCl [478] и RbI [312] оптимальное количество Fe^{3+} и Cd^{2+} , Cd^{2+} и Bi^{3+} , а также Pb^{2+} в галоидах изменяется в порядке $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ и $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ соответственно. Этот порядок определяется постоянными неустойчивости галоидов Cd^{2+} и Pb^{2+} , однако причина иного поведения, обнаруживаемая ионами Fe^{3+} и Bi^{3+} , не известна.

9.4.3. Ингибирование в водонерастворимых кристаллах [705]

В случае водонерастворимых кристаллов, таких как MgO , CaF_2 и др., для которых единственная компонента (кислота или щелочь) действует как травитель, ингибирование ступеней

растворения можно объяснить действием продуктов реакции между кристаллом и растворителем. Например, во время травления MgO в HCl возможным ингибитором является продукт реакции $MgCl_2$, однако в разбавленной HCl гидратированные продукты реакции, такие как $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, также могут действовать как ингибитор. Но, поскольку травители водонерастворимых кристаллов являются водными растворами, логично предполагать, что продукт реакции существует не в виде простого соединения (например, $MgCl_2$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), а в виде водных комплексов, химический состав которых зависит от концентрации реагента. Эта ситуация схожа со случаем щелочных галоидов. При очень низкой концентрации кислоты или при травлении в воде низкой концентрации продукта реакции способна лишь частично ингибировать эффективность мест DK , так что при таких условиях травления возможно появление ямок с ориентацией $\langle 100 \rangle$. При несколько более высокой концентрации реагента, когда водный комплекс не способен перейти к следующей стабильной форме, можно ожидать, что ингибирование ступеней растворения будет максимальным и, следовательно, будут образовываться ямки с ориентацией $\langle 110 \rangle$. При высокой концентрации реагента, когда комплекс уже стабильный, ингибирование слабое. Этим можно объяснить образование ямок $\langle 100 \rangle$ на грани (100) MgO . Основная причина такого поведения комплекса определяется тем, что сам кристалл практически «инертен» в отношении формирования последовательных комплексов [см. уравнение (9.10)].

Механизм изменения морфологии ямки в зависимости от ингибирования примесями и продуктами реакции можно распространить и на другие системы, включая травление неметаллических кристаллов в расплавах солей.

9.4.4. Образование круглых ямок травления

Если при изменении концентрации примеси в растворителе или в кислоте на кубической грани кристаллов щелочных галоидов или MgO образуются ямки с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, то при промежуточных концентрациях всегда происходит образование октагональных или круглых ямок травления. Октагональные ямки травления наблюдались в $NaCl$, травленном в травителях $CH_3COOH + CaCl_2$ [695], $C_2H_5OH + CdCl_2$ [478, 325, 327, 331] и $CH_3OH + CdCl_2$ [328], а также в CsI , травленном в $C_2H_5OH + CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в положительном цикле [720, 725]. Круглые ямки травления формировались на грани (100) кристалла LiF , подвергнутого травлению в смеси травителей $H_2O + FeF_3$ и $HF + FeF_3$ [394], в образцах CsI , травлен-

ных в растворе $C_2H_5OH + CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в отрицательном цикле и в $C_3H_7OH + CuCl_2 \cdot 2H_2O$ [720, 725], и в оксиде магния, травленном в кислотах и солях [718, 110, 710, 706]. Октагональные ямки травления, образующиеся в кристаллах $NaCl$ в $C_2H_5OH + CdCl_2$ в отрицательном цикле [325, 327], также обнаруживают тенденцию к округлению.

Истинная причина этого явления может иметь сложный характер, однако имеются указания на то, что образование круглых ямок травления связано с химическим составом ингибирующих частиц. Например, круглые ямки травления образуются в кристаллах CsI при высокой концентрации примеси в растворе C_2H_5OH , а в C_3H_7OH даже при низкой концентрации примеси. Поскольку эти концентрации в двух растворителях соответствуют комплексам более высокого порядка, например $(CuCl_4)^{2-}$ [721], имеющим малую постоянную неустойчивости, и разница в постоянных неустойчивости комплексов мала, можно полагать, что причиной образования в щелочных галондах круглых ямок травления является сравнительно слабая ингибирующая способность таких комплексов. Данное заключение согласуется и с результатами, полученными по $NaCl$.

В работе [394] сообщалось о появлении круглых ямок травления при использовании смеси водного раствора Fe^{3+} концентрацией $2,5 \cdot 10^{-6}$ с раствором плавиковой кислоты, содержащим $8 \cdot 10^{-5}$ молярных долей ионов Fe^{3+} . Химический состав комплексов в первом и последнем растворах, по-видимому, определяется формулами $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$ соответственно. Это означает, что в смеси вероятно присутствие $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$ или комплекса более низкого порядка. И в данном случае ситуация согласуется с нашим выводом, сделанным выше. Округление ямок травления в LiF и их последующая конечная форма при увеличении концентрации ионов Fe^{3+} [294, 304, 397] могут быть также объяснены с этих позиций. Подобный механизм можно применить и к образованию круглых ямок травления в MgO [718, 710, 706] и Ag [442].

В отношении растворимости кристалла хорошо выполняется следующее правило. Если при некоторых условиях травления имеет место переход от одной морфологии к другой, травитель, в котором данный кристалл растворяется хуже, т. е. с меньшей скоростью, образует круглые ямки травления.

Известны несколько систем, таких как полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ в различных травителях, в которых часто встречаются круглые или округленные ямки травления. Поскольку большинство систем в случае полупроводников лимитируется диффузией, весьма вероятно, что управление процессом растворения также является фактором, определяющим образование круглых ямок травления. Именно в этих системах

обнаружено, что медленные травители образуют круглые ямки травления, тогда как быстрые травители способствуют формированию кристаллографических ямок.

Было высказано предположение [397], что круглая форма ямок получается в том случае, когда растворение определяется диффузией. Так как образование круглых ямок травления наблюдалось при сравнительно низкой скорости травления или при травлении в слабых растворителях (например, для щелочных галоидов и полупроводников), а также при высокой скорости растворения (например, MgO), по-видимому, диффузионный механизм контроля не является универсальным при образовании круглых ямок. Например, в случае MgO , растворение при низкой и высокой концентрациях кислоты определяется скоростями реакций; тем не менее наблюдаются круглые ямки травления.

9.4.5. Связь между кривыми $J - \rho$ и геометрией ямок травления

Рассмотрим последовательность изменения морфологии ямки от ориентации $\langle 100 \rangle$ к $\langle 110 \rangle$ и далее к ориентации $\langle 100 \rangle$ на грани (100) кристаллов $NaCl$ [327] и CsI [720, 725] при увеличении концентрации примеси в растворителе.

1. *Очень низкая концентрация примеси и высокая растворимость.* Когда скорость скольжения перегибов по ступени больше скорости их зарождения, образуются ямки типа $\{0kl\}$. Этот случай соответствует кривой Кабреры $J - \rho$ типа I при $v_s > c$. Здесь J — поток ступеней, ρ — плотность ступеней, v_s — скорость движения отдельной ступени от места выхода дислокации, а c — скорость кинематической волны, исходящей с места выхода дислокации (т. е. скорость зарождения перегиба).

2. *Высокая концентрация примеси.* Образуются ямки типа $\{hhl\}$. Они возникают в том случае, когда вследствие ингибирующего действия комплексов движение перегибов по ступени меньше скорости их зарождения. Тот факт, что скорость зарождения перегибов в местах выхода дислокаций больше скорости их движения, означает образование пучков ступеней, в результате чего развиваются плоскости с максимальным числом перегибов. Ситуация соответствует кривой Кабреры типа II, для которой справедливо соотношение $v_s < c$.

3. *Очень высокая концентрация примеси.* Образуются округленные ямки типа $\{0kl\}$. Такие ямки возникают в том случае, когда скорость движения перегибов по ступеням приближается к скорости их зарождения. Этот случай соответствует кривой типа III, когда $v_s = c$ (см. разд. 4.2.2).

9.5. Влияние на морфологию ямки травления оптически активных веществ

Выше было отмечено, что симметрия ямки травления отражает симметрию грани, на которой она получена. Однако при травлении поверхностей $\{100\}$ кристаллов NaCl и KCl в водных растворах молочной кислоты образуются квадратные ямки травления, стороны которых не параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$, чего следовало бы ожидать для точечной группы $m\bar{3}m$, и развернуты несимметрично относительно оси симметрии четвертого порядка [361, 360]. Было сделано заключение, что эта асимметрия связана с присутствием в растворе оптически активного вещества. Позже такое явление наблюдалось в кристаллах более низкой симметрии и было объяснено оптической активностью растворителя [693, 375, 461, 462, 365, 102].

При травлении сколотых поверхностей $\{10\bar{1}1\}$ кальцита и доломита в оптически неактивном реагенте ямки травления обнаруживают симметрию данной плоскости. Однако в оптически активных реагентах ямки имеют асимметричную форму (рис. 9.32). Это связано с тем обстоятельством, что асимметричная молекула такого реагента по-разному адсорбируется на стехиометрически различных (enantiomorphic) поверхностях (рис. 9.33). Так как разная адсорбция означает разную теплоту адсорбции, скорость растворения для зеркально-эквивалентных поверхностей также различна [см. уравнение (4.129)].

Из рис. 9.33 следует, что молекулы d и l лучше согласуются с сетками плоскостей D и L , а не L и D . Эксперименты показали [375, 365], что ямки травления, обусловленные d -кислотой, являются зеркальными отражениями ямок, полученных при использовании l -кислоты. В d - l -кислоте асимметрия исчезает и симметрия поверхности опять отражается ямками травления. Этот эффект можно представить с помощью следующих выражений:

$$d+D, L \rightarrow dD+dL; \quad l+D, L \rightarrow lD+lL, \quad (9.11)$$

которые означают, что адсорбция оптически активных молекул на зеркальных поверхностях различна и ямки травления, образованные в результате воздействия d -кислотой, дают зеркальное изображение ямок, полученных при использовании l -кислоты.

Аналогичные наблюдения описаны и для доломита. Однако, поскольку последний имеет более низкую симметрию, чем кальцит, оптически активные реагенты не только вызывают различно ориентированные ямки травления, но и приводят к разной форме ямок на стехиометрически различных плоскостях D и L (рис. 9.34).

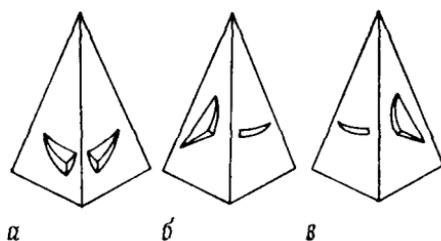


Рис. 9.32. Геометрия ямок травления, полученных на противоположных поверхностях $\{10\bar{1}\}$ кальцита в лимонной кислоте (а), а также в d (б)- и l (в)-глюконодельталактоне [129].

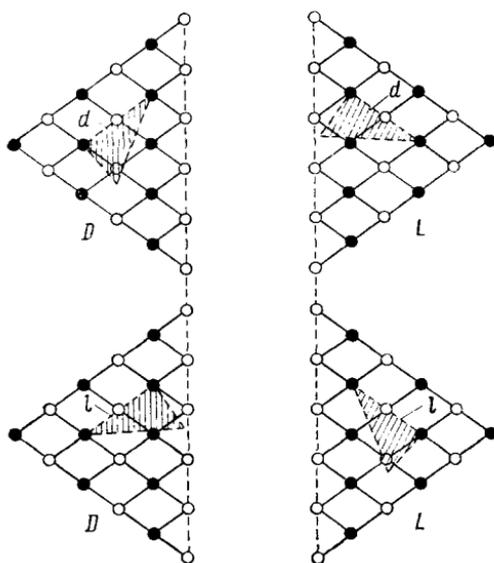


Рис. 9.33. Адсорбция d - и l -молекул оптически активного реагента на D - и L -плоскостях кальцита [463].

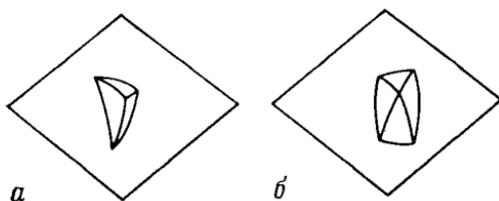


Рис. 9.34. Схематическое представление ямок травления, полученных на гранях $(10\bar{1}1)$ (а) и $(\bar{1}01\bar{1})$ (б) доломита в l -яблочной кислоте [129].

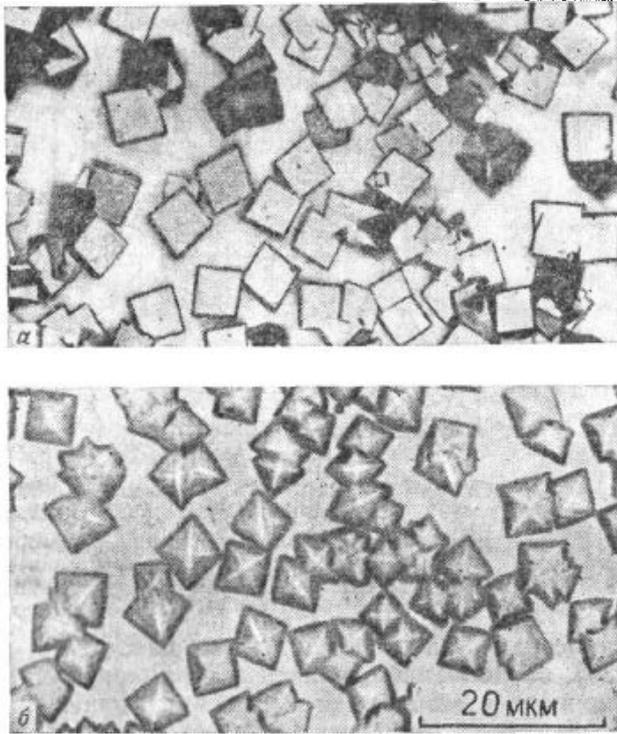


Рис. 9.35. Ямки травления неправильной симметрии, полученные на грани (0001) корунда в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HF}$ в результате роста кристаллов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, имеющих ромбическую симметрию [736].

9.6. Влияние на морфологию ямки травления некоторых других факторов

В случае сильной адгезии продукта реакции к поверхности кристалла происходит в конце концов его кристаллизация, и форма ямок травления определяется формой кристаллитов (*топоэпитаксия*). Это явление описано для кристаллов Al_2O_3 [531, 187, 736]. На рис. 9.35 показано изменение формы ямки травления за счет топоэпитаксиальных реакций на поверхности (0001) кристалла Al_2O_3 .

Для образования ямок травления по описанному выше процессу необходимо, чтобы реагент непрерывно диффундировал к месту растворения. Возможным способом обеспечения такой диффузии является образование пористых кристаллитов. Если же кристаллиты плотные, травление в месте выхода дислокации может даже прекратиться.

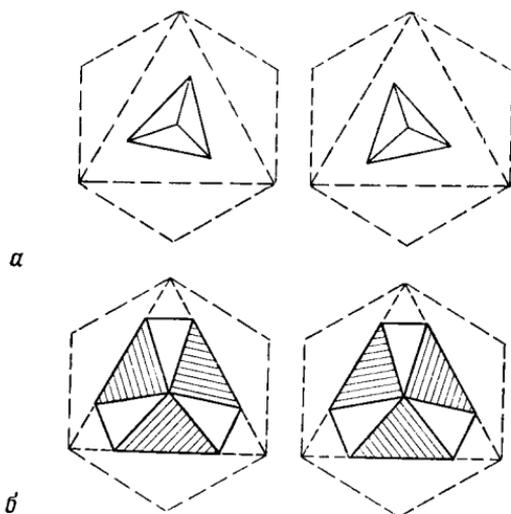


Рис. 9.36. Схематическое представление ямок травления, полученных на базовой плоскости право- и левостороннего кварца путем травления в HF а) при наличии электрического поля и б) в его отсутствие [129].

Другая особенность травления, которая, как указано в статье [129], впервые наблюдалась автором работы [655], связана с влиянием электрического поля на ориентацию ямки травления. В работе [655] изучалось травление базовой плоскости право- и левостороннего кварца в плавиковой кислоте в электрических полях 3—10 кВ и более на 1 мм толщины. При слабых полях треугольные ямки травления ограничены линиями, параллельными электрическим осям (второго порядка), наклоненными относительно друг друга на 120° , однако по мере увеличения напряженности поля обнаружилось отклонение от таких положений до 10° (рис. 9.36).

Эксперименты, описанные в работе [464], подтверждают приведенные выше результаты. Авторы предположили, что здесь имеется связь с пьезоэлектрическими эффектами в кварце.

9.7. Устойчивость комплексов и образование ямок травления

Экспериментальные наблюдения показывают [695, 688, 294, 722], что добавление к растворителю примеси обычно уменьшает скорость растворения поверхности кристаллов. В то же время с ростом концентрации примеси скорость тангенциального роста ямок либо уменьшается, как в LiF [294, 688], либо уве-

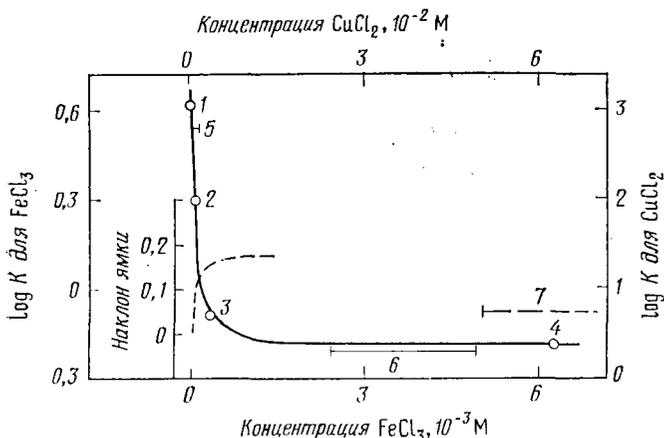
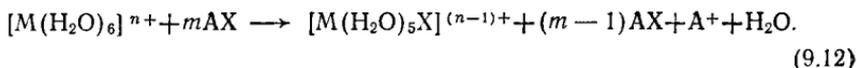


Рис. 9.37. График, показывающий соотношение между постоянной неустойчивости K для комплексов Fe(III) и Cu(II) и концентрацией $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде: 1) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; 2) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$; 3) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$; 4) $[\text{FeCl}_4]^-$; 5) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 6) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ и 7) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Зависимость среднего наклона ямки от концентрации ионов Fe^{3+} при травлении грани (100) LiF [398] показана штриховой линией [705].

личивается и уменьшается, как в NaCl [695, 49, 722], тогда как скорость углубления ямок вдоль линий дислокаций остается постоянной [294, 688] или изменяется подобно скорости тангенциального роста ямок [722]. Эти наблюдения говорят о том, что примесь изменяет скорость зарождения мономолекулярных ямок вдоль линий дислокаций и скорость движения ступеней растворения от места выхода дислокаций, в результате чего изменяется и морфология ямки.

Известно [294, 695, 478, 848, 821, 330, 720, 725], что примеси, которые ведут себя как ингибиторы, как правило, имеют среднюю или низкую растворимость. Такие примеси могут замедлять движение ступеней растворения из-за плохой растворимости [137]. Известно также (см. разд. 6.6), что неорганические соли в растворах существуют в форме комплексов, химический состав которых зависит от концентрации соли в растворе, а также от концентрации другого вещества, имеющего анион, одинаковый с солью примеси. Постоянные неустойчивости рядов комплексов соли, как правило, регулярно уменьшаются, т. е. каждый последующий комплекс является более стабильным (см. разд. 6.7). Следовательно, повышенная скорость зарождения вдоль линии дислокации (благодаря локализованной здесь энергии) и тангенциальный рост ямок могут зависеть от образования последовательных комплексов в результате нали-

чия общих или обладающих подобными химическими свойствами ионов. Обозначив примесь как MX_n , а щелочной галоид как AX , можно представить образование последовательных комплексов на поверхности кристалла в виде следующей реакции [сравните с уравнением (9.10)]:



Предположив, что потенциал адсорбции на месте выхода дислокации (D), на двойном перегибе (DK), на одиночном перегибе (K), на ступени (L) и на поверхности (T) изменяется в последовательности $D > DK > K > L > T$, можно обнаружить, что быстрее всего реакция замещения идет на местах выхода дислокаций. Следовательно, наибольшее растворение происходит здесь же. Это объясняет изменение не только тангенциального роста ямки, но и ее морфологии.

Кривые постоянных неустойчивости последовательных комплексов $Fe(III)$ и $Cu(II)$ как функции концентрации $FeCl_3$ приведены на рис. 9.37. Здесь же показана штриховой линией зависимость наклона стенки ямки от концентрации примеси, наблюдаемая на поверхности (100) кристаллов LiF . Можно заметить, что, за исключением направления изменения, обе зависимости аналогичны.

Из приведенного здесь обсуждения следует, что причинами избирательного зарождения на местах выхода дислокаций в щелочных галоидах являются повышенная адсорбция химических комплексов и возможность образования последовательных комплексов как результат присоединения анионов из кристаллической решетки. В то же время в случае водонерастворимых кристаллов повышенная адсорбция продукта реакции должна привести к прекращению формирования ямки травления, если на месте выхода дислокации нет регулярного обмена между реагентом и продуктом реакции.

ВЫБОР ДИСЛОКАЦИОННЫХ ТРАВИТЕЛЕЙ И ПОЛИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Теории травления не дают рекомендаций по составу селективных травителей для того или иного кристалла. Травители, о которых сообщают в литературе, выбраны методом проб и ошибок. Изучение состава селективных травителей для водорастворимых и водонерастворимых кристаллов, металлов и полупроводников показывает, что они сильно различаются. Действительно, в некоторых случаях даже для одного и того же материала реагенты, входящие в состав разных травителей, химически различны. Тем не менее полезно изучение обширной литературы по составлению травителей для понимания их травящего воздействия на различные кристаллы. Полученные таким образом знания могут быть в последующем использованы для выработки рекомендаций по выбору дислокационных травителей для любого нового кристалла. Этот вопрос и является предметом рассмотрения настоящей главы.

10.1. Диэлектрики и изоляторы

10.1.1. Водорастворимые кристаллы [705, 721]

Типичные растворители, образующие ямки травления на поверхности различных кристаллов, как хорошо, так и плохо растворимых в воде, перечислены в табл. 10.1. Представлены также рентгеновские данные по параметрам решетки, растворимость в воде, модули сдвига и поверхностная энергия кристаллов. Из этой таблицы можно сделать следующие выводы:

1. *Структура кристалла.* Наиболее легко ямки травления образуются водой в кристаллах, отличных от щелочных галоидов. Сравним для примера свойства травления буры, сахарозы, квасцов и фосфатов дигидродородородов со свойствами травления щелочных галоидов. Поскольку вектор Бюргера дислокаций в кристаллах, отличных от щелочных галоидов, равен или больше их постоянной решетки (табл. 10.2), энергия ядра и упругая энергия, связанные с дислокациями в этих кристаллах, соответ-

Таблица 10.1. Параметр решетки, растворимость, модуль сдвига, свободная поверхностная энергия и компоненты типичных травителей для некоторых неметаллических кристаллов [705]

Кристалл	Параметр решетки, Å	Растворимость в воде, г·дм ⁻³	Модуль сдвига, 10 ¹¹ дин·см ⁻²	Свободная поверхностная энергия, эрг·см ⁻²	Селективный травитель	
					Плоскость	Травитель
<i>Кубический</i>						
LiF	$a=4,0262$	0,27 ¹⁸	6,35	310	(100) (110), (111)	H ₂ O + Fe ³⁺ HCOOH
NaCl	$a=5,627$	35,86 ²⁰	1,28	130	(100), (110), (111)	CH ₃ OH, HCOOH
KCl	$a=6,293$	34,4 ²⁰	0,63	107	(100)	C ₂ H ₅ OH + Pb ²⁺
KBr	$a=6,586$	65,2 ²⁰	0,51	92	(100)	C ₂ H ₅ OH + CH ₃ COOH
KI	$a=7,52$	144,5 ²⁰	0,37	75	(100)	C ₃ H ₇ OH
RbI	$a=7,325$	169 ²⁵	0,28	—	(100)	Высшие спирты + соли примеси
CsI	$a=4,562$	85,6 ²⁵	0,63	—	(100)	CH ₃ OH или C ₂ H ₅ OH + + Cu ²⁺
NaClO ₃	$a=6,570$	95,9 ²⁰	—	—	(100), (110), (111)	HCOOH, CH ₃ COOH
NaBrO ₃	$a=6,705$	36,4 ²⁰	—	—	(111)	H ₂ O
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	$a=12,130$	11,4 ²⁰	0,85	237	(111)	H ₂ O
Sr(NO ₃) ₂	$a=7,763$	70,4 ²⁰	1,58	—	(100), (110), (111)	HCOOH
KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	$a=12,197$	24,39 ²⁵	0,75	—	(111)	H ₂ O
MgO	$a=4,2117$	0,0086 ³⁰	11,5	1200	(100), (110), (111)	Слабые и концентриро- ванные кислоты
VaF ₂	$a=6,196$	0,161 ²⁰	2,53	280	(111)	Водные растворы кислот
CaF ₂	$a=5,462$	0,0016 ¹⁸	3,39	450	(111)	Водные растворы кислот
				433		
<i>Тетрагональный</i>						
Дигидрофосфат аммония	$a=7,510$ $c=7,530$	36,5 ²⁰	0,86	265	(101)	H ₂ O
Дигидрофосфат калия	$a=7,430$ $c=6,940$	22,6 ²⁰	1,26	385	(101)	50%-ный водный раствор CH ₃ COOH + Rb ⁺
Дигидрофосфат рубидия	$a=7,607$ $c=7,302$	42 ²⁰	1,06	283	(001), (010)	H ₂ O + CH ₃ COOH
NiSO ₄ ·6H ₂ O	$a=6,8$ $c=10,3$	38,4 ²⁰	1,16	—	(010)	CH ₃ COOH

<i>Ромбический</i> $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$a=11,940$ $b=12,030$ $c=6,870$ $a=8,834$	35,5 ²⁰	0,78	153—214	Разные плоскости	H_2O
KClO_4	$b=5,650$ $c=7,240$ $a=7,609$ $b=10,652$ $c=7,762$ $a=11,867$ $b=14,236$	1,67 ²⁰	—	105	(001), (210) Разные плоскости	1 часть конц. H_2SO_4 + +1 часть 0,25 М Na_2SO_4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$c=6,213$ $a=9,24$ $b=10,63$ $c=9,66$ $a=9,48$ $b=10,96$ $c=9,46$ $a=10,163$ $b=13,381$ $c=6,271$	0,53 ²⁰	—	—	(010)	H_2O , HCOOH
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$a=6,320$ $\alpha=47^\circ 14'$ $a=11,734$ $c=8,948$	39,84 ²⁰	1,19	—	(001)	H_2O
$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$a=6,28$ $b=15,5$ $c=6,59$ $\beta=127^\circ 31'$ $a=15,490$ $b=5,049$ $c=20,101$ $\beta=90^\circ 51'$	0,036 ²⁵	—	182	(110)	H_2O , HCOOH , CH_3COOH
$\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$a=6,320$ $\alpha=47^\circ 14'$ $a=11,734$ $c=8,948$	0,1765 ²⁵	—	151	(110)	H_2O , HCOOH , CH_3COOH
$\alpha\text{-Ca}(\text{HCO}_2)_2$	$a=6,28$ $b=15,5$ $c=6,59$ $\beta=127^\circ 31'$ $a=15,490$ $b=5,049$ $c=20,101$ $\beta=90^\circ 51'$	16,6 ²⁰	—	—	(110) Разные плоскости	$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ H_2O , HCOOH
<i>Тригональный</i> NaNO_3	$a=6,320$ $\alpha=47^\circ 14'$ $a=11,734$ $c=8,948$	87,6 ²⁰	1,16	101—153	(100)	CH_3COOH
$\text{C}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (GASH)	$a=6,28$ $b=15,5$ $c=6,59$ $\beta=127^\circ 31'$ $a=15,490$ $b=5,049$ $c=20,101$ $\beta=90^\circ 51'$	67,5 ²⁰	0,92	—	(0001)	H_2O
<i>Моноклинный</i> $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a=6,28$ $b=15,5$ $c=6,59$ $\beta=127^\circ 31'$ $a=15,490$ $b=5,049$ $c=20,101$ $\beta=90^\circ 51'$	0,206 ²⁰	0,86	153	(010)	H_2O
$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$a=6,28$ $b=15,5$ $c=6,59$ $\beta=127^\circ 31'$ $a=15,490$ $b=5,049$ $c=20,101$ $\beta=90^\circ 51'$	155 ²⁰	0,9	—	(001), (100)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + глицерин

Кристалл	Параметр решетки, А	Раствори- мость в воде, (г·дм ⁻³)	Модуль сдви- га, 10 ¹¹ дин·см ⁻²	Свободная поверхност- ная энергия, эрг·см ⁻²	Селективный травитель	
					Плоскость	Травитель
NaB ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	a=11,82 b=10,61 c=12,30 β=106°31'	2,5 ²⁰	—	153—214	(100), (110), (001), (111)	H ₂ O + ацетон
(NH ₂ CH ₂ COOH) ₃ ·H ₂ SO ₄ (TGS)	a=9,417 b=12,643 c=5,735 β=110°23'	27 ²⁰	1,0	—	(010), (100)	H ₂ O
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	a=10,86 b=8,72 c=7,75 β=103°	204 ²⁰	—	260	(100)	H ₂ O + C ₂ H ₅ OH
Триклинный K ₂ Cr ₂ O ₇	a=7,34 b=7,49 c=13,39 α=96°20' β=97°56' γ=90°30'	12,48 ²⁰	—	—	{001}	H ₂ O, спирты
CuSO ₄ ·5H ₂ O	a=6,12 b=10,70 c=5,97 α=82°16' β=107°26' γ=102°40'	25,5 ²⁰	—	214	Разные плоскости	H ₂ O
Гексагональный CdI ₂	a=4,24 c=6,84	84,8 ²⁰	0,55	—	(0001)	H ₂ O
α-LiO ₃	a=5,481 c=5,172	125 ¹⁵	—	—	(0001)	H ₂ O

Таблица 10.2. Величина вектора Бюргерса устойчивых дислокаций в некоторых кристаллографических системах (по данным работы [447], за исключением кубической системы)

Решетка	Вектор Бюргерса	
	Величина	Направление
Простая кубическая	a	$\langle 100 \rangle$
ОЦК	$\sqrt{3}a/2, a$	$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle, \langle 100 \rangle$
ГЦК	$a/\sqrt{2}$	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$
CsCl	$a, \sqrt{2}a$	$\langle 001 \rangle, \langle 110 \rangle$
CaF ₂	a	$\langle 001 \rangle$
Простая тетрагональная	a, c	$\langle 100 \rangle, \langle 001 \rangle$
Гранецентрированная тетрагональная		
$c/a < 2$	$[(a^2/2) + (c^2/2)]^{1/2}, a, c$	$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle, \langle 100 \rangle, \langle 001 \rangle$
$c/a > 2$	$[(a^2/2) + (c^2/2)]^{1/2}, a$	$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle, \langle 100 \rangle$
Ромбоэдрическая:		
$\alpha < 90^\circ$	$a, 2a \sin(\alpha/2), a[1 + 4 \sin^2(\alpha/2)]^{1/2}$	$\langle 100 \rangle, \langle 1\bar{1}0 \rangle, \langle 1\bar{1}1 \rangle$
$\alpha > 90^\circ$	$a, 2a \cos(\alpha/2), 3a[1 - \frac{1}{3} \sin^2(\alpha/2)]^{1/2}$	$\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$
Гексагональная	a, c	$\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle, \langle 0001 \rangle$

ственно более высоки. Следовательно, более легкое образование ямок травления в кристаллах с большими параметрами решетки можно понять, если учесть большие векторы Бюргерса дислокаций в этих кристаллах (см. разд. 4.3.3.2 и 8.4).

2. *Растворимость кристалла.* Корреляции между образованием ямок травления водой и растворимостью кристалла не обнаружено. Вода способствует появлению ямок травления в умеренно растворимых кристаллах, таких как MgO, BaF₂ и CaSO₄·2H₂O, а также в сильнорастворимых кристаллах (бура, квасцы, KDP, K₂Cr₂O₇ и др.). Как и предполагалось, при комнатной температуре время травления для кристаллов с высокой растворимостью составляет несколько секунд, тогда как для слабо растворимых кристаллов оно чрезвычайно велико — порядка многих часов.

Согласно результатам наблюдений, растворители, в которых водорастворимый кристалл растворяется плохо, приводят к образованию слабовыраженных ямок травления [47, 719, 730]. Это связано с существованием критического барьера недосыще-

ния, величина которого уменьшается с ростом растворимости данного кристалла в растворителе (см. разд. 4.3.2.2). Однако обнаружено также, что ямки травления, образованные в кристалле быстрым растворителем, несколько мельче. Это связано с пониженным недосыщением в непосредственной близости от растворяющейся поверхности кристалла вследствие затрудненного обмена недонасыщенного раствора со свежим растворителем, что связано с диффузионным механизмом растворения в быстрых растворителях.

Органические или неорганические кислоты всегда взаимодействуют с кристаллическим веществом. Они увеличивают скорость травления в результате химических реакций (разд. 9.7), а также уменьшают ее за счет своей диэлектрической проницаемости (разд. 6.3). В случае травления в органических кислотах доминирует последний эффект, тогда как в сильных неорганических кислотах преобладает первый.

В результате взаимодействия кислоты с кристаллом образуется продукт реакции, растворимость которого может быть больше или меньше растворимости кристалла. Глубокие ямки травления формируются только в том случае, когда растворимость продукта реакции больше, чем у кристалла. Ямки травления могут образовываться и тогда, когда продукт реакции растворим хуже, но в этом случае он начинает кристаллизоваться на поверхности кристалла. Местами кристаллизации обычно являются царапины, субграницы и даже одиночные дислокации, где локальная концентрация этого продукта высока. Если продукт реакции практически нерастворим и создает на поверхности плотную пленку, ямки травления не возникают из-за прекращения подачи реагентов к поверхности травления.

Необходимо отметить, что адсорбция растворителя или продуктов реакции зависит от ориентации поверхности кристалла. Следовательно, подавление образования ямок травления на разных кристаллографических поверхностях также различно.

3. Ориентация поверхности и влияние добавления примеси. Влияние ориентации поверхности на образование ямок травления заметно слабее в растворителях, в которых растворимость кристалла выше [47, 730]. Это связано с одинаковыми значениями свободной краевой энергии для различных плоскостей в быстрых растворителях (разд. 4.3.3.2).

Влияние добавочной примеси состоит в увеличении v_n , одновременном увеличении v_n и v_t или в уменьшении v_t (см. разд. 9.7). Увеличение в первом случае есть результат избирательной адсорбции примеси вдоль линии дислокации, тогда как уменьшение вызвано сравнительно более высокой адсорбцией примеси на ступенях растворения ямок травления. Ингибирующее действие примеси связано с постоянной устойчивости ком-

Таблица 10.3. Поведение некоторых катионов при селективном травлении [721]

Катион	Кристаллографический радиус r_c , нм	Качество селективного травления			
		LiF	NaCl	RbI	CsI
NH_4^+	0,148	*	Хорошее	—	—
Li^+	0,060	—	*	—	—
Na^+	0,095	*	—	—	—
Rb^+	0,148	—	—	—	—
Cs^+	0,169	*	—	—	—
Hg^+	0,0965	*	*	—	—
Ca^{2+}	0,099	Плохое	Хорошее	Плохое	—
Ba^{2+}	0,135	Плохое	Слабое	Плохое	—
Pb^{2+}	0,121	*	Хорошее	Слабое	*
Cd^{2+}	0,097	*	Хорошее	Слабое	Плохое
Mg^{2+}	0,065	Слабое	—	—	—
Mn^{2+}	0,080	Хорошее	Хорошее	—	—
Cu^{2+}	0,096	Хорошее	Хорошее	Слабое	Хорошее
Co^{2+}	0,072	*	—	—	*
Ni^{2+}	0,069	Плохое	—	—	*
Hg^{2+}	0,110	*	Хорошее	Слабое	—
Sn^{2+}	0,071	—	Хорошее	Слабое	*
Zn^{2+}	0,074	*	—	Плохое	—
Al^{3+}	0,050	Очень хорошее	—	Слабое	—
Fe^{3+}	0,067	Очень хорошее	Хорошее	Слабое	*
Bi^{3+}	0,120	*	Хорошее	Хорошее	—

* Селективного травления не происходит.

плекса, первоначально присутствующего в растворе, и формированием более устойчивых комплексов в результате реакции между первоначально присутствующим комплексом и анионами кристалла (см. разд. 9.7).

4. *Ингибирующие комплексы для щелочных галоидов.* Авторы работы [294] предположили, что для выявления дислокационных ямок травления в LiF катион добавочной примеси должен иметь кристаллографический радиус в пределах 25% радиуса Li^+ и заряд, предпочтительный для образования устойчивого комплекса с ионами фтора на местах перегибов. В более поздних исследованиях (табл. 10.3) установлено, что требования к заряду и размеру, сформулированные в работе [294], не удовлетворяются (табл. 10.4). Тем не менее комплексобразующим свойствам катионов примеси ряд исследователей придает особое значение [695, 478, 848, 830, 829, 312, 330, 720, 725]. Анализ постоянных неустойчивости галоидов катионов примесей, используемых для образования ямок травления, показывает, что это действительно так. Четкие ямки травления образуют-

Таблица 10.4. Процентное отклонение кристаллографических радиусов катиона кристалла $r_{к^+}$ и примеси $r_{прим^+}$ при образовании ямок травления на сколах некоторых щелочных галоидов [721]

Кристалл	$r_{к^+} > r_{прим^+}$		$r_{к^+} < r_{прим^+}$	
	Катион примеси	Отклонение, %	Катион примеси	Отклонение, %
LiF	Al ³⁺	16	Cu ²⁺	36
NaCl	Fe ³⁺	30	NH ₄ ⁺	56
RbI	Al ³⁺	66	—	—
CsI	Cu ²⁺	43	—	—

ся только такими катионами, галоиды которых имеют бóльшую постоянную неустойчивости, чем щелочной галоид, подвергающийся травлению.

10.1.2. Водонерастворимые кристаллы [705]

Несмотря на то что в большинстве случаев вода приводит к образованию ямок травления, часто бывает желательно получить ямки травления за приемлемое время на местах выхода дислокаций на поверхность умеренно растворимого кристалла, для чего добавляют реагент, который растворяет кристалл с большей скоростью. Это возможно только в том случае, если добавленный реагент взаимодействует с данным кристаллом (см. п. 2 в предыдущем разделе). Оказывается, водные растворы минеральных кислот и щелочей, а также расплавы щелочей и солей обычно приводят к образованию дислокационных ямок травления, однако в некоторых случаях, особенно при использовании твердых кристаллов, желательно подбирать условия травления (состав травителя, температуру и время травления). Низкие концентрации и низкие температуры, как правило, благоприятны для выявления дислокаций в таких кристаллах с помощью минеральных кислот [587, 522, 728, 729, 803]. Однако при высокой концентрации и повышенной температуре H_3PO_4 и H_2SO_4 часто проявляют полирующее действие вследствие сильной адсорбции молекул кислоты и продуктов реакции на поверхности.

На рис. 10.1 показана типичная температурная зависимость скорости полирования грани (111) монокристаллов гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) в фосфорной кислоте. Ямки травления наблюдались в некотором интервале температур на ниспадающем участке кривой, а при более высоких температурах, при которых скорость уменьшается, происходит полирование.

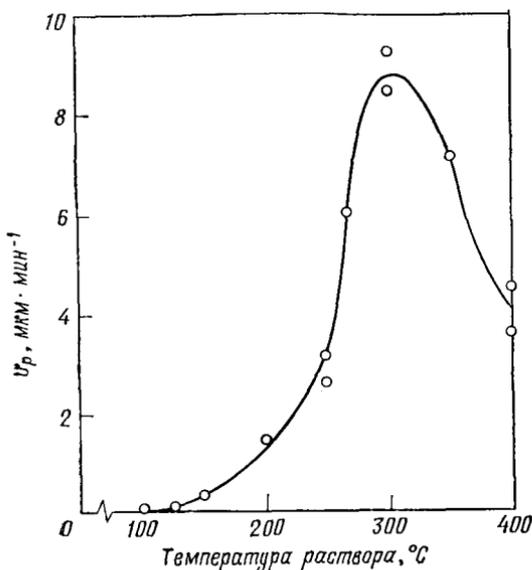


Рис. 10.1. Зависимость скорости полирования грани (111) ГГГ в H_3PO_4 от температуры травления [803].

10.1.3. Рекомендации по выбору состава травителя для диэлектриков и изоляторов

На основании изложенного можно заключить, что при выборе состава травителя для неметаллических кристаллов следует учитывать следующие факторы: 1) растворимость кристалла в растворителе, 2) растворимость продуктов реакции в травящей среде, 3) адсорбцию травящего раствора на поверхности кристалла, 4) вектор Бюргера дислокаций и 5) постоянную неустойчивости ингибирующего комплекса. Факторы 1 и 3 относятся как к растворимым, так и нерастворимым кристаллам, тогда как фактор 2 касается случая, когда растворитель реагирует с данным кристаллом, образуя некоторый продукт реакции. Факторы 4 и 5 следует учитывать в основном в случае щелочных галонидов, которые имеют малый вектор Бюргера. При выборе дислокационного травителя для диэлектриков и изоляторов следует руководствоваться изложенными ниже правилами:

1. Растворители, в которых кристалл растворим лучше, являются хорошими дислокационными травителями — *правило растворимости 1*. Время травления для хорошо растворимых кристаллов в быстром растворителе, таком как вода, обычно очень небольшое. Для того чтобы его увеличить, следует добавить

малое количество органического растворителя с низкой диэлектрической проницаемостью, совместимого с данным растворителем. Избыточное добавление органического растворителя приводит к полированию кристалла. Для уменьшения продолжительности травления слаборастворимых кристаллов необходимо добавить реагент, который взаимодействует с данным кристаллом. При добавлении сильных неорганических кислот следует иметь в виду, что сильноконцентрированные кислоты не обладают высокой реакционной способностью вследствие повышенной вязкости и низкой степени диссоциации.

В случае сильнорастворимых кристаллов можно также выбрать органическую основу с малой диэлектрической проницаемостью (например, ацетон, спирты и т. д.). Однако, как указано выше, в более высоких гомологах этих растворителей происходит слабый процесс образования ямок. При этом добавление кислоты, как и в случае водонерастворимых кристаллов, способствует появлению хорошо наблюдаемых ямок травления [719].

2. Если ямки травления должны быть получены на плоскостях с высокими индексами, желательно выбрать растворитель, в котором процесс растворения идет быстро — *правило растворимости 2*. Некоторые растворители, такие как H_2O , $HCOOH$ и CH_3OH , можно считать универсальными травителями, нечувствительными к ориентации поверхности многих растворимых кристаллов.

3. Если между данным кристаллом и добавленным реагентом имеет место реакция, следует учитывать растворимость продукта этой реакции. Травление возможно, если продукт реакции переходит в раствор вследствие его растворимости в данном травителе.

4. В случае щелочных галоидов, когда образование ямок травления затруднено вследствие малого вектора Бюргерса, к растворителю, выбранному в соответствии с приведенными выше правилами 1 и 2, следует добавлять небольшое количество соли примеси. Постоянная неустойчивости галоида катиона этой добавляемой к данному растворителю примеси должна быть больше постоянной неустойчивости щелочного галоида, подлежащего травлению (см. п. 4 в предыдущем разделе).

Постоянная растворимости и растворимость соли тесно связаны с постоянной неустойчивости. Следовательно, выбор примеси, которая может быть использована при составлении травителя, можно провести простым сравнением растворимостей галоида примесного катиона и галоида щелочи. Для кристаллов с растворимостью менее ~ 50 г на 100 мл H_2O при комнатной температуре примесь должна быть растворима лучше, чем щелочной галоид, тогда как для кристаллов с растворимостью больше этой величины примесь должна быть растворима в меньшей

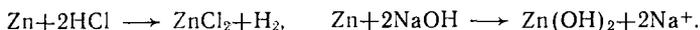
степени. Следует заметить, что, несмотря на то что растворимость галоидов щелочных металлов существенно изменяется, их постоянные неустойчивости имеют близкие величины. Следовательно, галоиды щелочных металлов в качестве примесей являются исключением из сделанного обобщения. Выбор в качестве добавляемой примеси того же самого галоида не является необходимостью (например, CdCl_2 в случае NaCl). Можно брать другие соли того же самого добавляемого катиона (например, CdO , CdSO_4 и т. д.), однако концентрация, необходимая для получения хорошо наблюдаемых ямок травления, вероятно, будет другой вследствие разницы в их постоянных устойчивости.

10.2. Кристаллы металлов и полупроводников

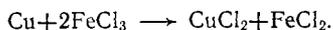
10.2.1. Металлы

Компоненты типичных травителей для металлов сведены в табл. 10.5. Травление металлов осуществляется в соответствии с одним из следующих механизмов.

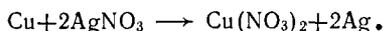
I. Простые реакции. Здесь металл непосредственно преобразуется в продукты реакции. Например, травление Zn в неокисляющих кислотах и щелочах осуществляется согласно реакциям:



II. Окислительно-восстановительные реакции. В данном случае металл окисляется, т. е. становится заряжен более положительно за счет окисляющего реагента, при этом атом или радикал этого реагента восстанавливается, т. е. становится заряжен менее положительно за счет использования электрона, потерянного металлом при окислении (см. разд. 5.7). Окисление металла обусловлено окисляющим реагентом, таким как HNO_3 , Br_2 , I_2 , или катионом переменной валентности (например, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}):



III. Контактное замещение. Замещение катиона соли, имеющего относительно более высокий нормальный потенциал в растворе, металлом приводит к образованию ямок травления:



Любой металл может подвергаться травлению согласно механизмам II и III, а механизм I действует только в случае кристаллов с отрицательными стандартными потенциалами (см. разд. 5.7). Некоторые металлы с положительными потенциалами, по-видимому, также травятся по механизму I. Однако здесь

Таблица 10.5. Компоненты типичных травителей для металлов

Металл	Нормальный потенциал, эВ	Реагент или окислитель	Комплексообразующий реагент	Разбавитель или среда	Примесь	
Mg	-2,37	HNO ₃	—	C ₂ H ₅ OH	—	
Be	-1,85	Cu ₂ SO ₄	}	—	H ₂ O	—
		AuCl		—	—	
		AgNO ₃		—	—	
Al	-1,66	HCl	}	—	H ₂ O, C ₂ H ₅ OH	—
		Cu ²⁺ , Ni ²⁺		—	HCl	—
		Cr ³⁺ , Fe ³⁺		—	—	
V	-1,5	HNO ₃	HF	—	—	
Nb	-1,1	HNO ₃	HF	H ₂ O	Глицерин	
		FeCl ₃	HF+HCl	H ₂ O		
Te	-0,92	HNO ₃	HF	CH ₃ COOH	—	
		CrO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	—	
		H ₂ SO ₄	—	—	—	
Se	-0,78	H ₂ SO ₄	—	—	—	
		HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O	—	
		Br ₂	—	CH ₃ OH	—	
Zn	-0,763	Органические	} кислоты	—	{ H ₂ O Спирты Глицерин	—
		Неорганические		—		—
		NaOH		—		{ H ₂ O
		KOH		—	{ CH ₃ OH	—
		NH ₄ OH		—	{ C ₂ H ₅ OH	—
		Cr ³⁺ , Fe ³⁺		—	H ₂ O, спирты	—
Fe	-0,440	Br ₂	—	CH ₃ OH, глицерин	—	
		HNO ₃	—	Спирт	—	
		Fe ³⁺	—	CH ₃ OH	—	
		Fe ³⁺	—	H ₂ O+C ₂ H ₅ OH	CuCl ₂ ·2H ₂ O	
Cd	-0,403	Hg ²⁺	—	H ₂ O+C ₂ H ₅ OH	—	
		HCl	—	C ₂ H ₅ OH	Олеиновая кислота	
Co	-0,277	CrO ₃	—	H ₂ O+CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	
Ni	-0,250	I ₂	—	CH ₃ OH	—	
		HNO ₃	HCl	H ₂ O	—	
Mo	-0,20	I ₂	—	CH ₃ OH	—	
Pb	-0,126	H ₂ O ₂	—	H ₂ O	—	
Cu	-0,337	CH ₃ COOH	—	H ₂ O	—	
		H ₂ O ₂	—	CH ₃ COOH	—	
		HNO ₃	—	H ₂ O, C ₂ H ₅ OH	—	
		Br ₂ , I ₂	—	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	HCl	
		FeCl ₃ ·6H ₂ O	—	C ₂ H ₅ OH, C ₄ H ₉ OH		
		AgNO ₃	—	H ₂ O	—	
Ag	0,799	H ₂ O ₂	NH ₄ OH	H ₂ O	—	
Bi	0,215	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	—	{ H ₂ O, H ₂ SO ₄ Органические кислоты	—	
		—	—	{ Спирты	—	
		I ₂ , Br ₂	—	Спирты	—	
—	—	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	—	H ₂ O	—	

Продолжение табл. 10.5

Металл	Нормальный потенциал, эВ	Реагент или окислитель	Комплексообразующий реагент	Разбавитель или среда	Примесь
Sb	0,212	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	—
		HNO ₃	HF	H ₂ O ₂ , HAc	Br ₂
		FeCl ₃	HCl	H ₂ O	—
W	?	FeCl ₃	—	CH ₃ OH	—
		H ₂ O ₂	—	H ₂ O	—
		HNO ₃ , NaOH, KOH	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	—
Ta	?	CuSO ₄	K ₃ Fe(CN) ₆	H ₂ O	—
		HNO ₃	NH ₄ OH	H ₂ O	—
		H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	H ₂ SO ₄

травление происходит за счет кислорода, растворенного в разбавителе или реагенте. Как и следовало ожидать, процесс травления в таких случаях идет очень медленно [661].

Обычно на поверхности металлов образуются ямки травления в том случае, когда концентрация комплексообразующего вещества в трехкомпонентном травящем растворе или разбавителя в двухкомпонентном растворе высокая. При низкой концентрации комплексообразующего вещества или разбавителя идет процесс полирования.

10.2.2. Полупроводники

Компоненты типичных дислокационных травителей для полупроводников приведены в табл. 10.6. Как можно заметить, механизм травления аналогичен механизму, действующему при травлении металлов. Травление Ge, Si, Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, халькогенидов ртути и многих соединений A¹¹¹B^V происходит за счет механизма окисления — восстановления. Соединения A¹¹¹B^V, отличные от халькогенидов ртути, и некоторые соединения A¹¹¹B^V, состоящие из элементов с отрицательными нормальными потенциалами, травятся как в результате простых реакций, так и по окислительно-восстановительному механизму. Однако травители, действующие за счет реакций контактного замещения, не используются на практике из-за быстрого осаждения металла на поверхности полупроводника. Такой осажденный металл имеет сильную адгезию к поверхности полупроводника за счет нескольких свободных связей последнего и удалить его нелегко.

Характеристики травления полупроводников, растворяющихся по механизму восстановления, можно проиллюстрировать примером травления Si в системе HNO₃—HF—H₂O [744] (рис. 10.2). Данная диаграмма построена по аналогии с диаг-

Таблица 10.6. Компоненты типичных травителей для полупроводников

Полупроводник	Окислитель или реагент	Комплексообразующий реагент	Разбавитель или среда	Примесь
Ge	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	—
	H ₂ O ₂	HCl, CH ₃ COOH	H ₂ O	—
	H ₂ O ₂	Щавелевая или винная кислота	H ₂ O	—
	K ₃ [Fe(CN) ₆]	KOH	H ₂ O	—
	HNO ₃	HF	H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂
	HNO ₃	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	AgNO ₃
	HNO ₃	HF	CH ₃ COOH	I ₂ +KI
	CrO ₃	HF	H ₂ O	—
	I ₂	—	H ₂ O	KI
	Si	HNO ₃	HF	CH ₃ COOH, H ₂ O
CrO ₃		HF	H ₂ O	—
H ₃ PO ₄		—	—	—
Bi ₂ Se ₃	H ₂ O ₂	HCl	—	—
	HNO ₃	HCl	C ₂ H ₅ OH	I ₂ или Br ₂
Bi ₂ Te ₃	HNO ₃	HCl	H ₂ O	—
GaAs	HNO ₃	—	H ₂ O	—
	HNO ₃	HF	H ₂ O	—
	HNO ₃	HCl	H ₂ O	—
	HNO ₃	—	H ₂ O	AgNO ₃
	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	—
	Fe ³⁺	HCl	—	—
	HNO ₃	HCl	H ₂ O, CH ₃ COOH	—
GaP	CrO ₃	HF	H ₂ O	AgNO ₃
	NaOH	—	H ₂ O	—
	Br ₂	—	C ₂ H ₅ OH	—
	HNO ₃	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	—
	HNO ₃	HCl	H ₂ O	—
GaSb	HNO ₃	Винная кислота	H ₂ O	—
	HNO ₃	HCl	H ₂ O	—
	H ₂ O ₂	HCl	H ₂ O	—
	Br ₂	—	CH ₃ OH	—
	HNO ₃	HF	HCl	—
GaSe	HNO ₃	HCl	H ₂ O	—
	HNO ₃	HF	CH ₃ COOH	—
	HCl	—	H ₂ O	—
	HNO ₃	HF	H ₂ O	AgNO ₃ , Cu(NO ₃) ₂
InAs	Fe ³⁺	—	HCl	—
	HNO ₃	HCl	H ₂ O	—
	HCl	—	—	—
InP	Fe ³⁺	—	HCl	—
	HNO ₃	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	—
	HNO ₃	HCl	H ₂ O, CH ₃ COOH	—
InSb	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	n-бутилтио- бутан
	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	—
	Fe ³⁺	—	HCl	—
BeO	HNO ₃	HF-молочная кислота	H ₂ O	—
	NaOH	—	H ₂ O	—
ZnO	HNO ₃	—	CH ₃ COOH, H ₂ O	—
CdS	H ₃ PO ₄	—	—	—
	HCl	—	Пар, C ₂ H ₅ OH	—
	HNO ₃	CH ₃ COOH	H ₂ O	—

Продолжение табл. 10.6

Полупроводник	Окислитель или реагент	Комплексообразующий реагент	Разбавитель или среда	Примесь
CdS	$K_2Cr_2O_7$	H_2SO_4	H_2O	—
	CrO_3	H_2SO_4	H_2O	—
CdSe	HNO_3	HCl	—	—
	I_2	—	C_2H_5OH	—
CdTe	H_2O_2	HF	H_2O	—
HgSe	HNO_3	HCl	H_2O	—
HgTe	HNO_3	HCl	H_2O	—
	HNO_3	HCl	—	—
PbS	HCl	Триомочевина	H_2O	—
	HCl, H_2SO_4	KX , NH_4X ($X=Cl, Br, I$)	H_2O	—
PbSe	NaOH	$Na_2S_2O_8$	H_2O	—
PbTe	NaOH	$Na_2S_2O_8$	H_2O	—
	NaOH	N_2IO_3 , I_2	H_2O	—
ZnS	$K_2Cr_2O_7$	H_2SO_4	H_2O	—
	H_2O_2	—	H_2O	—
ZnSe	Br_2	—	CH_3OH	—
	HCl	—	H_2O	—
ZnTe	H_2O_2	HF	H_2O	—
	HNO_3	HF	H_2O	—

раммой на рис. 7.17 (линии постоянной скорости как функция состава травителя) и иллюстрирует четко определенные области А—F с идентичными характеристиками травления и геометрией.

В области А скорость очень велика и управлять травлением трудно. Область В, охватывающая большой диапазон состава, значительно облегчает обращение с травителем и выбор характера травления. В области С происходит неселективное травление и получаются характерные поверхности с мягким рельефом. Области D и E соответствуют составам травителя, для которых направление линий изменяется на тройной диаграмме (см. рис. 7.17) и которые обнаруживают максимум на кривой зависимости скорости травления от отношения концентраций окисляющего реагента к комплексообразующему реагенту (см. рис. 5.4). Образцы, подвергнутые травлению в областях D и E, сохраняют прямоугольную геометрию, однако качество поверхности в этих областях различно. В области D происходит селективное травление, а в области E образуются гладкие поверхности. Область F соответствует скоростям травления, слишком низким для практического использования, однако здесь наблюдается селективное травление.

Итак, увеличение концентрации разбавителя снижает скорость травления, но, как правило, не изменяет характеристик

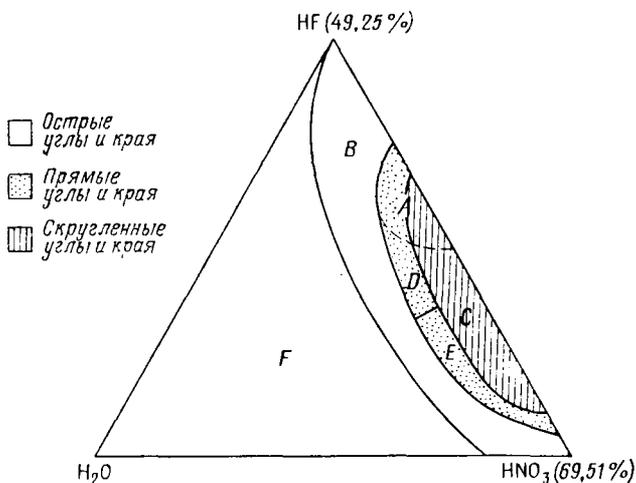


Рис. 10.2. Характеристические области травления грани (111) Si в системе $\text{HNO}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$ при 25 °С [744].

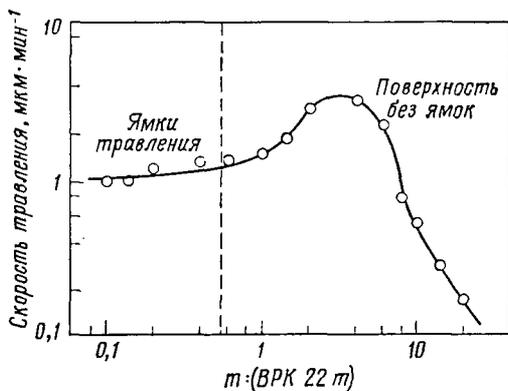


Рис. 10.3. Зависимость скорости полирования грани (001) InP от состава m неперемешиваемого раствора $2\text{HBr—}2\text{H}_3\text{PO}_4\text{—}m \text{ 1N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 20 °С [3].

травления. Селективное травление реализуется при сравнительно низких концентрациях окисляющего реактива, тогда как полирование происходит при низких концентрациях комплексообразующего реагента. Другие системы растворов также проявляют аналогичные характеристики травления, как показано на рис. 10.3 [3] и 8.20 [891].

10.2.3 Рекомендации по выбору дислокационных травителей для металлов и полупроводников

В свете изложенного можно сформулировать следующие рекомендации по выбору состава травителя для кристаллов металлов и полупроводников.

1. Травление металлов и полупроводников предполагает образование продуктов реакции. Как и в случае нерастворимых неметаллических кристаллов, растворение пассивируется, если продукт нерастворим или если скорость его удаления в травитель меньше, чем начальная скорость образования. Пассивирование предотвращается добавлением комплексообразующего реактива к травителю или изменением его pH , так что данный продукт реакции становится раствором в травителе [661].

2. Изменения pH очень эффективны при травлении металла, имеющего отрицательный потенциал. Растворение металла идет за счет простых реакций в водных или спиртовых растворах кислот или щелочей. В случае растворов кислот предполагалась низкая величина pH , а в щелочной среде — высокая [664, 665].

В случае соединений $A^{IV}B^V$ и $A^{III}B^V$, состоящих из элементов, имеющих отрицательные потенциалы, в качестве эффективных комплексообразующих реактивов, используемых при травлении в $NaOH$ и HCl , описаны $Na_2S_2O_8$, I_2 и $NaIO_3$, а также соответственно галоиды NH_4^+ и K^+ и тиомочевина.

3. Когда травление осуществляется в результате окислительно-восстановительного процесса, эффективными оказываются такие комплексообразующие реагенты, как HF , HCl , HBr , H_2SO_4 и органические жирные кислоты (щавелевая, лимонная, винная).

4. В полупроводниковых кристаллах соединений $A^{IV}B^V$ и $A^{III}B^V$ поверхности, состоящие из атомов II или III групп, ведут себя иначе, нежели те, которые включают атомы VI или V групп (см. разд. 7.5.2 и 7.5.5). Для уменьшения этой анизотропии можно использовать небольшие количества адсорбирующих примесей, таких как нитраты меди и серебра, а также алифатические кислоты или амины.

В случае металлов известно, что поверхностно-активные вещества, такие как тиомочевина и ее производные, образуют глубокие дислокационные ямки травления как результат адсорбции поверхностно-активных веществ на ступенях растворения ямок.

Состав дислокационных травителей для кристаллов разного типа приведен в таблицах приложения. Здесь перечислены травители, имеющие простой состав, а также травители, о которых сообщено сравнительно недавно. Сложные составы травителей описаны ранее [676, 416, 24, 271, 686, 669, 450].

10.3. Полирование поверхности

Образование ямок травления происходит, когда недосыщение, имеющееся в непосредственной близости от дислокаций, больше критической величины (разд. 4.3.2). При недосыщениях, меньших критической величины, имеет место полирование поверхности кристалла. Следовательно, растворители или смеси растворителей, в которых растворимость водорастворимого кристалла низка, обычно действуют как полирующие растворы (см. разд. 10.1.1, п. 1). В случае щелочных галоидов добавление ингибирующей неорганической соли к полирующему раствору приводит к уменьшению скорости растворения поверхности и к образованию селективных ямок травления (см. разд. 9.4). В то же время добавление небольшого количества сравнительно слабых ингибиторов способствует получению гладких полированных поверхностей, как в случае грани (100) CsI, когда к этанолу добавлен FeCl_3 [848, 720, 725].

Полировать твердые кристаллы диэлектриков и изоляторов довольно сложно. Концентрированные вязкие минеральные кислоты, такие как H_3PO_4 и H_2SO_4 , при повышенной температуре обеспечивают полирующее воздействие (см. разд. 10.1.2).

В кристаллах металлов и полупроводников полирование наблюдается, как упомянуто в разд. 10.2, при низкой концентрации комплексообразующего реагента в трехкомпонентном растворе или разбавителя в двухкомпонентном травящем растворе. Причина этого, вероятно, та же, что и для случая диэлектриков и изоляторов.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Для кристаллов с высокой растворимостью в воде органический растворитель с высокой молекулярной массой можно с успехом использовать для полирующего раствора. Для водонерастворимых кристаллов можно использовать раствор, состоящий из вязких концентрированных реактивов, которые адсорбируются на поверхности.

2. Для металлов и полупроводников, которые растворяются за счет простых химических реакций, концентрированный раствор реагента может действовать как полирующий реагент.

3. Для металлов и полупроводников, которые растворяются по окислительно-восстановительному механизму, раствор, имеющий низкую концентрацию комплексообразующего реагента или разбавителя, можно применять для целей полирования.

Химические полирующие растворы для кристаллов различного типа перечислены в табл. А6 приложения.

Для полирования металлических и полупроводниковых поверхностей широко используется электролитическое полирова-

ние. Подробные обзоры по данному методу, а также рекомендации по его применению содержатся в ряде работ [225, 408, 813, 492, 842].

10.4. Надежность травителей

Ямки травления на поверхности кристалла могут быть образованы преципитатами или примесными кластерами, кластерами точечных дефектов, возникшими при облучении или закалке, следами распада и дислокациями (см. гл. 4). Линии дислокаций не заканчиваются внутри кристалла, тогда как преципитаты, кластеры точечных дефектов и следы распада распределены в кристалле случайным образом. Если картина травления сохраняется при продолжительном травлении или при чередовании процессов полирования и травления, то ямки травления расположены на местах дислокаций. Ямки, обусловленные кластерами и следами распада, при продолжительном травлении или при чередующихся процессах полирования и травления обычно пропадают.

Для кристаллов, которые можно раскалывать вдоль некоторых плоскостей, можно сравнивать картины травления соответствующих половин кристалла. Если ямки травления образованы на местах дислокаций, картины травления на соответствующих гранях должны быть зеркальным отображением друг друга. Если кристалл можно приготовить в форме тонкой пластины, картины травления, образованные дислокациями на обеих ее сторонах, также зеркально отображают друг друга. Небольшие отклонения могут иметь место вследствие наклона и изгиба дислокаций [23, 696, 697, 633].

Ямки травления, образованные двумя разными травителями в одних и тех же точках, указывают на их соответствие дислокациям. Подобное испытание можно провести на соответствующих гранях путем травления двух таких граней в разных травителях или повторным получением ямок травления на одной и той же грани разными травителями.

Обнаружено, что расстояние между двумя ямками травления в малоугловой границе равно расстоянию между соседними дислокациями D , вычисленному на основе рентгеновских измерений по углу разориентации θ в соответствии с соотношением $\theta = b/D$ для дислокационной модели малоугловой границы наклона, откуда следует, что ямки травления соответствуют дислокациям [874]. Поскольку измерения θ затруднительны, можно воспользоваться другой процедурой [22]. Для трех пересекающихся границ наклона (рис. 10.4) действительно следующее соотношение между плотностями дислокаций ρ_i :

$$\sum \rho_i (\cos \Phi_i + \sin \Phi_i) = 0.$$

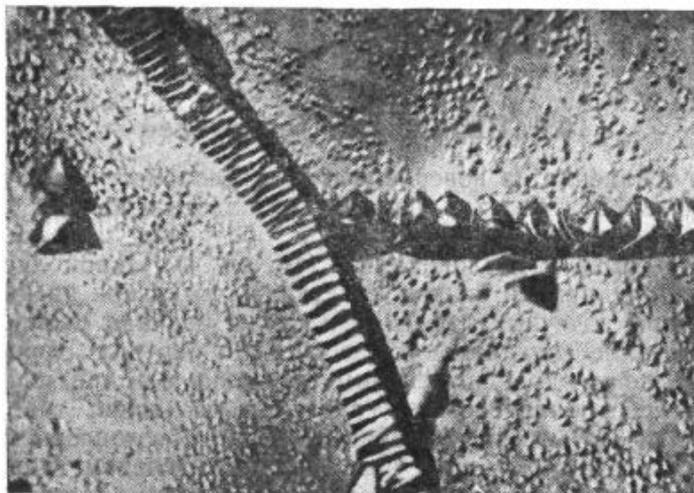


Рис. 10.4. Тройное пересечение границ на грани (111) BaF₂, выявленное в 0,4% HNO₃ [640].

Здесь Φ_i — угол между направлениями границ и направлением некоторой симметричной границы наклона. При малых Φ_i имеем соотношение

$$\rho_1 + \rho_2 = \rho_3.$$

Следовательно, если ямки есть места выхода дислокаций, сумма плотностей в двух ветвях должна быть равна плотности в третьей.

Другой метод доказательства надежности травителя предполагает сравнение вычисленных и наблюдаемых плотностей ямок травления в пластически изогнутых кристаллах [872, 363]. Простой способ введения известного числа дислокаций в кристалл состоит в его изгибе до заданного радиуса R четырехточечным изгибом. Избыточная плотность ρ дислокаций одного знака связана с R соотношением

$$1/\rho = Rb \cos \Phi,$$

где вектор Бюргерса перпендикулярен оси изгиба, а Φ — угол между b и нейтральной плоскостью образца. Обычно наблюдаемая плотность дислокаций в только что деформированных кристаллах больше, чем полученная в соответствии с приведенным выше уравнением, но после небольшого отжига упомянутые плотности хорошо согласуются.

Возникновение на поверхности кристалла картин ямок травления типичной полигонизации, скоплений (рис. 10.5), полос

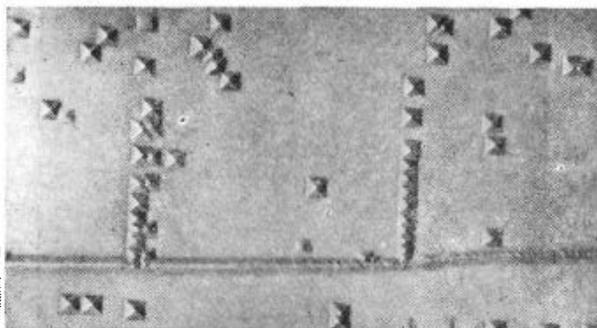


Рис. 10.5. Скопление краевых дислокаций перед субграницей в LiF [291].

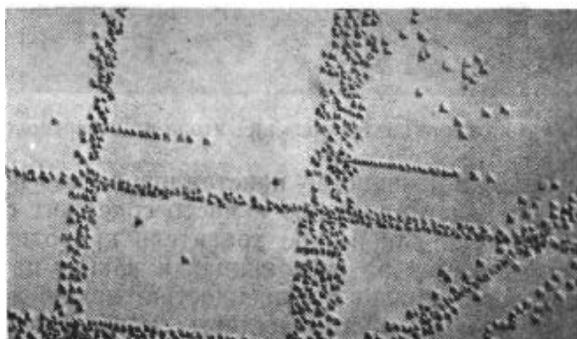


Рис. 10.6. Полосы скольжения и скопления дислокаций на грани (100) LiF [291].

скольжения (рис. 10.6) или розеток, возникших на местах воздействия индентора (рис. 10.7), служит доказательством соответствия между ямками травления и дислокациями. Такие методы, однако, применимы только в случае, когда кристалл пластически деформируется при определенной температуре. Многие кристаллы не деформируются при комнатной температуре, но при повышенных температурах в них происходит пластическая деформация.

Сравнение картин травления с картинами декорирования и рентгеновскими топограммами также дает доказательства взаимно-однозначного соответствия между ямками травления и дислокациями.

Старение дислокаций, обусловленное миграцией к ним примесей во время роста или при отжиге, приводит иногда к плохому выявлению ямок травления. Поэтому, для того чтобы установить, выявляет ли травитель как ростовые, так и введенные дислокации, необходимо использовать сочетание описанных

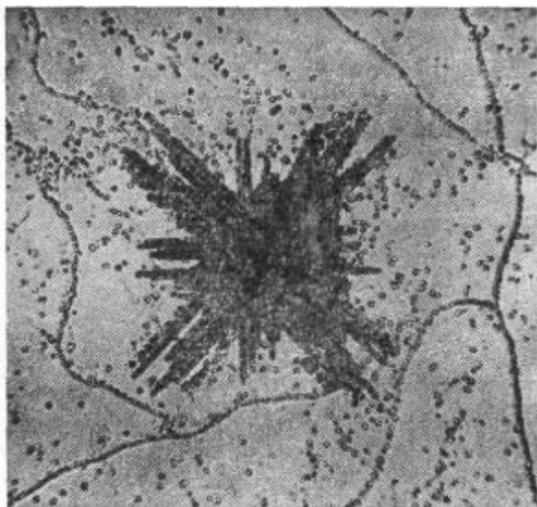


Рис. 10.7. Розетка на месте воздействия индентора на поверхности (100) MgO.

выше испытаний. Большинство кристаллов легко подвергается царапанию или индентированию и часто содержит субграницы. Следовательно, если какой-либо травитель приводит к образованию ямок травления на субграницах и вокруг царапин или отметок индентора, можно с уверенностью заключить, что эти ямки расположены на местах ростовых и введенных дислокаций. Следует ли использовать травитель, который выявляет ростовые или введенные дислокации или и те и другие вместе, зависит от практических требований. Однако в некоторых случаях выявление ростовых (как в кристаллах MgO) или введенных дислокаций (как в металлах и полупроводниках) затруднено даже в изменяющихся экспериментальных условиях. Выход может быть найден в применении органических жидкостей. Например, некоторые органические кислоты (за исключением HCOOH) образуют хорошо различимые ямки травления на ростовых и введенных дислокациях, выходящих на грань {100} MgO [727], а добавление жирных аминов и кислот к обычным травителям обеспечивает выявление ямок травления на введенных дислокациях, выходящих на грани {111} полупроводников [502, 271].

10.5. Травление и обработка после травления

Знание химической природы реагентов полезно не только при выборе дислокационных и полирующих травителей, но и при необходимости получения химически чистых поверхностей.

Сосуды, используемые для травления и отмывки, должны быть чистыми, поскольку пыль, жировые вещества, присутствующие на их стенках, могут легко загрязнить поверхность кристалла. Всегда, когда это возможно, следует использовать стекло, так как оно подвергается эффективной очистке. В случае, если существует вероятность химического воздействия на стекло реагентами травителя (например, HF), можно использовать сосуды из полиэтилена высокой плотности или политетрафторэтилена (тефлона) с гладкими и чистыми поверхностями. Для обращения с образцами пригодны обезжиренные пинцеты из нержавеющей стали, однако в том случае, когда для травления должен быть использован агрессивный реагент, рекомендуется прибегнуть к пинцетам с покрытием из полиэтилена или тефлона. В случае травления щелочных галоидов в кислотных травителях воспользоваться стальными пинцетами не представляется возможным, поскольку имеется вероятность того, что поступающие с них ионы железа дадут невоспроизводимые результаты по кинетике и морфологии ямок.

Сосуды и пинцеты, которые предназначены для проведения травления, обычно кипятят в разбавленных минеральных кислотах, обычно в HNO_3 , после этого их погружают в воду с перемешиванием. Использование проточной водопроводной воды следует избегать, особенно в случае щелочных галоидов и полупроводников, поскольку она всегда содержит пыль и неорганические примеси в заметных количествах. Предпочтение следует отдавать дистиллированной или деионизованной воде.

Травящее действие травителя не прекращается немедленно после изъятия образца. Действительно, до тех пор, пока реагент, остающийся на поверхности кристалла, не испарится, материал продолжает растворяться и оставаться на кристалле ввиду отсутствия среды переноса. В случае металлов и полупроводников, которые обычно растворяются за счет промежуточного реагирующего слоя конечной толщины, этот слой также остается на поверхности. Кроме того, на поверхности могут осаждаться компоненты травителя и примеси. Для получения чистой поверхности первостепенное значение имеет удаление этих осадений с помощью соответствующей процедуры отмывки.

В случае растворимых в воде кристаллов, которые обычно травятся в воде, спиртах и органических кислотах со случайными следами некоторых примесных солей, отмывку можно проводить в высших спиртах или в неокислительных растворителях, в которых эти кристаллы сравнительно слабо растворимы. Отмытый образец можно затем высушить в воздушном потоке или быстрым встряхиванием рукой на воздухе. Образец можно также высушить между листами мягкой бумаги. Для мягких кристаллов, легко деформируемых пластически, сушки потоками

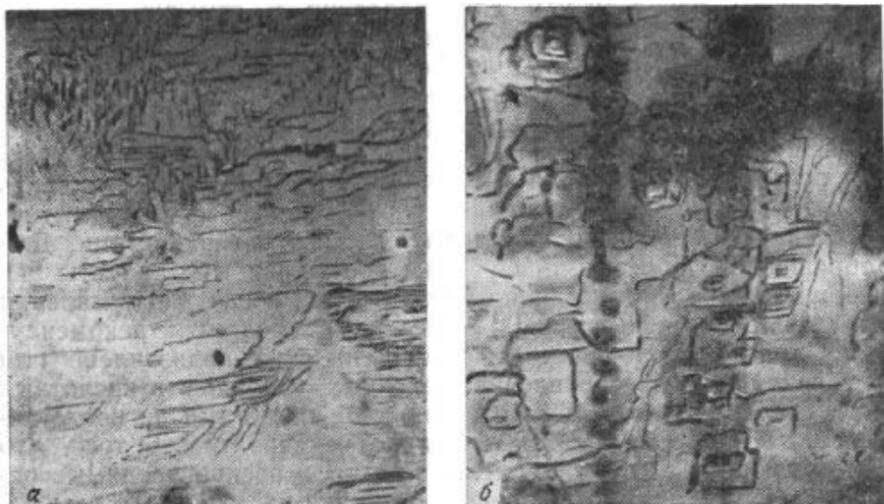


Рис. 10.8. Картины травления на поверхности (100) кристалла KDP, полученные в составах: а) 5 частей $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 1$ часть H_2O и б) 19 частей $\text{CH}_3\text{OH} + 1$ часть H_2O через 75 и 50 мин соответственно; образцы высушивались в потоке горячего (а) и холодного (б) воздуха [730].

горячего воздуха или сильным сжатием между фильтровальной бумагой следует избегать. Сушке в воздушном потоке не следует отдавать предпочтение, если только травление не ведется в обеспыленной комнате.

Следует отметить, что сушка неотмытых образцов водорастворимых кристаллов, полированных в медленных травителях (например, в спиртах или ацетоне), в потоке воздуха может привести к появлению нежелательных картин травления: мелких ямок травления, слоев растворения и осаждения растворенного материала [730]. Это связано с небольшим количеством воды, обычно присутствующей или добавляемой к этим растворителям. Примеры таких картин на грани (100) кристаллов KDP, высушенных в потоках горячего и холодного воздуха, показаны на рис. 10.8. Сушка полированных образцов водорастворимых кристаллов легким сжатием между двумя листами фильтровальной бумаги дает вполне надежные и воспроизводимые результаты.

Водонерастворимые кристаллы удобно отмывать в дистиллированной воде, а затем высушивать, легко сжимая между листами фильтровальной бумаги. Для металлов, когда в качестве травителей используются щелочи и кислоты, часто оказывается достаточной отмывка в потоке воды. Если обнаруживается, что на травленной поверхности осажден благородный металл,

можно использовать соответствующие растворы, такие как цианид калия, которые удаляют его химическим путем.

В случае полупроводников для удаления осажденного слоя были разработаны различные методы. Здесь мы приводим очень кратко некоторые общие рекомендации. Более подробное рассмотрение вопроса содержится в ряде источников [371, 271].

Образование слоя оксида или гидратированного оксида, а также осаждение металла являются загрязнениями, которые часто оставляют травители на поверхности полупроводника. Образования слоев оксида можно избежать, проведя травление в растворах, содержащих небольшое количество окисляющего реагента. Слой оксида, образованный во время переноса образца из ванны травителя в отмывающий растворитель или оставшийся на поверхности во время травления, можно удалить путем продолжительной отмывки в воде (лучше в ультразвуковой ванне) или с помощью химических растворов, таких как этилендиаминтетрауксусная кислота и ее соли. Упомянутая кислота удаляет также металлы (например, медь), осажденные на поверхности полупроводника.

Наконец, следует уделить особое внимание тому обстоятельству, что многие смеси жидкостей взрывоопасны, тогда как другие оказывают вредное воздействие на кожу. Следовательно, имея дело с новым кристаллом, безопаснее сначала попытаться использовать уже известный травитель и обратиться к новому травителю лишь после адекватной оценки химических свойств реагентов.

МЕТОДЫ ТРАВЛЕНИЯ В ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И РАЗРАБОТКЕ

Травление используется: 1) для изучения пластической деформации, 2) для исследования фундаментальных процессов, которыми определяются разлом, износ, скольжение и внутреннее трение, 3) для изучения распределения, природы и возникновения дефектов, таких как дислокации; для изучения распределения примесей или для микроструктурных исследований, 4) для подготовки поверхностей для экспериментальных целей или для изготовления приборов, 5) для исследования природы повреждений поверхности, обусловленных механическими обработками, такими как резка, шлифовка абразивом и полировка, а также 6) для определения ориентации. Значительная часть этих применений кратко описана в настоящей главе. Здесь же дан обзор применений методов травления для получения заданных наклонов конуса в слоях диэлектриков, а также профилей травления в полупроводниковых пластинах и многослойных структурах для изготовления приборов.

11.1. Пластическая деформация

11.1.1. Дислокационный механизм пластической деформации

Пластическая деформация твердого тела связана с подвижностью и размножением дислокаций. Скорость деформации кристалла выражается соотношением

$$\dot{\epsilon} = b \rho_m \bar{v}, \quad (11.1)$$

где \mathbf{b} — вектор Бюргера, ρ_m и \bar{v} — плотность и средняя скорость подвижных дислокаций соответственно. Это означает, что скорость определяется дислокационным потоком $\rho_m \bar{v}$. Следовательно, для установления законов пластической деформации требуется знание подвижности дислокаций и их размножения.

Метод ямок травления широко используется для измерений скорости движения дислокаций [417, 775, 149, 222, 434, 314, 504, 456], поскольку для его реализации не требуется сложного оборудования; метод применим как к малым, так и к крупным образцам кристаллов и позволяет измерять до-

вольно высокие скорости. Вначале с помощью царапания или индентирования создаются небольшие полупетли. Затем образец травят и воздействуют на него импульсом напряжений. Кристалл подвергают травлению еще раз и измеряют смещения отдельных дислокаций. По среднему смещению и длительности приложения напряжений определяют скорость дислокаций.

Методом ямок травления установлено [851], что общая плотность дислокаций увеличивается с напряжением, в то время как плотность подвижных дислокаций падает более чем на порядок величины при напряжении 1%.

Согласно уравнению (11.1), макроскопическая скорость распространения сдвигового напряжения связана с плотностью, энергией и скоростью дислокаций. Это уравнение применимо также к случаю, когда скольжение различных систем происходит одновременно. Вклад в общую скорость перемещения области напряжений за счет перемещения данной системы скольжения пропорционален произведению плотности подвижных дислокаций, энергии дислокаций и средней скорости дислокаций в данной системе. В материалах, которые деформируются неоднородно путем образования и роста полос скольжения, макроскопическая скорость распространения напряжения определяется скоростью роста полосы скольжения, числом полос и плотностью дислокаций в полосах.

При изгибе кристалла, содержащего дислокационные полупетли, последние начинают увеличиваться в месте выхода. По мере увеличения приложенного напряжения внутри увеличившихся петель начинают появляться новые и образуются очень слабо заполненные полосы скольжения. Этот этап соответствует размножению дислокаций. При дальнейшем увеличении напряжений исходная петля расширяется и заходит за края кристалла и полоса скольжения становится более заполненной. При напряжении сдвига, равном критическому, появляются полосы скольжения, подобные тем, что показаны на рис. 11.1 [290].

11.1.2. Розетки дислокаций

Когда твердый материал находится в контакте с поверхностью кристалла и передает ей сконцентрированные напряжения, кристаллический материал вдавливаются в кристалл по нормали и в тангенциальном направлении. Селективное травление такой индентированной области показывает образование дислокационной розетки с лучами в определенных направлениях. Форма розетки отражает систему скольжения кристалла и не зависит от формы и ориентации индентора. Поскольку форма или ориентация индентора может изменять напряжения, которые вызывают движение дислокаций вдоль определенных на-

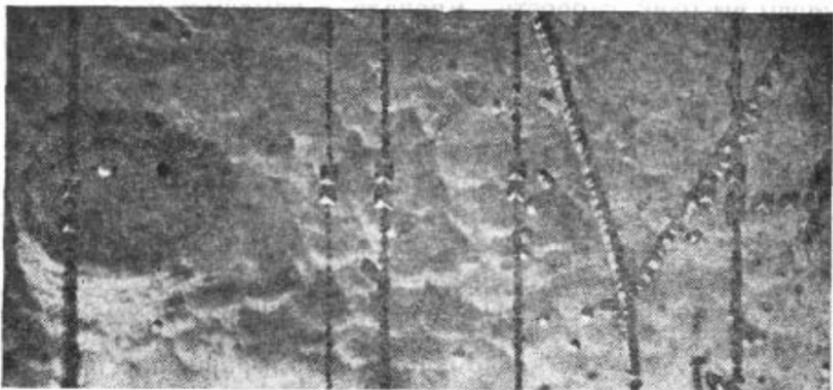


Рис. 11.1. Рост полос скольжения на дислокационных полупетлях на грани (100) кристалла LiF. Поверхность с крупными ямками травления на дислокационных полупетлях была изогнута и потравлена. Как можно видеть, полосы скольжения проходят через пять полупетель [290].

правлений, длина лучей зависит от этих факторов даже при одной и той же нагрузке.

Дислокационная структура в объеме кристалла, образованная под воздействием сосредоточенной нагрузки, определяется энергетически выгодными дислокационными реакциями.

Диаметр луча розетки пропорционален диаметру отпечатка индентора [444, 385].

Длина луча розетки обладает большей чувствительностью, чем диаметр отпечатка. Поэтому дислокационные розетки часто используются для исследования влияния облучения или легирования на упрочнение кристалла [865, 7, 115, 116] и адсорбции жидкостей на свойства поверхности кристалла [888, 321].

11.1.3 Явления, связанные со скольжением и переползанием дислокаций

Методом ямок травления можно наблюдать скопления дислокаций на субграницах, в точках пересечения полос скольжения и на барьерах Ломмера — Коттрелла, а также полигонизацию, обусловленную процессами скольжения и переползания. Литература по этим наблюдениям имеется в книге Амелинкаса [24].

11.2. Разрушение, истирание, скольжение и дислокационное демпфирование

Метод селективного травления широко применялся для изучения механизма разрушений и повреждений в поверхностном слое ионных кристаллов за счет скольжения.

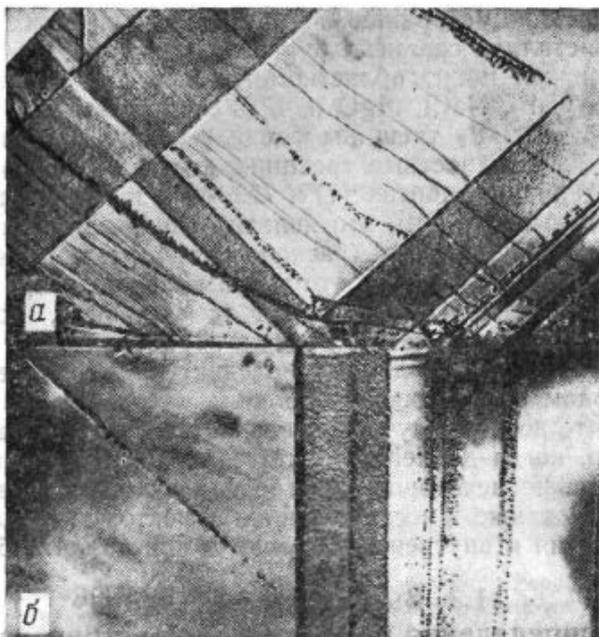


Рис. 11.2. Взаимодействие полос скольжения $\{110\}$, приводящее к образованию поверхностной микротрещины в MgO : *a* — поверхность, перпендикулярная оси изгиба; *б* — поверхность растяжения [777].

Если трещина скола быстро проходит через кристалл, новых дислокаций в кристалле не образуется. Если трещина проходит через кристалл медленно, так что останавливается внутри него, то в вершине трещины возникают многочисленные дислокации. Впереди вершины трещины образуются дислокационные петли [293]. Зарождение этих петель происходит за счет напряжений, развивающихся у вершины трещины, из областей кристалла без дислокаций.

Было показано [777, 779], что в MgO микротрещины развиваются в плоскостях скольжения в местах, где они встречаются друг с другом (рис. 11.2). Упомянутый рисунок скомпонован из двух фотоснимков и показывает неподвижную трещину на поверхности и ее связь с вытравленными полосами скольжения: поверхность, перпендикулярная оси изгиба, приведена на рис. 11.2, *a*, а поверхность, подвергающаяся растяжению, — на рис. 11.2, *б*. Оказалось, что развитие трещины является источником разрушения. Полученные результаты авторы объясняли моделью зарождения трещины [784, 785], предполагающей слияние дислокаций, скопившихся у барьера.

Испытания по истиранию и царапанию на гранях спайности ионных кристаллов средней хрупкости показали [774], что все трещины внутри и вне области истирания или царапания на кристаллах CaF_2 , NaCl , MgO и LiF образуются по направлениям $\langle 110 \rangle$; в CaF_2 трещины раскалывающие, в других кристаллах это поверхностные трещины, несколько похожие на те, что наблюдались в работах [777, 779, 444] на кристаллах MgO . Был сделан вывод о том, что явления сдвига включают в себя широкий набор процессов (раскалывание, разрушение и истирание), о которых известно, что они имеют место при деформации и в значительной мере зависят от материала, его кристаллической структуры, а также от вида обработки.

Брукс [125] описал данные по сдвигу при измерении твердости методом царапания. С помощью метода ямок травления показано, что во всех случаях дислокационная зона развивается лишь тогда, когда давление между контактирующими поверхностями больше некоторой пороговой величины. Травление использовалось также в исследованиях эффектов дислокационного демпфирования и внутреннего трения в кристаллах [58, 380].

11.3. Выявление дефектов, распределения примеси и микроструктуры

11.3.1. Структура кристалла и происхождение дислокаций

Плотность дислокаций широко используется как мера совершенства кристаллов, предназначенных для прикладных исследований и разработок. Многие травители позволяют выявить дислокации, границы зерен и двойниковые границы, а в некоторых случаях и мелкие дефекты, такие как вакансионные кластеры или дислокационные петли. Дефекты последнего типа обычно идентифицируются методом последовательного травления — полирования — травления. На базе распределения дефектов в кристалле делают вывод об их взаимосвязи с условиями выращивания.

В полупроводниках вследствие того, что малые изменения в концентрации примеси приводят к значительным изменениям в электронных свойствах, некоторые травители чувствительны к различиям в содержании примеси между отдельными частями кристалла.

Во многих случаях скорости травления кристаллов p - и n -типа различны (см. также разд. 11.7.5). Поэтому p — n -переходы в полупроводниках легко выявляются при использовании соответствующего травителя. При травлении также обнаруживаются ростовые страты и другие флуктуации, не изменяющие типа проводимости. Многие травители выявляют присутствие приме-

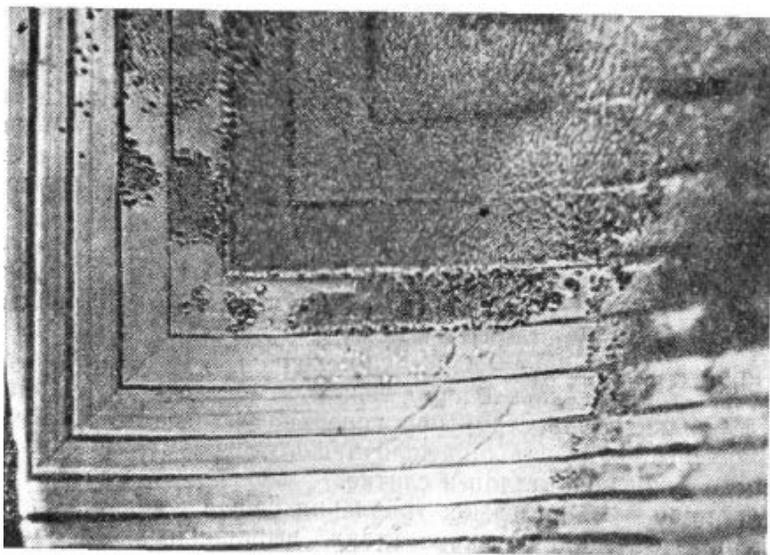


Рис. 11.3. Полосчатая картина травления на грани (100) скола NH_4Cl , легированного $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (С разрешения М. Шургота.)

сей, окрашивая области полупроводникового кристалла с повышенной концентрацией примеси. Изменение электропроводности за счет примесей приводит к избирательному осаждению металлов из травителей, в которых они присутствуют в виде ионов, в областях повышенной электропроводности. Методы окрашивания или анодирования широко применялись для локализации близко расположенных к поверхности переходов, параллельных ей, когда слишком большое удаление материала при травлении нежелательно [371, 271, 593]. Сообщалось [593], что травитель АВ можно использовать для выявления p — n -переходов и сплавных гетеропереходов во всех соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и что раствор $5\text{H}_2\text{O} : \text{AB}$ (травитель) вытравливает чрезвычайно тонкие структуры.

Полосчатость картин травления часто встречается при использовании кристаллов естественного происхождения [643, 649, 427] и кристаллов, полученных искусственно из расплава [901, 144, 298] и растворов [712, 605, 174, 766]; она связана с периодическим распределением примесей во время роста кристалла. Действительно, по результатам исследования картин травления можно определить метод выращивания кристалла. На рис. 11.3 показана полосчатая картина, выявленная травлением в течение 2 с в воде грани (100) кристалла NH_4Cl , выращенного при 25—30 °С изотермическим испарением водного рас-

твора, приготовленного из 3—6 молярных частей NH_4Cl и одной молярной части $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Содержание никеля в кристалле составляло $< 4\%$. Согласно рисунку, полосчатые структуры состоят из более контрастных слоев значительной толщины и многочисленных близко расположенных, но не менее контрастных слоев между ними. Кроме того, расстояние между двумя последовательными темными линиями уменьшается по мере удаления от центра кристалла.

Возможная интерпретация [766] этих наблюдений связана с тем фактом, что в кристалле NH_4Cl существуют слои комплексной соли $(\text{NH}_4)_2\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, периодически образующейся как результат возрастания в растворе количества ионов Ni^{2+} .

Травление поликристаллических слитков, полученных из расплавов, а также срезов в продольном и поперечном направлениях выявляет макроструктуру поверхности. Анализ этой макроструктуры позволяет определить форму, размер и характер распределения кристаллов в слитке.

С помощью метода ямок травления решен вопрос о происхождении дислокаций в кристаллах, выращенных из расплава [87]. В настоящее время установлено, что большинство дислокаций образовано не конденсацией точечных дефектов, а пластической деформацией, обусловленной термическими напряжениями. Очевидным является и то, что в случае кристаллов, выращенных из раствора, причина образования дислокаций состоит в частом включении жидкости [861, 798].

Замечено [179, 669], что дислокации в кристаллах, как правило, ориентированы в определенном направлении и, следовательно, кристалл, выращенный в этом направлении, будет содержать большую плотность дислокаций. Дислокации в кристалле связаны также с дислокационной структурой затравки, используемой для его выращивания. Следовательно, плотность дислокаций в кристаллах зависит от направления выращивания, а также от дислокаций в затравке. Под действием термических напряжений дислокации, присутствующие в данном кристалле, размножаются и распределяются в кристалле.

Довольно распространены визуализация картин ферроэлектрических доменов и исследования влияния термообработки и приложения электрического поля методами травления (см., например, работы [476, 583, 475]). Наблюдалось, что границы доменов (рис. 11.4) лежат параллельно определенной плоскости и внутренне связаны тепловыми колебаниями некоторых радикалов.

Методы травления незаменимы для выявления следов нарушений, вызванных в электрически изолирующих кристаллах, стеклообразных или полимерных материалах проникновением в них частиц высокой энергии [234, 356]. Обнаружение следов

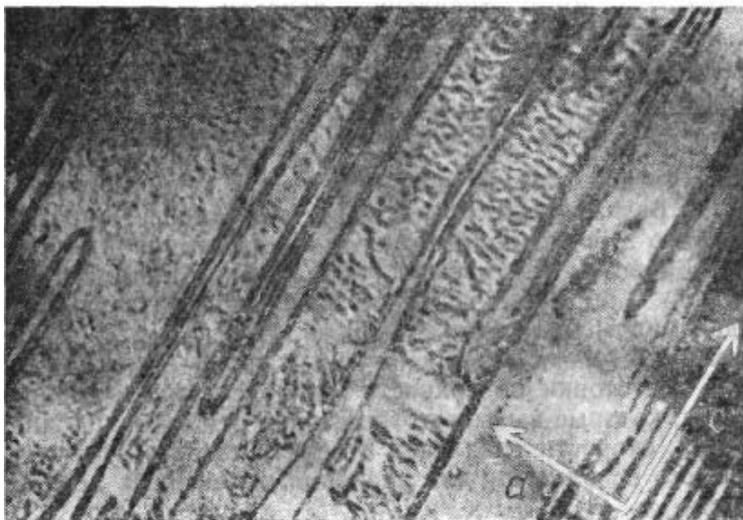


Рис. 11.4. Доменная структура, выявленная на грани (010) кристалла NaNO_2 в 10%-ном водном растворе NaOH [583].

ядерных частиц находит применение в различных областях науки — от ядерной физики до геологии и от космической физики до археологии. Для стекол и минералов, таких как слюда, топаз, кварц и др., травители, используемые для выявления следов, обычно в качестве основы содержат плавиковую кислоту, а в случае неорганических кристаллов для этой цели используют дислокационные травители. Травители для обнаружения следов в полимерах по существу те же, что используются в литографии (разд. 11.7.1); часто они представляют собой растворы щелочных гидроокислов и растворы на базе окисляющих агентов, таких как KMnO_4 или K_2CrO_4 .

11.3.2. Природа и характер дислокаций

Имеются описания применения метода травления при исследовании ростовых и введенных, краевых и винтовых, а также положительных и отрицательных дислокаций. Описаны наблюдения размножения и изгиба дислокаций, дислокационных сеток, геликоидальных дислокаций, ямок травления, связанных с разной величиной энергии дислокаций, а также различий в травлении граней А и В полупроводниковых соединений $\text{A}^{11}\text{V}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{11}\text{V}^{\text{V}}$. Полученные результаты помещены в гл. 7 и 8.

Известно, что при соответствующих условиях дислокации в ионных кристаллах могут быть заряжены [223, 509]. С по-

мощью метода ямок травления показано, что в кристаллах NaCl краевые дислокации заряжены отрицательно, а винтовые, по-видимому, не несут на себе заряда [166].

11.4. Подготовка поверхности

Образцы кристаллов, используемые в прикладных исследованиях и разработках, обычно имеют заранее определенную ориентацию и подготавливаются путем скалывания или механической обработки. Во время раскалывания иногда вводятся дислокации в виде петель. Такие дислокации нежелательны при исследовании механических свойств. В некоторых случаях нежелательны ступени скалывания на поверхности. Механические способы подготовки поверхности приводят к нарушениям поверхности, которые вызывают изменения рекомбинационной проводимости, скорости травления и других свойств. Поэтому травление часто используют для удаления отмеченных дефектов поверхности.

Метод травления находит все более широкое применение при подготовке тонких образцов, пригодных для изучения распределения дислокаций с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для этой цели требуются соответствующие полирующие растворы.

11.5. Природа и глубина нарушений поверхности, вызванных механической обработкой

Поверхности кристалла, подготовленные способами механической обработки, такими, как резка, шлифовка и полировка, содержат нарушенный слой, глубина которого зависит от твердости материала данного кристалла, его ориентации, типа и размера абразива, температуры и прикладываемого давления. Механически поврежденная поверхность травится быстрее, чем неповрежденная [142, 128, 264, 838, 711]. Большая скорость травления нарушенной поверхности определяется совместным влиянием как увеличенной площади поверхности, так и плотности дислокаций [128, 264, 838, 711].

Травление обеспечивает простой способ исследования природы и распределения дефектов в нарушенном слое с помощью фотографирования селективно травленной поверхности на различной глубине. Замечая глубину под поверхностью, на которой скорость травления достигает стационарного значения, можно определить глубину нарушенного слоя.

Скорости растворения поверхностей кристалла MgO после механической шлифовки на абразивном круге представлены на рис. 11.5 [711]. Эти результаты показывают, что вначале ско-

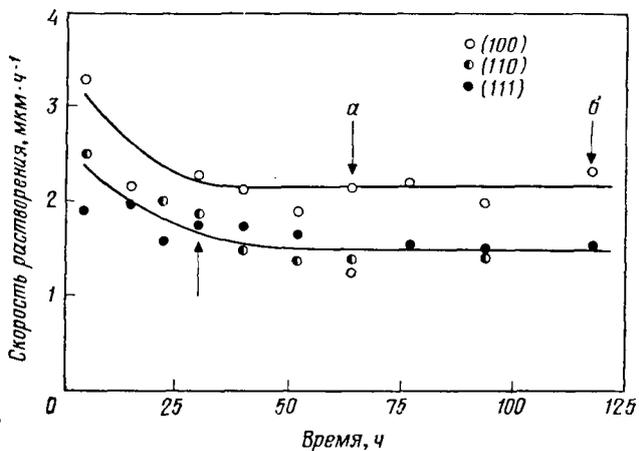


Рис. 11.5. Зависимость скорости растворения механически шлифованных поверхностей MgO от времени травления в 2 М H₂SO₄ при 23 °С [711].

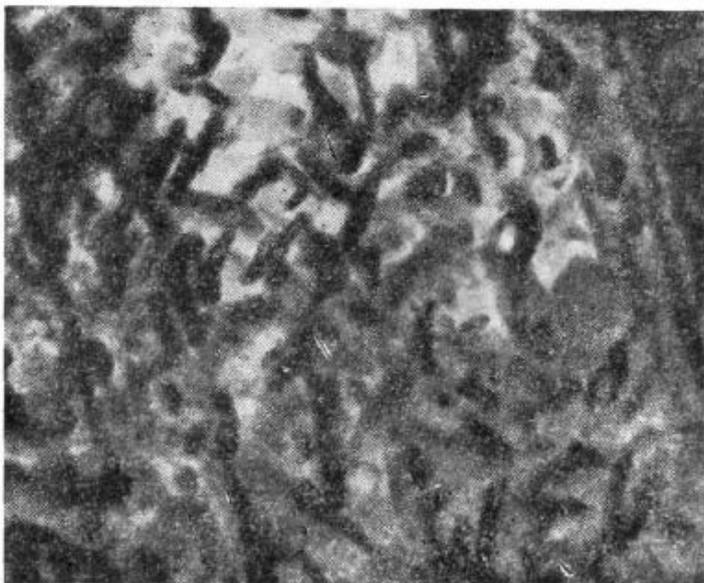


Рис. 11.6. Поверхностные трещины вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, выявленные химическим травлением на грани (111) MgO на глубину 55 мкм. Фотоснимок получен для ситуации, отмеченной на рис. 11.5 стрелкой, направленной вверх [711].

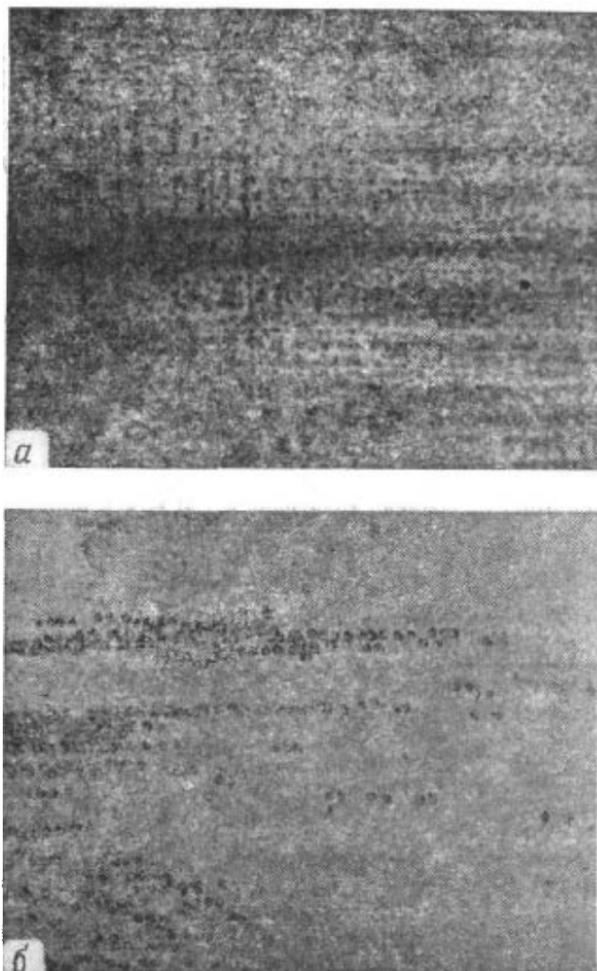


Рис. 11.7. Распределение механически введенных дислокаций на грани (100) MgO на глубине *а*) 173 и *б*) 330 мкм. Фотоснимки получены для ситуаций, обозначенных стрелками *а* и *б* на рис. 11.5 [711].

рость быстро снижается, а через некоторое время становится постоянной.

Значения глубины, по достижении которой скорость становится постоянной, составляют 73, 93 и 93 мкм для поверхностей (100), (110) и (111) соответственно. В области высоких скоростей травления поверхности, травленные в дислокационном травителе, имеют трещины (рис. 11.6), тогда как в области постоянной скорости наблюдаются лишь полосы скольжения (рис. 11.7). Замечено [711], что трещины не распространяются очень

глубоко от поверхности и составляют некоторую часть [примерно одну четвертую для плоскости (111)] общего нарушенного слоя. Это означает, что, несмотря на то что нарушения простираются в кристалл гораздо глубже от поверхности, высокая скорость травления обусловлена трещинами, возникшими при шлифовке.

Глубина нарушенного слоя в полупроводниковых кристаллах была определена и другими методами, основанными на уширении рентгеновских линий, увеличении скорости рекомбинации неравновесных дырок и электронов и увеличении поверхностной электропроводности при низкой температуре (см., например, работу [128]). Эти результаты хорошо согласуются.

Влияние нарушений поверхности продолжает существовать даже после удаления нарушенного слоя. Однако это влияние ликвидируется после травления на глубину, значительно большую исходной глубины нарушений [271]. Такой взгляд не противоречит сделанному выше заключению по MgO о том, что скорость травления приближается к своему стационарному значению, когда удалены трещины шлифовки; однако дислокации, введенные шлифовкой, еще остаются и под удаленным слоем.

11.6. Ориентация поверхности

Задолго до того, как было показано, что ямки травления выявляют точки выхода дислокаций, травление использовалось для изучения симметрии кристаллов и определения ориентации (см., например, работу [374]). Для этой цели необходимо, чтобы на поверхности получались ямки травления с хорошо сформированными кристаллографическими плоскостями с малыми индексами. Используя оптический микроскоп, можно исследовать контур ямок травления. Для ориентации поверхности, близкой к одной из плоскостей с малыми индексами, этот метод обладает воспроизводимостью и точностью до одного-двух градусов.

Другой метод предполагает измерение отклонения картины света, отраженного гранями ямок травления, от симметричной. Для этого коллимированный луч света направляется на поверхность с ямками, а отраженная картина регистрируется на экране. Поверхность, которая отрезана точно по кристаллографической плоскости с малыми индексами, дает симметричную картину отражений, сцентрированную в точке, где луч, отраженный от зеркала, помещенного в ту же плоскость, что и поверхность, попадает на экран. Отклонение поверхности от плоскостей с малыми индексами приводит к смещению этих отражений от-

носителем центрального луча. Тогда образец можно подправить так, чтобы достичь симметричного положения.

Существует обширная литература по этому вопросу, где особое внимание уделено световым фигурам [371, 686, 349].

11.7. Химическое травление в полупроводниковой промышленности

Последние достижения в разработках систем быстродействующих ИС с высокой степенью интеграции, тенденция к уменьшению геометрии и применение более жестких правил проектирования определяют новые требования к технологии обработки полупроводниковых материалов. Усовершенствованные методы литографии [764, 684, 882, 781, 192], использование глубокого УФ-излучения, электронных и ионных пучков, рентгеновских лучей наряду с химическим, плазменным травлением и травлением с высокочастотным распылением привели к уменьшению размера элементов. Хотя метод газофазного плазменного травления [455, 538, 221] обеспечивает лучшее разрешение, метод жидкостного химического травления играет важную роль в производстве полупроводниковых приборов, поскольку обеспечивает надежность и воспроизводимость при низких затратах. Кроме оценки дефектов (т.е. дислокаций, примесей, p - n -переходов и др.) травление используется в полупроводниковой промышленности для соответствующей подготовки поверхностей подложек, удаления p - или n -слоев, получения мезаструктур и канавок на пластинах и многослойных структурах, а также для вскрытия окон с заданным наклоном стенок в слоях полупроводников и диэлектриков.

11.7.1. Этапы изготовления полупроводниковых приборов

Упрощенная последовательность операций, используемых при изготовлении типичного прибора на полевых МОП-транзисторах, показана на рис. 11.8. Окисленная пластина кремния с нанесенной пленкой соответствующего резистивного материала экспонируется УФ-излучением, электронным, рентгеновским или ионным лучом через маску с рисунком, необходимым для первого процесса диффузии; впоследствии резист удаляют с помощью растворителя для вскрытия окон (литография). Чаще других методов при экспонировании рисунка в пленках резиста используются проекционная, контактная печать и голографическая запись [764]. Экспонирование полимерного резиста вызывает образование перекрестных связей (негативный резист) или разложение (позитивный резист), что приводит соответственно к пониженной или повышенной растворимости засвеченных ча-

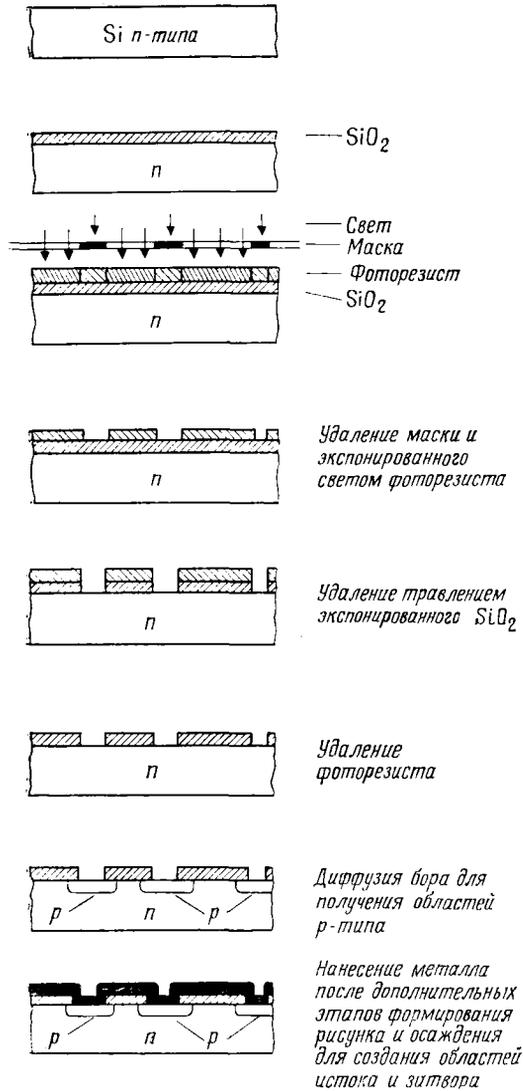


Рис. 11.8. Упрощенная последовательность этапов изготовления типичного полевого МОП-транзистора.

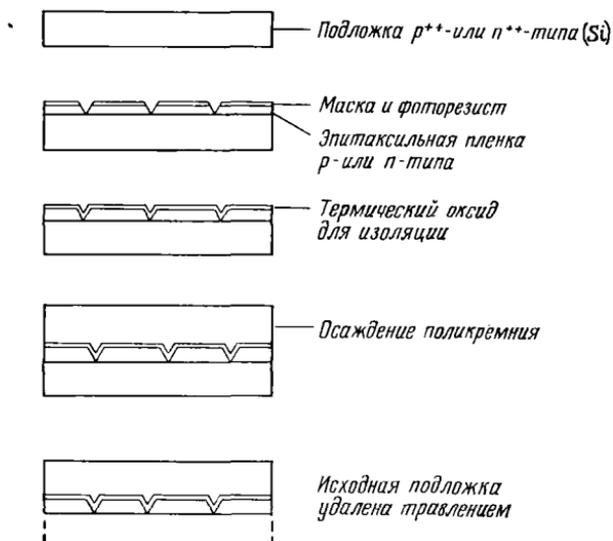


Рис. 11.9. Операции, используемые в процессе изготовления диэлектрической изоляции [62].

стей пленки в соответствующем растворителе. После вскрытия окон в пленке резиста пленку диоксида кремния травят в буферной плавиковой кислоте (см. разд. 11.7.2). Затем проводится диффузия в подложку в местах расположения окон примеси p -типа, например бора. Наконец, на всю поверхность осаждается пленка металла, которая травится для получения нужного рисунка.

Традиционно интегральные схемы изготавливаются согласно описанной выше последовательности операций получения p — n -переходов для изоляции компонентов схемы. Кроме того, интегральные схемы изготавливаются с применением диэлектрической изоляции [62]. Различные операции, входящие в процесс создания диэлектрической изоляции, схематически показаны на рис. 11.9. На поверхности кремниевой подложки p^{++} - или n^{++} -типа с ориентацией (100) выращивают эпитаксиальную пленку p - или n -типа. Затем с помощью традиционного метода литографии вскрывают окна. Через эти окна эпитаксиальная пленка подвергается травлению в анизотропном травителе так, чтобы канавка только прошла через пленку, но не достигла подложки. За этим следует выращивание термического оксида по верхней поверхности пластины. Оксид играет роль изоляции между эпитаксиальным слоем и слоем поликристаллического кремния, осаждаемого впоследствии на оксид. Толщина поликристаллического слоя примерно равна толщине исходной полупроводни-

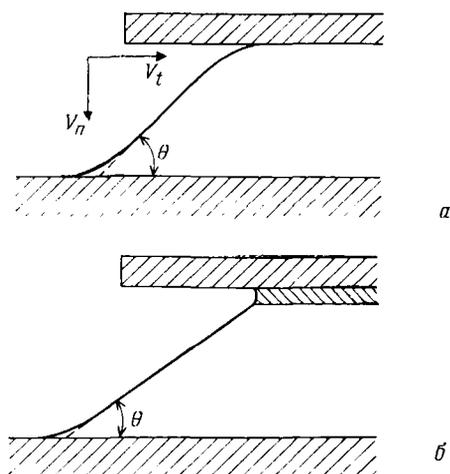


Рис. 11.10. Схема образования клина в одиночном диэлектрическом слое: а — без контролирующего слоя; б — при наличии контролирующего слоя.

ковой пластины. Затем этот слой поликремния защищают оксидом или какой-либо другой средой. Наконец, пластину травят в растворе, который растворяет исходную подложку p^{++} - или n^{++} -типа, но не действует на эпитаксиальный слой n^- или p^- -типа с более высоким удельным сопротивлением (метод травления с остановкой — см. разд. 11.7.5).

Для более углубленного изучения данной проблемы читатель может обратиться к литературе по резистивным материалам [684, 882, 113, 812], литографическому [764, 882] и плазменному методам [455, 538, 221]. Для материалов разного типа составлены обширные таблицы травящих растворов, используемых при изготовлении полупроводниковых приборов [450, 297]; имеется обзор применений электрохимических методов в полупроводниковой промышленности [738].

11.7.2. Образование клина в одно- и многослойных диэлектрических пленках

Повышение степени миниатюризации полупроводниковых приборов связано с необходимостью точного контроля угла клиновидных ступеней на краях окон в диэлектрических пленках SiO_2 и Si_3N_4 , выращенных термически или осажденных на монокристаллических полупроводниковых пластинах из соответствующей газовой смеси при определенной температуре. Травление пленок на пластинах полупроводниковых приборов обычно проводится в буферных травителях на основе плавиковой кис-

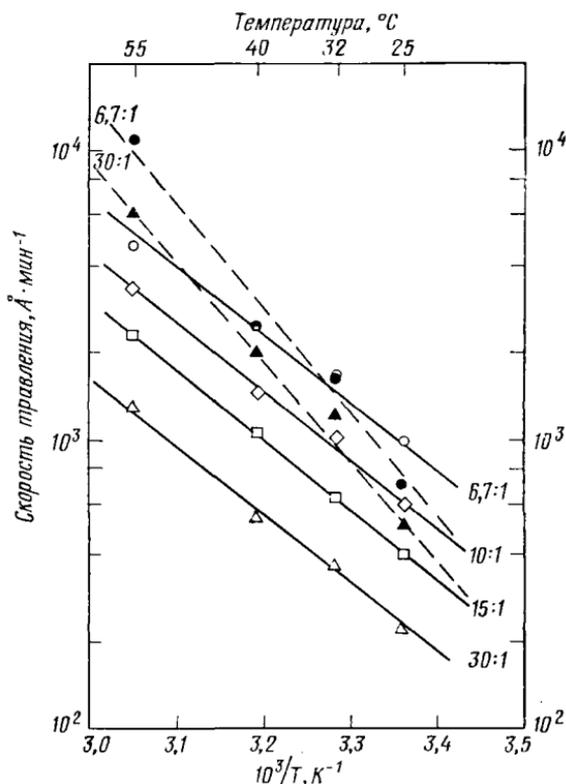


Рис. 11.11. Зависимость скорости травления термически выращенного SiO_2 от температуры в некоторых смесях NH_4F — HF . Светлые кружки соответствуют скорости травления v_n , перпендикулярной поверхности, а темные — скорости травления v_t вдоль поверхности раздела фоторезист — оксид [602].

лоты, составленных из 40% водного раствора NH_4F и 49% водной плавиковой кислоты в разных пропорциях в диапазоне температур от 25 до 60 °C [602, 190, 894]. Кроме того, применяется травление в горячей (160—180 °C) кислоте H_3PO_4 [863] или смесях $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [902] и $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HBF}_4$ при 100—110° [771].

Угол клина θ в однослойной диэлектрической пленке зависит от отношения скорости травления объема диэлектрика v_n и скорости распространения травления по поверхности раздела v_t . В общем случае получается профиль клина, показанный на рис. 11.10, а, крутой на границе раздела фоторезист — диэлектрик и образующий четверть окружности внизу. Форма профиля зависит от травящего раствора и температуры, поскольку скорости v_n и v_t есть функции этих параметров.

Влияние концентрации плавиковой кислоты и температуры травления на скорости травления термически выращенного диоксида кремния показано на рис. 11.11 [602]. Эти скорости можно представить как¹⁾:

$$v_n = 2,7 \cdot 10^{10} [\text{HF}] \exp(-5510/T), \quad (11.2)$$

$$v_t = 2,0 \cdot 10^{14} + 0,6 [\text{HF}] \exp(-8515/T); \quad (11.3)$$

здесь скорости выражены в ангстремах в минуту, а [HF] означает концентрацию кислоты в молях на литр.

Энергии активации, соответствующие приведенным уравнениям скорости, равны соответственно 45,8 и 66,6 кДж/моль. Относительно слабая зависимость v_t от концентрации и высокая величина соответствующей энергии активации приводят к большему углу клина θ при больших концентрациях HF при низких температурах травления. Разбавление и увеличение температуры травителя вызывают уменьшение угла клина.

Хотя угол клина для однослойной диэлектрической пленки SiO₂ можно описать с помощью уравнений (11.2), (11.3) и рис. 11.11, на окончательный профиль клина оказывают также влияние тип используемого фоторезиста, применяемый смачивающий реагент перед травлением и время травления. Следовательно, существует проблема воспроизводимости. Воспроизводимости углов клина удалось добиться благодаря применению контролирующего слоя, осажденного поверх диэлектрической пленки, в которой будет формироваться клин (рис. 11.10, б) [894]. Для формирования клина в таком двойном слое требуется, чтобы контролирующий слой травился быстрее, чем слой, лежащий под ним. Угол клина, лежащего ниже диэлектрического слоя, нечувствителен к толщине контролирующего клин слоя, температуре травления и составу буферного травителя, однако наклон клина можно изменять, модифицируя свойства травления контролирующего слоя путем его уплотнения при определенной температуре. На рис. 11.12 показана скорость травления диоксида кремния, химически осажденного из паровой фазы при 450 °С, в зависимости от температуры его уплотнения в сухом азоте в течение 30 мин. Была определена скорость травления в растворе 6NH₄F—1HF при 25 °С. Здесь же на рисунке приведена скорость травления термически выращенного SiO₂. Согласно данным по скорости травления контролирующего и лежащего под ним слоев, заданный угол клина можно получить, уплотняя пленку осажденного из паровой фазы диоксида кремния при соответствующей температуре.

¹⁾ Значения постоянных в уравнении (11.2) немного отличаются от указанных в оригинальной статье.

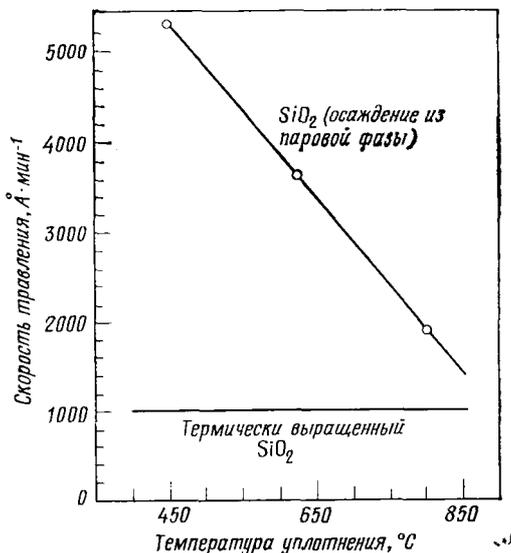


Рис. 11.12. Зависимость скорости травления v_n термически выращенного SiO_2 и SiO_2 , полученного химическим осаждением из паровой фазы при 450°C , в буферном растворе $6\text{NH}_4\text{F}-1\text{HF}$ при 25°C от температуры уплотнения в атмосфере N_2 в течение 30 мин [894].

Для осажденных из паровой фазы SiO_2 [432] и Si_3N_4 [190] скорости травления в травителях $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}$ можно записать следующим образом:

$$v_n = A[\text{HF}] + B[\text{HF}_2^-] + C, \quad (11.4)$$

где $[\text{HF}]$ и $[\text{HF}_2^-]$ — концентрация HF и HF_2^- в молях на литр, v_n — в ангстремах в минуту, а постоянные A , B и C даны в табл. 11.1. Из указанной таблицы следует, что хотя Si_3N_4 травится при обеих температурах гораздо медленнее, чем SiO_2 , параметры, определяющие скорость травления нитрида кремния, возрастают с температурой гораздо быстрее. Скорость травления Si_3N_4 можно также повысить в значительно большей степе-

Таблица 11.1. Значения параметров A , B и C уравнения (11.4) [432, 190]

Пленка	Температура, °C	A , Å/(мин·М)	B , Å/(мин·М)	C , Å/мин
SiO_2	25	150	579,6	-8,4
	60	624	2916	-61,2
Si_3N_4	25	9,6	18,6	<0,006
	60	114	222	-1,2

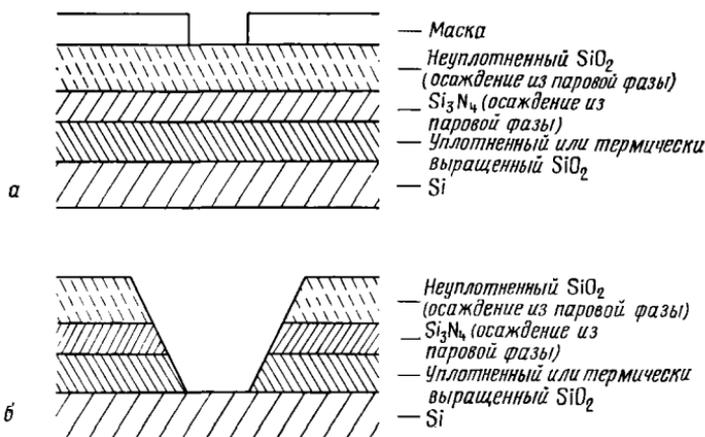


Рис. 11.13. а — составная структура Si_3N_4 — SiO_2 —Si с рисунком, сформированным в слое маски; б — травленная составная структура с заданным клином [191].

ни, чем для SiO_2 , если использовать растворы с очень низкой pH [190].

Во многих случаях необходимо травить составные структуры, состоящие из пленки осажденного из паровой фазы Si_3N_4 поверх пленки либо термически выращенного диоксида кремния, либо уплотненной пленки осажденного из паровой фазы SiO_2 на кремнии (рис. 11.13). Для получения с помощью травления наклонного края необходимо, чтобы скорости травления последующих слоев уменьшались в порядке $v_1 \geq v_2 \geq \dots v_m$, где v_1 — объемная скорость травления верхнего слоя, а v_m — нижнего слоя. Для этой цели было предложено несколько систем, однако оказалось, что в большинстве случаев скорость травления Si_3N_4 меньше, чем SiO_2 [191]. Тем не менее отношение скоростей травления, необходимое для изучения композиций Si_3N_4 (осажденный из паровой фазы) — SiO_2 (термически выращенный), можно получить в растворах некоторых высококипящих растворителей в HF (табл. 11.2). Из таблицы следует, что более высокая температура и более низкие концентрации HF наиболее благоприятны для травления Si_3N_4 . Для формирования рельефа композитных слоев предложен раствор 1—3 M HF в глицерине в диапазоне температур 60—90 °C [191].

11.7.3. Профили травления в полупроводниковых пластинах

Локализованное растворение с целью создания точно определенных травленных форм, таких как мезаструктуры и канавки в полупроводниковых подложках в областях, полученных с по-

Таблица 11.2. Скорости травления Si_3N_4 , полученного химическим осаждением из паровой фазы, и термически выращенного SiO_2 в смесях HF с разными растворителями

Травитель	Растворитель	Температура, °C	$v_n(\text{Si}_3\text{N}_4)$,	$v_n(\text{SiO}_2)$,	$v_n(\text{Si}_3\text{N}_4)$
			Å·мин ⁻¹	Å·мин ⁻¹	$v_n(\text{SiO}_2)$
2 М HF	Вода	80	650	2900	0,22
	Этиленгликоль	80	120	49	2,4
	Диметилформамид	80	32	76	0,42
	Моноэтиловый эфир этиленгликоля	80	112	40	2,8
	Глицерин	70	66	40	1,6
1 М HF	Глицерин	80	125	49	2,6
	Глицерин	70	28	10	2,8
3 М HF	Глицерин	80	54	16	3,4
	Глицерин	80	250	120	2,1

мощью фотолитографии в инертной маске (SiO_2 или Si_3N_4), является важным технологическим методом обработки полупроводников. Для некоторых приборов и схем требуется формирование кристаллографически определенных мезаструктур и канавок с помощью сильно анизотропных травителей, тогда как в других применениях необходимо получение симметричных форм с помощью изотропных травителей. Существенными факторами, определяющими профиль травления кристалла, являются природа и состав травящего раствора, температура и время травления, а также химическая агрессивность этого раствора по отношению к маскам фоторезиста. Однако в отношении технологии прибора важными требованиями являются профиль травления, качество травленной поверхности и степень подтравки (определяемая отношением бокового стравленного расстояния сразу под маскирующей пленкой к глубине вытравленной канавки).

Наиболее часто используемыми травителями для получения профилей травления в полупроводниковых пластинах являются различные составы типа $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HBr} + \text{HAc}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HAc}$.

В табл. 11.3 указаны травители и профили травления для полупроводниковых подложек соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$; собственно профили травления схематически представлены на рис. 11.14. Показаны профили для GaAs, за исключением небольших изменений в углах канавок и мезаструктур по отношению к исход-

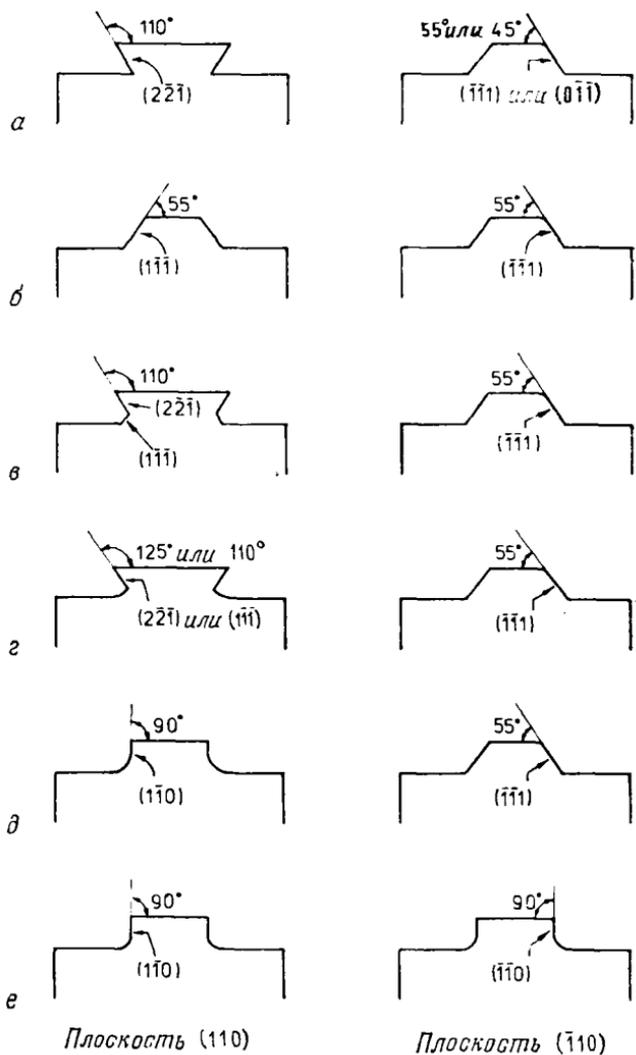


Рис. 11.14. Схематическое изображение профилей травления, полученных на грани (001) GaAs с помощью различных травящих растворов [4].

ной поверхности (001), они по существу одни и те же для разных материалов.

Выбор травителя определяется практическими требованиями. Для некоторых приборных применений желательны низкие скорости травления, тогда как для других требуются высокие скорости. Скорости травления можно изменять путем варьирования

Таблица 11.3. Поведение при травлении и профили сечений (110) и (110) грани (001) некоторых кристаллов соединений A^{III}B^V в разных растворах

Кристалл	Система травления	Состав травителя	Температура травителя, °С	Профиль травления с гладкой поверхностью*	Время травления	Глубина травления, мкм	Литературный источник
GaAs	HCl	—	25	д	45 с	6,2	[840]
	HCl : HAc : 1N K ₂ Cr ₂ O ₇	1:1:1	Комнатная	а	5 мин	2,0	[4]
	HCl : H ₃ PO ₄ : 1N K ₂ Cr ₂ O ₇	1:1:1	»	б	8 мин	0,3	[4]
	HCl : H ₃ PO ₄	1:4	25	д ¹⁾	8 мин	4,4	[840]
	HNO ₃ : H ₂ O ₂	1:1	Комнатная	в	1 мин	7,0	[4]
	HNO ₃ : HAc : H ₂ O ₂	1:1:1	»	в	1 мин	4,5	[4]
	HNO ₃ : H ₃ PO ₄ : H ₂ O ₂	1:1:1	»	в	1 мин	3,5	[4]
	HCl : HNO ₃ : H ₂ O	1:1:2	»	г ²⁾	6 мин	5,0	[4]
	HBr : HAc : 1N K ₂ Cr ₂ O ₇	1:1:1	»	д ²⁾	1 мин	1,5	[4]
	HBr : H ₃ PO ₄ : 1N K ₂ Cr ₂ O ₇	1:1:1	»	д ²⁾	2 мин	2,0	[4]
	H ₃ PO ₄ : H ₂ O ₂ : H ₂ O	9:1:1	0	а	20 мин	20	[549]
			20	в	10 мин	20	[549]
			40	г	5 мин	25	[549]
	H ₃ PO ₄ : H ₂ O ₂ : H ₂ O	1:1:1	Комнатная	в	2 мин	8,0	[4]
	H ₃ PO ₄ : H ₂ O ₂ : HAc	1:1:1	»	в	3 мин	6,0	[4]
	H ₃ PO ₄ : H ₂ O ₂ : CH ₃ OH	1:1:1	»	в	2 мин	5,0	[4]
	H ₃ PO ₄ : H ₂ O ₂ : C ₂ H ₅ OH	1:1:1	»	в	2 мин	4,0	[4]
	H ₂ SO ₄ : H ₃ PO ₄ : H ₂ O	1:1:1	»	г	1 мин	3,0	[4]
	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ : H ₂ O	1:1:1	»	в	1 мин	5,0	[4]
		1:1:8	»	в ³⁾	1 мин	1,3	[752]
		1:8:1	»	в ³⁾	1 мин	14,6	[752]
		1:8:40	»	в ³⁾	1 мин	1,2	[752]
		1:8:80	»	в	10 мин	5,4	[752]
		1:8:160	»	в	10 мин	2,6	[752]
		1:8:1000	»	в	100 мин	3,8	[752]
		4:1:5	»	г	1 мин	5,0	[752]
		8:1:1	»	д	1 мин	1,2	[752]
		3:1:1	»	д	1 мин	5,9	[752]
	HCl : H ₂ O ₂ : H ₂ O	1:4:40	»	в	10 мин	2,2	[752]

		40:4:1	>	е	1 мин	5,0	[752]	
		80:4:1	>	е	1 мин	1,1	[752]	
		1:1:1	>	е	1 мин	10	[4]	
		HF : HNO ₃ : H ₂ O	>	— ⁴⁾	15 с	2	[4]	
		HF : HNO ₃ : H ₂ O ₂	>	— ⁴⁾	5 с	7	[4]	
		HF : HNO ₃ : HAc	>	д	5 с	4	[4]	
		HF : HNO ₃ : H ₃ PO ₄	>	е	5 с	4	[4]	
		HF : H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂	>	— ⁴⁾	10 с	3,5	[4]	
		0,2% Br ₂ в CH ₃ OH	>	г ²⁾	6 мин	7,5	[840]	
		0,5% Br ₂ в CH ₃ OH	>	г ²⁾	2 мин	4,0	[840]	
		1% Br ₂ в CH ₃ OH : HAc	>	г ²⁾	5 мин	1,0	[4]	
		1% Br ₂ в CH ₃ OH : H ₃ PO ₄	>	г ²⁾	10 мин	0,2	[4]	
		1N NaOH : H ₂ O ₂ : H ₂ O	>	а	4 мин	1,5	[4]	
		1N NaOH : H ₂ O ₂ : NH ₄ OH	>	а ²⁾	4 мин	4,5	[4]	
		1N KOH : H ₂ O ₂ : NH ₄ OH	>	а ²⁾	4 мин	5,5	[4]	
		NH ₄ OH : H ₂ O ₂ : H ₂ O	>	а	4 мин	7,0	[4]	
		20:7:9 ³	>	а	10 мин	1,5	[143]	
GaP		H ₃ PO ₄	—	180	1 мин	10	[847]	
InP		HCl : H ₂ O	4:1	Комнатная	д	20—30 с	8	[438]
		HCl : H ₂ O ₂ : H ₂ SO ₄	1:8:1	25	—	10 мин	0,6—0,7	[438]
		HCl : H ₂ O ₂ : H ₃ PO ₄	2:3:1	20	—	30 мин	1,5—2,0	[438]
		HCl : H ₂ O ₂ : HNO ₃	3:5:1	20	—	10 мин	~1	[438]
		HCl : HAc : H ₂ O ₂	1:1:0	20	—	2 мин	~4	[438]
			2:2:1	20	—	2 мин	~3	[438]
			1:1:1	20	—	30 мин	~20	[438]
		(KKI — 121)	1:2:1	25	—	30 мин	~30	[438]
			2:1:2	20	—	2 мин	1—2	[438]
			2:1:4	20	—	2 мин	~1	[438]
		HBr : HAc : 1N K ₂ Cr ₂ O ₇	1:1:1	Комнатная	д ²⁾	2 мин	6	[3]
		(BCK — 111)						
		HBr : H ₃ PO ₄ : 1N K ₂ Cr ₂ O ₇	2:2:1	>	д ²⁾	3 мин	6	[3]

* Буквы а—е относятся к соответствующим схемам на рис. 11.14.

¹⁾ Вертикальные стенки.

²⁾ Краевой эффект.

³⁾ На сечениях $(\bar{1}10)$ развиваются и плоскости $(\bar{2}2\bar{3})$.

⁴⁾ Плоскости с большими индексами.

⁵⁾ На сечениях $(\bar{1}10)$ при продолжительном травлении плоскости $(\bar{1}1\bar{1})$, $(2\bar{2}\bar{1})$ и $(\bar{1}\bar{1}7)$ выявляются, а плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ исчезают.

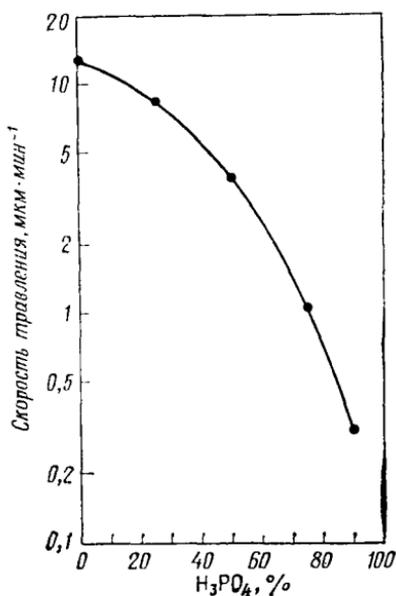


Рис. 11.15. Скорость травления грани (001) InP в различных смесях HCl— H_3PO_4 при 25 °С [840].

состава травителя (рис. 11.15) или его температуры. Увеличение степени разбавления водой или концентрации таких разбавителей, как HAc, H_3PO_4 или H_2SO_4 , приводит к понижению скорости травления, тогда как увеличение концентрации окисляющего реагента ($K_2Cr_2O_7$, Vg_2 , H_2O_2 , HNO_3 и др.) вызывает возрастание скорости травления. Повышенная химическая активность травителя за счет изменения состава или увеличения температуры часто является причиной шероховатости травленных поверхностей и, вероятно, внутренне связана с агрессивностью травителя по отношению к маскирующим материалам.

В большинстве травящих систем перемешивание приводит к более высоким скоростям травления и скруглению профилей травления у основания [840, 3]. Подобно этому и изменение состава травителя обычно изменяет профиль травления. Установлено [847], что профиль травления, полученный в GaP с помощью H_3PO_4 при температуре в диапазоне 150—200 °С, изменяется при продолжительном травлении. Тем не менее влияние времени травления на профили травления, полученные в обычно используемых травящих системах, не исследовано до настоящего времени.

Известно, что анизотропные кислотные травители вызывают локальное травление в окрестности металлических контактов

вследствие гальванического или каталитического эффектов слоя металла. В то же время щелочные травители с основой NaOH или KOH имеют тенденцию воздействовать на маскирующие слои SiO_2 , обычно применяемые в технологии приборов. В результате при использовании щелочных травителей получают плохое разрешение из-за подтравы. Более серьезная проблема, общая для большинства травителей на основе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Vg_2 , NaOH и KOH , состоит в тенденции роста скорости травления вблизи краев маски — так называемый *краевой эффект* [750]. Предполагают, что это происходит вследствие миграции адсорбированных вдоль края маски молекул травителя.

Решение перечисленных выше проблем заключается в выборе соответствующих травителей. Локализованного травления в окрестности металлических контактов можно избежать, применив изотропное травление. Проблема плохого разрешения вследствие подтравы может быть решена выбором травителя, менее агрессивного к инертной диэлектрической маске. Например, высокое разрешение обеспечивает применение NH_4OH вместо NaOH или KOH [143]. Очевидно, что краевой эффект наблюдается при высокой концентрации окисляющего реагента в травителе, когда система контролируется диффузией (см. табл. 11.3). Следовательно, в системах, дающих краевой эффект, желательно применять перемешивание [840] и работать при низкой концентрации окислителей.

Применение подходящей маски существенно для получения заданного профиля травления, поскольку она определяет степень подтравы. Это было продемонстрировано при травлении пластин InP с ориентацией (001) в HCl и в смесях $\text{HCl}-\text{H}_3\text{PO}_4$ с использованием пиролитического или осажденного в высокочастотной плазме SiO_2 . Маска из диоксида кремния, осажденного в высокочастотной плазме, дает профили травления, ограниченные плоскостями с большими индексами [840].

Следует ожидать, что локальные профили травления различны для разных геометрий и ориентаций кристалла. Экспериментальное определение профиля для некоторой ориентации, отличной от той, для которой профиль известен, требует времени и усилий. Однако на основании минимального количества экспериментальных данных по скорости можно получить профили травления для разных ориентаций, используя либо кривую Гиббса — Вульфа — Херринга [284, 907, 359], либо диаграмму Франка [246, 247, 249] (см. разд. 4.2). Анализ предполагает определение полярной кривой скоростей травления, полученных экспериментально, а не поверхностной энергии как функции направления кристалла [751].

На рис. 11.16 показана полярная диаграмма с векторами скорости R_i . В конечных точках векторов скорости изображены

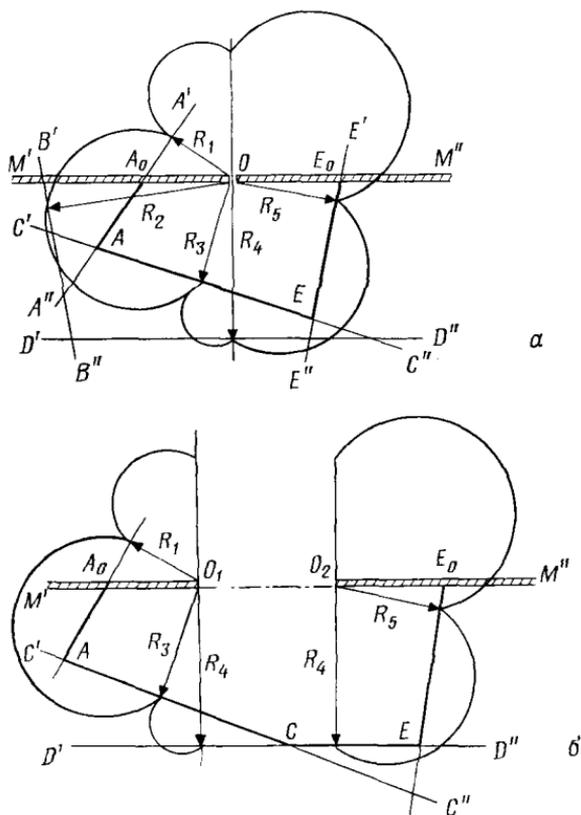


Рис. 11.16. Полярная диаграмма скорости травления как функции ориентации кристалла а) для точечного отверстия, как в случае образования ямки травления, и б) для более крупного отверстия, как в случае инертной маскирующей пленки [751].

нормали, например $A'A''$, $E'E''$ и др. Диаграмма на рис. 11.16, а соответствует образованию ямки травления в сквозном точечном отверстии, расположенном в точке O , тогда как диаграмма на рис. 11.16, б соответствует профилю травления, образованному в случае более крупного отверстия в инертной маскирующей пленке. Эти профили представлены утолщенными линиями и определяются огибающей нормалей, состоящей из нормалей или частей нормалей, достижение которых из точки O возможно без пересечения с любыми другими частями. Очевидно, что вклад нормали $A'A''$ (к радиус-вектору R_1) в данную форму — это граница AA_0 , тогда как нормаль $B'B''$ не дает никакого вклада. Кроме того, минимумы точек пересечения кривых на полярной диаграмме дают наибольший вклад в конечный профиль. Одна-

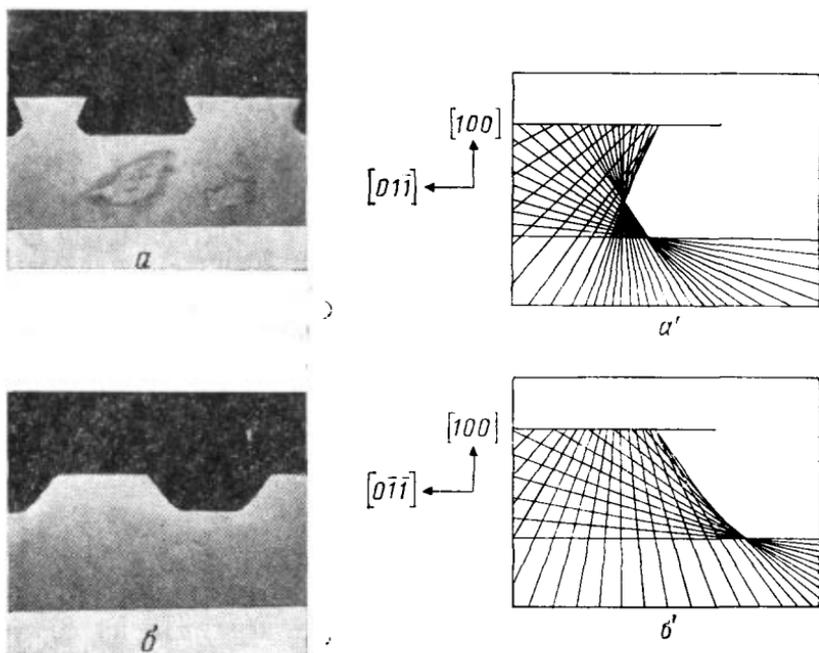


Рис. 11.17. *a, б* — микрофотоснимки поперечных сечений (011) и (01 $\bar{1}$) соответственно, полученных раскалыванием пластины GaAs (001), после травления в растворе $1\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}_2 + 40\text{H}_2\text{O}$; *a', б'* — соответствующие профили, вычисленные по полярным диаграммам скоростей травления в плоскости [001]—[110] (см. рис. 11.18) [751].

ко имеются также области, непосредственно прилегающие к этим минимумам, которые могут играть существенную роль (см. ниже).

Данные по скорости травления можно определить из профилей поперечного сечения, полученных раскалыванием перпендикулярно двум рядам канавок на одной и той же пластине (рис. 11.17, *a* и *б*) и определением края инертной маски. Что касается поворота на 90° относительно направления [001], то имеются три вектора скорости травления, соответствующие рис. 11.17, *a* ($156,5^\circ$, $0,55 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$; 217° , $1,2 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$; 270° , $1,08 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$), и два вектора скорости травления (130° , $0,65 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$; 145° , $0,5 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$) для рис. 11.17, *б*. Используя пять векторов скорости травления и минимальные промежуточные векторы между двумя любыми измеренными векторами скорости травления, вычисленные из уравнения:

$$R_{i(\min)} = \frac{R_1 \sin(\theta_i - \theta_2) + R_2 \sin(\theta_1 - \theta_i)}{\sin(\theta_1 - \theta_2)},$$

где $\theta_1 \leq \theta_i \leq \theta_2$, можно изобразить полярную диаграмму

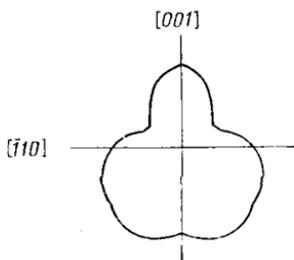


Рис. 11.18. Полярная диаграмма скорости травления в плоскости $[001]$ — $[110]$ GaAs в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}_2 + 40\text{H}_2\text{O}$ $[751]$.

кривизна стенок (рис. 11.17, б) воспроизведена на поперечном сечении, рассчитанном с помощью ЭВМ и показанном на рис. 11.17, б'.

Полярную диаграмму на рис. 11.18 можно использовать для прогнозирования профилей поперечного сечения канавок на любой пластине с ориентацией поверхности $\langle 110 \rangle$. Результат получают при повороте этой полярной диаграммы на соответствующий угол от плоскости $\{001\}$.

11.7.4. Профили травления в многослойных полупроводниках

Выбор травящего раствора для получения заданного профиля травления в многослойной полупроводниковой структуре (рис. 11.19) осуществляется исходя из практических требований. Например, при изготовлении высококачественных лазеров с травленными зеркалами на пластинах с двойной гетероструктурой (ДГ) необходимо использовать травящий раствор, который обеспечивает профиль травления с вертикальными зеркальными стенками и одинаковые скорости травления для отдельных слоев двойных гетероструктур. В то же время для изготовления биполярных транзисторов желательно использовать травитель, селективно травящий верхний активный слой.

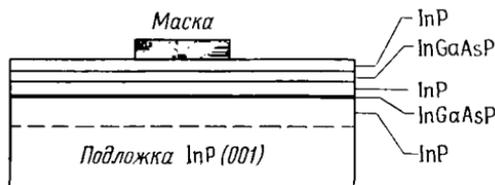


Рис. 11.19. Поперечное сечение пластины InGaAsP—InP с двойной гетероструктурой.

Нет четких правил, соблюдение которых обеспечивало бы выбор подходящего травящего раствора для использования при изготовлении конкретного прибора. Некоторые растворы травят четверной слой без травления слоя соединения $A^{III}BV$, тогда как действие других растворов является противоположным. Имеются также растворы, травящие и тот и другой слой и, кроме того, обеспечивающие одинаковые скорости травления для отдельных слоев двойных гетероструктур. Особенности травления общеизвестных многослойных полупроводниковых материалов в разных травящих растворах отражены в табл. 11.4, а профили травления показаны на рис. 11.20. Скорости травления, согласно литературным источникам или определенные автором на основании оригинальных опубликованных фотоснимков поперечных сечений, травленных в различных растворах, и соответствующие профили травления также включены в табл. 11.4. Опубликованы данные о свойствах подвергнутых травлению многослойных полупроводниковых материалов GaAlAs—GaAs [135, 513, 822], GaAsP—GaP [594], InGaP [593] и InGaAsP—InP [654].

Отношение скоростей травления многокомпонентных и бинарных слоев двойных гетеропереходных структур зависит от химической активности травящих реагентов, а также от состава и температуры травящего раствора. Тем не менее знание возможностей травления химических растворов полезно при выборе травителя для получения определенного профиля травления в заданном двойном гетеропереходном слое. При необходимости получить профиль травления лишь в самом верхнем слое скорость его травления должна быть выше скорости травления лежащего под ним слоя.

На рис. 11.21 показана зависимость скорости травления грани (001) соединений GaAs, $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ и $Al_{0,5}Ga_{0,5}As$ от молярного отношения γ_m 35% H_2O_2 к NaOH [469]. Как можно заметить, вначале скорость растет с увеличением γ_m , а затем падает. Молярное отношение γ_{max} , при котором достигается максимальная скорость травления, изменяется с концентрацией (vN) NaOH и содержанием алюминия x согласно эмпирическому соотношению

$$\gamma_{max} = Av^{-B},$$

где постоянные A и B имеют значения 8 и 0,6, и 5,1 и 0,03 при 30 °C для $x=0$ и $x=0,3$ соответственно. В соответствии с рисунком отношение скоростей травления для $Al_xGa_{1-x}As$ и GaAs может быть меньше или больше единицы в зависимости от величины γ_m , и при увеличении содержания алюминия скорость растет при меньших значениях γ_m , но падает при более высоких γ_m . Зависимость скорости травления грани (001) соединений GaAs, $Al_{0,07}Ga_{0,93}As$ и $Al_{0,27}Ga_{0,73}As$ от объемного отноше-

Таблица 11.4. Характер травления и профили сечений (110) и $\bar{1}\bar{1}0$ поверхности (001) некоторых многослойных полупроводников в разных растворах

Пластина с двойной гетероэпитаксией	Система травления	Состав травителя	Температура травления, °C	Относительная скорость травления*	Профиль травления**	Время травления, мин	Глубина травления, мкм	Литературный источник
$Al_xGa_{1-x}As - GaAs$ ($x > 0,2$)	HCl, HF	—	25	$v_2 > v_1$	—	—	—	[594]
$Al_xGa_{1-x}As - GaAs$ ($x > 0,42$)	HCl	—	Кипение	$v_2 > v_1$ $v_2 < v_1$	—	—	—	[18]
$Al_xGa_{1-x}As - GaAs$	$H_2O_2 : NH_4OH$	1:1, 1:5, 1:10 1:20	20	$v_2 \approx v_1$	—	—	—	[18]
$Al_{0,3}Ga_{0,7}As - GaAs$	$H_2O_2 : 0,5N NaOH$	$< 10^1$)	30	—	—	1	~ 8	[18]
		10^1)	30	$v_2 < v_1$	а, г или д	1	~ 3	[469]
		$> 10^1$)	30	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[469]
$Al_{0,5}Ga_{0,5}As - GaAs$	$H_2O_2 : 0,5N NaOH$	$< 7,5^1$)	30	$v_2 < v_1$	—	—	—	[469]
		$7,5^1$)	30	$v_2 \approx v_1$	—	1	2,5	[469]
		$> 7,5^1$)	30	$v_2 > v_1$	—	—	—	[469]
$Al_{0,22}Ga_{0,78}As - GaAs$	$CH_3OH : H_3PO_4 : H_2O$	3:1:1	25	$v_2 \approx v_1$	а	1	~ 2	[469]
$InGaP - GaAs$	HNO_3	—	25	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[593]
$InGaAsP - InP$	HCl	—	20	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[5]
	HCl : H_2O	1:1	20	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[5]
	HCl : H_2O_2	1:1	20	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[5]
	HCl : HAc	1:1	20	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[5]
	HCl : HAc : H_2O_2	1:1:1	20	$v_2 \approx v_1$	а	4	6,0	[5]
	(KKI-121)	1:2:1	50	$v_2 \approx v_1$	а	4	~ 12	[258]
	HCl : $H_3PO_4 : H_2O_2$	1:1:1	20	$v_2 \approx v_1$	а	4	3,0	[6]
	HCl : HNO_3	1:2	20	$v_2 \approx v_1$	в	5	22	[6]
		1:1	20	$v_2 \approx v_1$	б	5	34	[6]
		2:1	20	$v_2 \approx v_1$	б ²)	5	36	[6]
	HBr	—	20	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[6]

HBr : H ₂ O ₂	1:1	20	$v_2 \approx v_1$	г	1	8	[6]
HBr : HAc	1:1	20	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[5]
HBr : H ₃ PO ₄	1:1	20	$v_2 \ll v_1$	—	—	—	[5]
HBr : HNO ₃	1:1	20	$v_2 > v_1$	е	1	12	[5]
HBr : HNO ₃ : H ₂ O	1:1:5	20	$v_2 > v_1$	е	1	7	[5]
HBr : HCl	2:1	20	$v_2 \approx v_1$	д	1	3	[5]
0,1% Br ₂ в CH ₃ OH	—	20	$v_2 \approx v_1$	ж	15	2	[5]
0,2% Br ₂ в CH ₃ OH	—	20	$v_2 \approx v_1$	ж	9	2	[5]
0,4% Br ₂ в CH ₃ OH	—	20	$v_2 \approx v_1$	ж	6	3	[5]
1% Br ₂ в CH ₃ OH	—	20	$v_2 \approx v_1$	ж	3	3	[5]
2% Br ₂ в CH ₃ OH	—	20	$v_2 \approx v_1$	ж	2	4,5	[5]
4% Br ₂ в CH ₃ OH	—	20	$v_2 \approx v_1$	ж	1	12	[5]
H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ : H ₂ O	1:1:1	20	$v_2 \gg v_1$	—	—	—	[5]
H ₂ SO ₄ : HCl : 2N K ₂ Cr ₂ O ₇	1:2:3	20	$v_2 \gg v_1$	—	—	—	[5]
HBr : HAc : 1N K ₂ Cr ₂ O ₇	5:5:1	20	$v_2 \approx v_1$	а, д	—	—	[6]
(BCK-221)	2:2:1	20	$v_2 \approx v_1$	а, д	4	7	[6]
(BCK-113)	1:1:2	20	$v_2 \approx v_1$	а, д	—	—	[6]
(BCK-115)	1:1:3	20	$v_2 > v_1$	е	—	—	[6]
(BCK-111)	1:1:5	20	$v_2 > v_1$	е	—	—	[6]
HBr : H ₃ PO ₄ : 1N K ₂ Cr ₂ O ₇	1:1:1	20	$v_2 \approx v_1$	а, д	2	7	[3]
(BPK-221)	2:2:1	20	$v_2 \approx v_1$	а, д	3	3,5	[3]
(BCK-111, BPK-221) (перемешиваемые системы)	См. выше	20	$v_2 \approx v_1$	а	—	—	[3]

* v_1 — скорость травления двойного соединения, v_2 — скорость травления сплава.

** Буквы «а—ж» соответствуют указанным на рис. 11.20.

1) Молярное отношение H₂O₂ и NaOH.

2) Плоскости {111} становятся доминирующими при увеличении концентрации HCl.

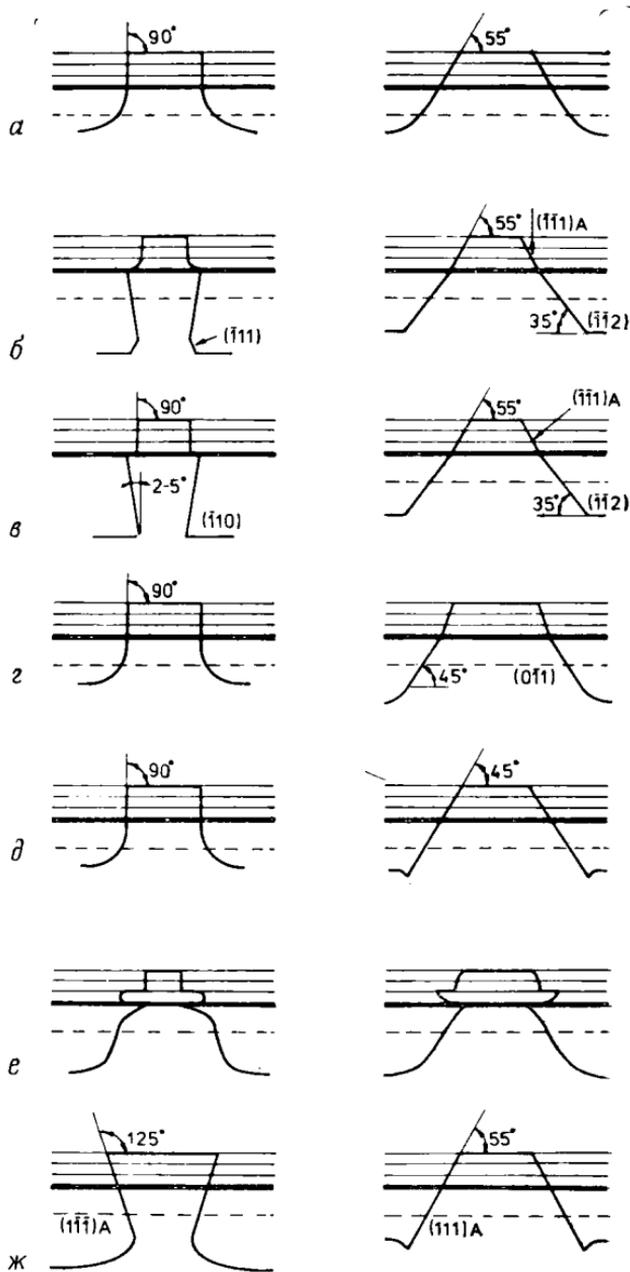


Рис. 11.20. Схематическое изображение профилей травления для плоскостей скола (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$, полученных на грани (001) пластин InGaAsP—InP [5].

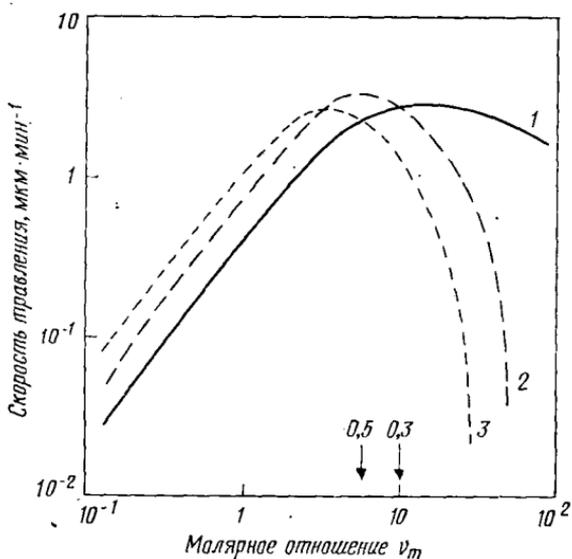


Рис. 11.21. Зависимость скорости травления грани (001) соединений GaAs (1), $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ (2) и $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ (3) от молярного отношения 35% H_2O_2 и 0,5 N NaOH при 30 °С. Стрелки над осью γ_m показывают значения γ_m , для которых отношение скоростей травления GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при $x=0,3$ и $x=0,5$ соответственно равно единице [469].

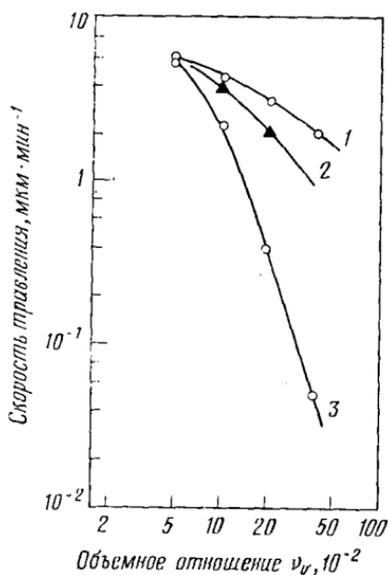


Рис. 11.22. Зависимость скорости травления GaAs (1), $\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{As}$ (2) и $\text{Al}_{0,27}\text{Ga}_{0,73}\text{As}$ (3) от объемного отношения γ_v 33% H_2O_2 и 25% NH_4OH при 20 °С [18].

ния γ_v другого щелочного травящего раствора (33% H_2O_2 и 25% NH_4OH) показана на рис. 11.22. Можно заметить, что при $\gamma_v \approx 0,05$ скорости травления практически одинаковы для трех слоев, однако при $\gamma_v > 0,05$ скорость падает с увеличением содержания алюминия в AlGaAs . В то же время концентрированная кипящая HCl травит GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при $x < 0,42$ практически с одинаковой скоростью, а при $x > 0,42$ скорость травления твердых растворов быстро возрастает с концентрацией алюминия [18]. Четверное соединение InGaAsP не травится в HCl и HBr , но смеси HCl и HBr , а также растворы HCl и HBr , содержащие HNO_3 или H_2O_2 , травят слои InP и InGaAsP с примерно одинаковой скоростью [18]. Смесь $1\text{H}_2\text{SO}_4-1\text{H}_2\text{O}_2-1\text{H}_2\text{O}$ травит четверной слой InGaAsP , но не воздействует на бинарный слой InP .

Для изготовления зеркальных лазерных граней в системе InGaAsP-InP была разработана двухступенчатая процедура [258]. Она применяется в тех случаях, когда реагент не травит один из слоев в двойной гетеропереходной структуре. Здесь на первом этапе используется либо плазменное, либо химическое травление для того, чтобы пройти насквозь все слои двойной гетеропереходной структуры и получить примерно вертикальные стенки. На втором этапе используется анизотропное травление для планаризации грани. Использование этого метода может привести к возникновению небольших выступов и нерегулярностей в активном слое, которые, однако, можно уменьшить, проведя очень короткое травление либо перед вторым этапом, либо после него в травителе, действующем на этот слой селективно.

11.7.5. Методы травления с остановкой

Изготовление интегральных схем некоторых типов базируется на операциях, при которых травится слой кремния одного типа проводимости, но не травится лежащий под ним слой проводимости другого типа или слой с другой концентрацией легирующей примеси. Для этой цели используются методы химического [303, 101, 485, 561] и электрохимического [857, 815, 533, 886, 439] травления. В случае химического травления травитель Дэша ($1\text{HF}+3\text{HNO}_3+10\text{HAc}$) или его варианты пригодны для травления слоев p^+ - или n^+ -типа, осажденных на слои n - или p -типа [561]. При другом подходе используется зависимость скорости травления Si от концентрации легирующей примеси в травителе KOH — изопропанол — вода, который не действует на p^+ -область (рис. 11.23). Система этилендиамин — пирокатехол — вода также действует на p^+ -область как стопор [303, 101]. Если требуется удалить p -область с большого кремниевого $p-n$ -перехода с помощью системы $\text{HNO}_3-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ или

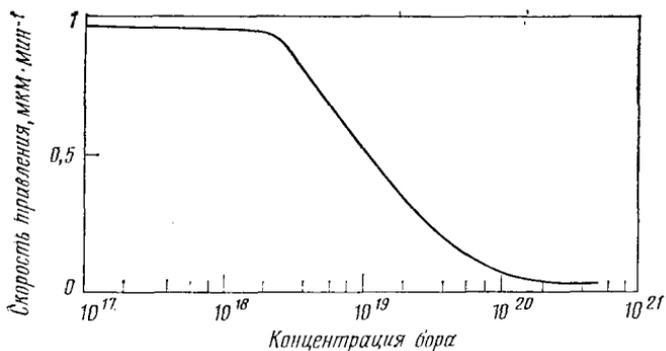


Рис. 11.23. Скорость травления Si с ориентацией (100) в травителе KOH — изопропанол — вода при 80 °С как функция концентрации бора [485].

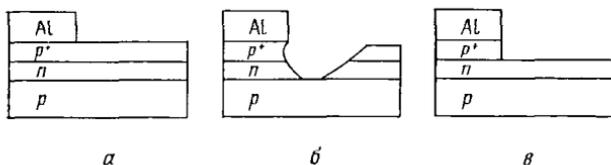


Рис. 11.24. Влияние состава раствора на избирательное травление *p*-слоя, лежащего под слоем алюминия: *a* — исходная конфигурация; *б* — конфигурация после травления в селективном травителе; *в* — конфигурация после травления в неселективном травителе [744].

HNO_3 — HF — HAc без воздействия на n -область, предложено использовать сильноразбавленные растворы, обеспечивающие низкие скорости травления (область F на рис. 10.2) [744].

Некоторые кремниевые приборы содержат металлические слои, например из алюминия, осажденные на p -слой для подключения к базовому слою n -типа, как схематически показано на рис. 11.24, *а*. Прилежащий к слою алюминия p -слой можно удалить травлением, однако благодаря гальваническому или каталитическому влиянию слоя алюминия селективное (анизотропное) травление дает конфигурацию, показанную на рис. 11.24, *б*. Неселективный (изотропный) травитель приводит к конфигурации, показанной на рис. 11.24, *в*.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Настоящее приложение включает шесть таблиц, содержащих рецепты травителей и полирующих растворов простого состава. Обзоры по травителям с усложненным составом читатель может найти в работах [676, 416, 24, 271, 686, 669, 450].

В табл. А1 приведены обычные концентрации некоторых жидких реагентов, выпускаемых промышленностью. Следующие четыре таблицы содержат рецепты травителей для щелочных галоидов (табл. А2), изоляторов и диэлектриков, отличных от щелочных галоидов (табл. А3), металлов и металлических сплавов (табл. А4) и элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений (табл. А5). Наконец, табл. А6 содержит составы полирующих растворов.

Составы жидких травителей выражены как объемное отношение концентраций жидких компонент, тогда как содержание твердых компонент, например в травителях-расплавах, выражено в весовом отношении. Описанные в литературе концентрации жидких реагентов немного варьируются, однако это имеет значение только при получении точных данных по скорости травления.

В таблицах использованы следующие сокращения:

- MeOH — метиловый спирт,
- EtOH — этиловый спирт,
- PrOH — пропиловый спирт,
- BuOH — бутиловый спирт,
- HexOH — гексиловый спирт,
- HFr — муравьиная кислота,
- HAc — уксусная кислота,
- HTr — винная кислота,
- ADP — дигидрофосфат аммония,
- KDP — дигидрофосфат калия,
- RDP — дигидрофосфат рубидия,
- TGS — триглицин сульфат.

Таблица А1. Процентный состав некоторых жидких реагентов, часто используемых при приготовлении травящих и полирующих растворов

Реагент	%	Реагент	%
H ₂ O ₂	30	HBr	48
H ₂ SO ₄	98	HCl	38
H ₃ PO ₄	85	HF	48—49
CH ₃ COOH ледяная	99,9	HBF ₄	50
HNO ₃	70	H ₂ SiF ₆	30

Таблица А2. Селективные травители для галогенидов щелочных металлов

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
AgBr	(100)	NaHSO ₄	—	[433]
CsI	(100)	100 мл MeOH + 25 мг CuCl ₂ 5—40 мг CuCl ₂ ·2H ₂ O на 1 л 96% EtOH 5—100 мг CuCl ₂ ·2H ₂ O на 1 л MeOH	Комнатная температура То же »	[848] [720, 725] Там же
KBr	(100)	HAc Абсолютный EtOH Насыщенный раствор PbCl ₂ в абсолютном EtOH HPr + 1,75% BaCO ₃ HxOH, насыщенный CdI ₂	Комнатная температура, 3 с; отмывка в CCl ₄ 50 °С, 10—15 с 50 °С, 10—15 с 10 с — 1 мин; отмывка: петролейный эфир Комнатная температура	[548] [749] [313] [168] [313]
	(110)	»	Комнатная температура, 3—5 с	Там же
	(111)	»	Комнатная температура, 5—10 с	»
	(112)	85% HF, насыщенный CdI ₂ »	Комнатная температура Комнатная температура, 3—5 с	» »
KCl	(100)	10 мг FeCl ₃ в 25 мл PrOH EtOH, насыщенный BaBr ₂ на 1/3—1/4 HAc, насыщенный Zn ⁺⁺ MeOH или HxOH, насыщенный CdI ₂ HPr + 1,75% BaCO ₃	Комнатная температура, 1—2 мин; добавление 1—2 капель H ₂ O облегчает образование ямок — — — 10 с — 1 мин	[787] [548, 51] [698] [313] [168]
	(110)	HxOH, насыщенный CdI ₂	1—2 с	[313]
	(111)	MeOH, насыщенный CdI ₂ 85% HF, насыщенный CdI ₂	— —	Там же »
	(112)	»	—	»
KCl — KBr	(100)	MeOH, насыщенный PbCl ₂	—	[786]
KI	(100)	PrOH Пиридин HxOH, насыщенный CdI ₂	Отмывка в CCl ₄ — —	[548] Там же [312]
	(110)	85% HF HxOH, насыщенный CdI ₂	— 1—2 с	[313] Там же
	(111)	»	3—5 с	»
	(112)	85% HF »	— 3—5 с	» »
LiF	(100)	Раствор 1HF + 1HAc + 1% HF, насыщенный FeF ₃ 2·10 ⁻⁶ молярной части FeF ₃ в H ₂ O 0,27 г FeF ₃ + 50 мл HF	25 °С, 30—60 с; отмывка: EtOH, безводный эфир; выявляет как введенные, так и ростовые дислокации 1 мин; выявляет в основном введенные дислокации 10 с	[416] [294] [394]
	(110)	50% HF, насыщенный FeCl ₃ + 50% фтороборная кислота	100—200 с; выявляет ростовые дислокации	[313]
	(111)	85% HF	—	Там же
	(111), (112)	50% HF, насыщенный FeCl ₃ + 50% фтороборная кислота	15—30 с	»
NaCl	(100)	HAc ~10 ⁻² моль/л CdO в HAc 0,1 моль/л FeCl ₃ в HAc CdCl ₂ в EtOH 1—10 мг/л CdCl ₂ в MeOH 3 г/л HgCl ₂ в EtOH 85% HF	0,1 с — — 15 мин 25 °С, 30 с 5—10 с	[548, 695] [695, 49] [539, 599, 49] [325, 330, 722] [328] [548] [313]
	(110)	85% HF 98—100% HF MeOH, насыщенный CdI ₂	5—10 с 30 с —	Там же [326] [313]

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник	
	(111)	85% HFг MeOH, насыщенный CdI ₂	1 с	—	Там же
		98—100% HFг MeOH	30 с	—	[326] [47, 48]
	(120), (112)	85% HFг, насыщенный CdI ₂		—	[313]
	(775)	MeOH 200 мл HAc+60 мл HNO ₃ +720 мг CdO		—	[467] Там же
NaF	(100)	HPr+1,75% BaCO ₃ 10 г MgCl ₂ или 5 г Mg(NO ₃) ₂ на 1 л H ₂ O 4 г/л FeCl ₃ в HAc	30 с; отмывка: эфир	—	[168] [186] [184]
			30 с с перемешиванием; отмывка: ацетон		
NaI	(100)	HAc, насыщенный ZnO и CuSO ₄		—	[915]
NH ₄ Cl	(100)	CdCl ₂ в MeOH		—	[322]
RbI	(100)	PrOH, насыщенный BiI ₃ или CdI ₂	30 с		[312]
	(110), (111), (112)	85% HFг	3—5 с		[313]

Таблица А3. Селективные травители для изоляторов и диэлектриков, кроме галогенидов щелочных металлов

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
Al_2O_3	{0001}, {11 $\bar{2}$ 0}, {22 $\bar{4}$ 3}	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	680 °С, 90—165 с	[881]
	{10 $\bar{1}$ 1}	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	600 °С, 150—180 с	Там же
	{10 $\bar{1}$ 2}	KOH	335 °С, 5—8 мин	[912]
	{0001}	KHSO_4	600 °С, 5 мин	[233]
$\text{BaCd}(\text{HCO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Несколько плоскостей	KOH	320 °С, 3 мин	[437]
		H_2O	22 °С, 5 с	[230]
BaF_2	(111)	HCOOH , CH_3COOH	22 °С, 5—10 мин	Там же [640]
		0,4—2% HNO_3	Комнатная температура, 8—15 мин; в 0,4% кислоте образуются ямки различной формы	
		0,03—8,9 М щавелевая кислота	26—110 °С, 10 мин; морфология ямки изменяется в зависимости от температуры и концентрации травителя	[641]
BaFCl	(001)	Различные кислоты и соли кислот	Различные температура и концентрация	[763, 477]
		HNO_3 , HCl , HClO_4	Различные температуры; морфология ямки изменяется в зависимости от концентрации кислоты	[642, 81]
BaMoO_4 BaSO_4 (барит)	(001)	HF	Комнатная температура	[767]
	(001), (110)	10—50% HNO_3 H_2SO_4	35 °С, 30 с Комнатная температура или 100 °С, 40 мин; выявляет краевые и винтовые дислокации; ямки на краевых дислокациях более крупные и глубокие	[38, 36] [626], [627]

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
		HCl	120 °С, 1 ч; выявляет только краевые дислокации	[626]
		KOH	Комнатная температура; выявляет краевые и винтовые дислокации; ямки на краевых дислокациях более крупные и глубокие	[626]
BaWO ₄	(011), (102) (001)	H ₂ SO ₄ Разбавленный водный раствор KOH (14 г KOH в 10 мл H ₂ O)	100 °С, 40 мин Комнатная температура, 1 ч	[627] [606, 607]
B ₄ C	Разные плоскости	Термическое травление в воздухе или в вакууме	в 550 °С, 1 ч	[553]
Be ₂ SiO ₄ C (графит)	— (0001)	0,5 М NaOH Na ₂ O ₂ расплав	350 °С, 50 000 кПа, 4—10 ч 360—450 °С; 10 мин; спиральные и обычные ямки	[754] [610, 611]
		O ₂	550 °С, давление O ₂ составляет 700—4900 кПа; ориентация ямки изменяется в зависимости от давления; очистка в кипящей HNO ₃ и отмывка в H ₂ O	[612]
CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ ·3H ₂ O (сколецит)	(010)	H ₃ PO ₄ , HCl, HF	Различные концентрация и температура	[420]
CaCO ₃ (кальцит)	(010), (001)	100% молочная кислота	35 °С, 12 мин; при увеличении температуры время травления уменьшается	[78, 600]
		HCl, HNO ₃ , HAc, лимонная кислота	Различные температура и концентрация	[672, 625, 320]
CaF ₂	(111)	H ₂ SO ₄ Кислоты и соли кислот 5HNO ₃ +1HClO ₃ +5H ₂ O	Комнатная температура, 20 мин Комнатная температура Комнатная температура, 15 мин; ямки различной формы в за-	[108] [619] [623]

	(100)	H ₂ SO ₄ , HCl	зависимости от наклона дислокаций	
			Комнатная температура; морфология ямки изменяется в зависимости от концентрации кислоты	[410]
CaSO ₄ ·2H ₂ O (гипс)	(010)	HNO ₃	Комнатная температура, 2—6 мин	[636, 673]
CaWO ₄	(001), (100), (110)	0,1N KOH	Комнатная температура, 4 мин	[673]
		1—2 N HAc+3 части насыщенного водного раствора CrO ₃ (можно использовать и другие органические кислоты)	60 °C, 1 мин; соотношение компонент не является критическим	[607]
	(100), (001)	1 HF+ 2 части насыщенного водного раствора CrO ₃	Комнатная температура, 20 мин; выявляет винтовые дислокации	[508]
		1 HF+2 части насыщенного водного раствора CrO ₃ +NH ₄ Cl или NaCl	Комнатная температура, 20 мин; выявляет краевые и винтовые дислокации	[607]
Ca(WO ₄) _x (MO ₄) _{1-x}	(011)	1—2 N HAc+3H ₂ CrO ₄	60 °C	[37]
Cd(COOH) ₂ ·3H ₂ O	(111)	20% HCl	Комнатная температура, 2 мин	[35]
CoO	(110), (100)	1 N HCl или 1 N HNO ₃	Комнатная температура, 90 с	[34]
		HF	Комнатная температура, 5 мин	[572]
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Разные плоскости	H ₂ O	Комнатная температура	[708]
C(NH ₂) ₂ ·Al(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (GASH)		(0001)	H ₂ O	Комнатная температура, 30 с
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ , YGdTmGa _{0,8} Fe _{4,2} O ₁₂	Разные плоскости	3 HAc+1 MeOH	Комнатная температура, 5 мин	[622]
		H ₃ PO ₄	140—170 °C, 1—15 мин; для уменьшения теплового удара охлаждать в тяжелом масле при 70 °C, затем отмыть в 15%-ной KOH для удаления кислоты	[545]
β'-Gd ₂ (MO ₄) ₃	(001)	HNO ₃ , HCl	Комнатная температура, 10—45 с; любые разбавления	[79]
HgI ₂	(001)	1—2% Br ₂ в MeOH	Комнатная температура	[65]

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
COOKC ₆ H ₄ COOH (фталат калиевой кислоты)	{001}	1 H ₂ O+5 ацетон	Комнатная температура, 5—10 с	[275]
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O, NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O, K(Al, Cr)(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (квасцы)	(111)	Винная кислота в EtOH H ₂ O	Комнатная температура »	[316] [309, 860]
KClO ₄	(001)	1—18 M H ₂ SO ₄ +1 (0.25)M Na ₂ SO ₃	Комнатная температура, 2—3 мин	[644]
	(110)	9 MeOH+1 (0.2)N H ₂ SO ₄ 10 частей насыщенного водного раствора NH ₄ Cl+1 H ₂ O	Комнатная температура, 10 с Комнатная температура, 5 с	[85] Там же
K ₂ Cr ₂ O ₇ (КВС)	Разные плоскости	H ₂ O, HFг MeOH, EtOH, HAc, HPr	Комнатная температура, 5 с Комнатная температура, 0.5—3 ч	[719] Там же
KFCa ₄ (SiO ₅) ₄ ·8H ₂ O (апофиллит)	(001)	0.6—6 N водный раствор NH ₄ HF ₂	Комнатная температура; морфология ямки изменяется в зависимости от концентрации травителя	[421]
KH ₂ PO ₄ (KDP)	(100), (101)	H ₂ O, HFг HAc	Комнатная температура, 2 с Комнатная температура, 6 мин	[730] Там же
KMgF ₃	(001)	HCl, HNO ₃ , разбавленная H ₂ SO ₄	100 °C, 0.5—3 мин	[100]
KN ₃ , RbN ₃	(001)	MeOH	Комнатная температура	[241]
KD ₂ PO ₄ (DKDP)	(100), (101)	H ₂ O	»	[799]
LaBr ₂	(100)	1 HNO ₃ +4 H ₂ O	60 °C	[802]
α-LiIO ₃	(0001̄)	H ₂ O	Комнатная температура, <2 мин; отмывка: n-гексан	[796]
		5—20% недосыщенный раствор LiIO ₃	Комнатная температура, <5 мин	Там же
		0.2—2% KOH или NaOH	Комнатная температура, 30 с; отмывка: бензол	»

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литератур- ный источник
(Mg, Fe) ₂ SiO ₄ (оливин)	(100), (010), (001)	HF+HCl+лимонная кисло- та HCl, HI, HF, HClO ₄ и т. д.	Комнатная температура, не- сколько минут	[454]
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Разные плоскости	H ₂ O	Комнатная температура	[378]
Mn ₂ FeO ₄	(100)	1 HNO ₃ +1 HAc+3 H ₂ O	105 °С, 10 ч	[708]
NaB ₄ O ₇ ·10 H ₂ O (бура)	Разные плоскости	H ₂ O+ацетон	Комнатная температура	[806]
NaBrO ₃	(111)	2 HFr+8 HAc+3 мг/мл Cu(NO ₃) ₂	»	[458]
NaCd(HCO ₂) ₂	{001}, {010}, {110}	H ₂ O	22 °С, 5—10 с	[231]
NaClO ₃	(100), (110), (111)	HAc HFr	22 °С, 5 мин Комнатная температура, не- сколько секунд	Там же [457]
NaNO ₂	(010)	8 HAc+1 HFr 10% NaOH или NH ₄ OH	Комнатная температура, 15 с Комнатная температура, не- сколько секунд; выявляет об- ласти	Там же [583]
NaNO ₃	(100)	HAc	Комнатная температура; вы- являет ямки и области	Там же
NbC	(100)	3 HF+10 HNO ₃	Комнатная температура	[204]
Nb ₂ O ₅	(010)	H ₂ SO ₄	20 °С, 30—60 с	[839]
Nd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (неодим-галлиевый гранат)	(111), (100)	1 HF+1 HNO ₃ H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄	Кипящая 110 °С, 5 мин	[898]
(NH ₃ C ₃ H ₇) ₂ PtX ₆ (X=Cl, Br)	(010), (100)	1 MeOH+19 EtOH	—	[753]
(NH ₃ C ₃ H ₇)SnX ₆ (X=Cl, Br)	(010), (100)	1 MeOH+19 EtOH	Комнатная температура, не- сколько секунд	[80]
NH ₄ ClO ₄	(001), (101), (210)	BuOH	То же 22 °С, 5—30 с	Там же [895]
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (ABC)	Разные плоскости	95,5% EtOH H ₂ O, HFr	Комнатная температура Комнатная температура, 2—3 с	[671] [589]

NH ₄ H ₂ PO ₄ (ADP)	(100), (101)	НAc	Комнатная температура, 20—30 мин	Там же
		H ₂ O+фталат калиевой кислоты HAc+Rb ⁺ -ионы	Комнатная температура, 1 мин	[201]
NiSO ₄ ·6H ₂ O Фенантрен	(001) (001), (010), (201̄)	EtOH	Комнатная температура. 10—15 с	[819]
		Олеум (20% SO ₃ +H ₂ SO ₄) (1:1—9)	60—80 °C. 1—2 мин 273 °C. 2 мин	[568]
PbMoO ₄	(001), (100)	Бензол, бромбензол	Комнатная температура, 30—60 с	Там же
		1 N NaOH 1 CrO ₃ +3 H ₃ PO ₄	25 °C. 6—60 с 25—100 °C	[514] Там же
RbH ₂ PO ₄ (RDP)	(100)	71% HNO ₃ 1 HAc+1 H ₂ O	25 °C. 15 с Комнатная температура	[308] Там же
		HAc+KI до насыщения Ацетон, диметилфталат	» » Комнатная температура, 10 с;	[167] Там же
RDX (циклотриметилен тринитратин) α-S	{111}, {001}, {210} (001), (111)	CS ₂	отмывка: H ₂ O Комнатная температура; выявляет краевые дислокации	[319]
Салол	(010)	CS ₂ +толуол EtOH+7 H ₂ O	То же Комнатная температура. 9 с;	Там же [552]
SiO ₂ (кварц)	{0001}	Гидротермическое травление	—	[158]
	{0110}	2 HF+3 H ₂ O	Комнатная температура. 1—10 ч	[635]
		NaOH, расплав Гидротермическое травление	— —	[426] [426, 430]
	{011̄1}	2 HF+3 H ₂ O	Комнатная температура, 1—10 ч; спустя 1 ч травятся ямки и спирали	[635]
	{0001}, {0110}, {1120}	КОН. NaOH. расплавы Концентрированная HF	— Комнатная температура	[645] [579]
Разные плоскости		40 г NH ₄ HF ₂ в 60 мл H ₂ O	Комнатная температура. 3—5 ч	[883]

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
$\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ SnI_2	(111), (110) (010)	H_2SO_4 0,15 М HCl	160 °С, 4 мин Различные температуры, несколько минут Комнатная температура, 20—30 с	{828} {200} {197}
SnI_4	(111)	Насыщенный раствор CdI_2 в смеси (1:1) с HAc и NH_4OH 0,15 М HCl	Различные температуры, несколько минут	{200}
SrWO_4	(001)	Разбавленный водный раствор KOH	Комнатная температура	{609}
TGS	(001), (110)	H_2O	Комнатная температура, на влажной ткани	{651, 588}
TiB_2	(0001)	$1 \text{HNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	55—60 °С, 20—60 мин	{567}
TiC	(100)	H_2SO_4	Кипящая, 1 мин	{899}
TiO_2	{110}, {111}, {001}, {100}	H_3PO_4	Кипящая, 2—3 мин	{370}
YAl_2O_4	(001)	H_2SO_4 KOH	Горячая, 10—30 мин 400 °С, 20 мин	Там же →
$\text{Y}_x\text{Er}_{1-x}\text{LiF}_4$	(0001)	H_3PO_4	380 °С, 1 ч	{164}
YFeO_3 (Y=Y, La, Gd, Sm, Tb)	(110)	$1 \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$	95 °С	{418}
$\text{Y}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	{110}, {112} {100}	Разбавленная HNO_3 H_3PO_4	Горячая 190 °С, 3—10 мин	{15} {586}
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (алюмоиттриевый гранат)	{100} (111)	H_3PO_4 H_3PO_4	150 °С, 3—10 мин 220 °С, 1 ч; ямки травления	Там же {522}
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и замещенные гранаты	(110) (110), (211)	H_3PO_4	Горячая, 5 мин	{474}
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	(100), (110), (111), (112) (110), (211)	1 часть насыщенного раствора $(\text{COOH})_2 + 1 \text{H}_3\text{PO}_4$ H_3PO_4	Кипящая, 10—15 мин	{273}
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	(100), (110), (111), (112) (110), (211)	H_3PO_4	250 °С, несколько минут	{587}
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	(100), (110), (111), (112) (110), (211)	Разбавленная HCl	Горячая	{805}
ZnB_2 , HfB_2	(0001)	$4 \text{HF} + 1 \text{HNO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$	25—30 °С, 10—15 мин	{567}
ZrC	(100)	H_2SO_4	Кипящая	{898}

Таблица А4. Дислокационные травители для металлов и сплавов металлов

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
Ag	(100), (111)	0,18 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + (2 \text{ г } \text{CrO}_3 + 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O})$, (1:1) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + (5 \text{ г } \text{CrO}_3 + 25 \text{ мл } \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ мл } \text{HCl})$ (от 125:25:2 до 50:20:1) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (от 0:100 до 100:10)	Комнатная температура, 8 мин Комнатная температура	{150} {318, 63}
As+25,5% Sb	(111)	3 $\text{HF} + 5 \text{HNO}_3 + 3 \text{HAc}$ + несколько капель Br_2	Комнатная температура, несколько секунд Комнатная температура, 1—2 с; отмывка: H_2O ; раствор сохраняется 1 мес	{442} {16}
Au	(111)	15 мл $\text{HNO}_3 + 45 \text{ мл } \text{HCl} + 0,6 \text{ г } \text{ZnCl}_2$, AlCl_3 или CuCl_2	15—20 °С, 1—2 мин; добавление CuCl_2 приводит к образованию крупных и мелких ямок, соответствующих красным дислокациям противоположного знака	{342}
Be	(0001)	Разбавленный водный раствор AgNO_3 , SnCl_2 или AuCl_3	Комнатная температура	{731}
Bi	(0001)	$\text{HNO}_3 + \text{HAc}$ (H_3PO_4 или спирт)	Комнатная температура; время травления: от нескольких секунд до нескольких часов в зависимости от концентрации HNO_3 и природы разбавителя	{661}
		I_2 или Br_2 в спирте	Комнатная температура; время травления: от нескольких секунд до нескольких часов в зависимости от концентрации I_2 или Br_2 и природы спирта	Там же
		0,01—0,05 М FeCl_3 в MeOH или EtOH	Комнатная температура, 10 с—2 мин	→
		0,1—2 М AgNO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или CuSO_4 (водные растворы)	Комнатная температура; время травления: от нескольких секунд до нескольких часов	→

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
		1 часть (1—50%) водного раствора $\text{CrO}_3 + 5 \text{HAc}$	$> 100^\circ \text{C}$, 5 с	[852]
Bi — 12% Pb	(111)	4 части (70%) $\text{HNO}_3 + 7$ частей насыщенного раствора $\text{HTg} + 1 \text{H}_2\text{O}$	Комнатная температура, 5—10 мин	[82]
Cd	—	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 + \text{EtOH}$, (от 1:1:1 до 3:2:4)	Комнатная температура, 100 с	[823]
Cu	(111)	1 $\text{Br}_2 + 15 \text{HAc} + 25 \text{HCl} + 90 \text{H}_2\text{O}$	Комнатная температура, 20 с; светлые ямки соответствуют отрицательным краевым и винтовым дислокациям, темные ямки соответствуют положительным краевым дислокациям	[512, 525]
		3 мл $\text{HBr} + 50 \text{г FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 80 \text{ мл HCl} + 100 \text{ мл H}_2\text{O}$	Комнатная температура, 10 с; светлые ямки соответствуют отрицательным и положительным краевым дислокациям, темные ямки соответствуют винтовым дислокациям	[913, 525]
	(100), (111)	8—10% HNO_3 в EtOH	Комнатная температура, 1—5 мин, выявляет ростовые и введенные дислокации	[662]
		0,1—0,5 I_2 или Br_2 в смеси EtOH — HCl или MeOH — HCl	Комнатная температура, 15 с — 1 мин; выявляет ростовые и введенные дислокации	Там же
		0,01—1,0% $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ в EtOH	Комнатная температура, 10 с — 10 мин; на гранях (100) выявляются только ростовые дислокации	»
	(100), (110), (111)	1 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HAc}$	Комнатная температура 7—10 мин; выявляет ростовые и введенные дислокации на всех трех плоскостях	»
		0,1% водный раствор AgNO_3	Комнатная температура, 15 мин; выявляет только ростовые дислокации на плоскостях (110)	»

Fe, Fe _{1-x} Si _x (x=0,5—0,9 масс. %)	(001)	2% нитал	Комнатная температура, 4 мин	[471]
InBi	(001)	1 HNO ₃ +1 H ₂ O+6 частей (40%) водного раствора НТг	Комнатная температура, 1 мин	[879]
		2 Br ₂ +25 MeOH	Комнатная температура, 25 с	Там же
		1 (СР—4А)+1 H ₂ O+1 HAc [СР—4 А=	Комнатная температура, 1 мин	»
		=5 HNO ₃ +3 HF+3 HAc]		
		1 (80%) НТг+10 (3%) H ₂ O ₂ +	0 °С, 15—20 с	[692]
		+2 HNO ₃		
		Приведенный выше раствор+	Комнатная температура, 50—70 с	Там же
		+30 частей глицерина		
MgZn ₂	Некоторые плоскости	1 HCl+9 EtOH	Комнатная температура, 5—30 с	[650]
Nb	(111)	1 H ₂ O ₂ +10 HF+10 H ₂ SO ₄ +10 H ₂ O	Комнатная температура, 30 с—2 ч	[541, 916]
Ni	(100)	1 M FeCl ₃ (водный раствор)	Комнатная температура, 1—5 мин;	[663]
			выявляет ростовые и введенные дислокации	
		1 M I ₂ в EtOH	Комнатная температура, 5 мин; выявляет только ростовые дислокации	Там же
	(100, 110)	1 Br ₂ +1 HCl+10 EtOH	Комнатная температура, 10—20 мин; выявляет только ростовые дислокации на гранях (110)	»
		1 H ₂ O+1 HCl	Комнатная температура, 1 мин; выявляет только ростовые дислокации на гранях (110)	»
	§ (100), (111)	1 HNO ₃ +1 HCl	Комнатная температура, 1—2 мин для грани (100) и 15 мин для грани (111); выявляет ростовые и введенные дислокации	»
		5 мл HNO ₃ +80 мл H ₃ PO ₄ +10 мл H ₂ O+5 г FeCl ₃ ·6 H ₂ O	Комнатная температура	[155]
	(100), (110), (111)	5 HNO ₃ +5 HF+1 H ₂ O	Комнатная температура, 1—5 мин; выявляет ростовые и введенные дислокации на всех трех плоскостях	[663]
		5 HNO ₃ +5 HAc+1 H ₂ O	Комнатная температура, 5—10 мин; выявляет только ростовые дислокации на плоскостях (111)	Там же

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
Se	(10 $\bar{1}$ 0)	H ₂ SO ₄	100—160 °С, 1—3 мин; отмывка: горячая вода	[215]
	(101 $\bar{2}$)	3 H ₂ SO ₄ +1 HNO ₃ 5% Br ₂ раствор в MeOH	— Комнатная температура	Там же [334]
Se ₉ —Te ₁	(10 $\bar{1}$ 2)	1 HNO ₃ +4 H ₂ SO ₄	Комнатная температура, 5—60 с	[833, 84]
		Насыщенный раствор I ₂ в MeOH	Комнатная температура	[83]
		2 (0,4%) Br ₂ в MeOH+5 HCl	Комнатная температура, 50 с	[84]
Sn (белое олово)	{001}, {102}, {113}, {001}	10 мл HCl+50 мл H ₂ O+10 г NH ₄ NO ₃ (=А-раствор)	Комнатная температура, 3 мин; бугорки разного размера на дислокациях	[373]
		А-раствор+9,4·10 ⁵ М CuSO ₄	Комнатная температура, 3 мин; бугорки одинакового размера на дислокациях	Там же
Te	(0001)	30 мл H ₃ PO ₄ +1 мл H ₂ SO ₄ +5 г CrO ₃	90—100 °С, 1—3 мин	[97]
	(0001), (10 $\bar{1}$ 0)	50 H ₃ PO ₄ +1 CrO ₃ (по массе)	150 °С, 8—12 с	[210]
	(10 $\bar{1}$ 0)	3 HNO ₃ +3 HF+6 HAc	0 °С, 30 с	[13]
		H ₂ SO ₄	150 °С, 1—2 мин	[13, 92]
	(0001), (1 $\bar{2}$ 10)	3 H ₂ O ₂ +1 HF	25 °С, 20 с	[13]
α-Ti	(0001)	21 HF+64 HCl+106 HNO ₃ +160 H ₂ O (травитель Келлера)	Комнатная температура, несколько секунд	[17]
W	(100)	25% CuSO ₄ +NH ₄ OH (2:1)	40—45 °С, 15—60 с; отмывка: H ₂ O и EtOH	[69]
	(110)	1 HNO ₃ +1 HF+1 H ₂ O (или HAc)	Комнатная температура, 30—90 мин	[357]
	(100), (111), (112)	3% H ₂ O ₂ в H ₂ O	Кипящий раствор, несколько секунд	[357, 259]
		5—10 г KOH (или NaOH)+10—30 г K ₃ Fe(CN) ₆ +100 мл H ₂ O	20 °С, 60 с	[69]
Zn	(0001)	5% HCl, HBr или HI в H ₂ O, MeOH, EtOH или BuOH	Комнатная температура; время травления: H ₂ O>MeOH>EtOH>BuOH; при pH<2 выявляются ростовые и введенные дислокации	[665, 664]
		NaOH, KOH или NH ₄ OH	Комнатная температура; среда: H ₂ O, MeOH или EtOH	[664]
		CrCl ₃ или FeCl ₃	Комнатная температура; H ₂ O или спирты	Там же
	{10 $\bar{1}$ 0}	1 мл HNO ₃ +1,5 л H ₂ O+1 г Hg(NO ₃) ₂	Комнатная температура, 5—6 с; вытравливает бугорки	[121]
	Разные плоскости	15 г NH ₄ NO ₃ +50 мл NH ₄ OH+50 мл H ₂ O	Комнатная температура	[544]

Таблица А5. Селективные травители для полупроводников

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
AgGaSe ₂	(001), (112)	30 г CrO ₃ в 100 мл H ₂ O+H ₃ PO ₄ +65% HNO ₃ +HF (10:10:10:2)	Комнатная температура	[14]
BeO	(001̄)	H ₃ PO ₄	175 °С, 1 ч;	[39]
Cd ₃ As ₂	(001)	Насыщенный водный раствор NaOH или KOH	50—100 °С, 24 ч; выявляет винтовые дислокации	Там же
	{112}	3 HNO ₃ +1 HF+2 H ₂ O 5 HNO ₃ +3 HF+5 HCl+6 H ₂ O	—2 °С, 5 мин; интенсивное перемешивание; выявляет дислокации на гранях А и В 5 °С, 5 мин; интенсивное перемешивание; выявляет винтовые дислокации	[800] Там же
CdCr ₂ S ₄	{111}	65% HNO ₃	Кипящая	[52]
CdS	(0001̄)	6 HNO ₃ (дымящей)+6 HAc (ледяной)+1 H ₂ O	25 °С, 2 мин; пленка серы на гранях (0001)	[880]
CdSe	(0001)	1 HNO ₃ +1 HCl 30 HNO ₃ +0,1 HCl+10 HAc (ледяной)+20 (9 М) H ₂ SO ₄	Комнатная температура 40 °С, 8 с; пленка Se на поверхности растворяется в H ₂ SO ₄	Там же »
CdSnAs ₂	{001}, {101}, {111}	1 H ₂ O ₂ +1 HF+4 H ₂ O	Комнатная температура; грани {111} обнаруживают полярность	[878]
CdTe	(111)	1 HCl+1 HNO ₃ 10 мл раствора Е (10 мл HNO ₃ +20 мл H ₂ +4 г K ₂ Cr ₂ O ₇)+0,5 мг AgNO ₃ ; EAg-1	Комнатная температура Комнатная температура	[880] [389]
	(111̄)	3 HF+2 H ₂ O ₂ +1 H ₂ O	25 °С, 2 мин; мелкие ямки на гранях (111); выявляет введенные дислокации	[880, 565]
	{100}, {110}	10 мл EAg-1+10 мг AgNO ₃ ; EAg-2 EAg-1	Комнатная температура Комнатная температура	[389] Там же
CuAlSe ₂ , CuGaSe ₂ FeS ₂ (пирит)	(112̄)	H ₂ SO ₄ +HNO ₃ +Bi(NO ₃) ₂ или Zn(NO ₃) ₂	Комнатная температура, 10 мин	[99]
	(100)	1 HNO ₃ +1 HAc		[702]
Ga _{0,3} Al _{0,7} Sb	(111̄)	3 HNO ₃ +3 HCl+2 HTr (насыщенный)	20 °С, 6—8 мин	[737]
	(111)	HCl 3 HF+10 HCl+10 H ₂ O+1 капля	20 °С, 1—2 мин 20 °С, 10—30 с	Там же »
	{100}	1% AgNO ₃ 1 H ₃ PO ₄ +1 H ₂ O	Комнатная температура, 3 мин; фототравление	[299]
GaAs		80 мл H ₂ O+40 г CrO ₃ +40 мл HF+0,3 г AgNO ₃ (травитель АВ)	Комнатная температура	[2]
		160 мл H ₂ O+120 г CrO ₃ +40 мл HF+0,3 г AgNO ₃	Точка кипения, 15 мин	[299]
	(111)	1 H ₂ O ₂ +5 (2%) NaOH 1 HNO ₃ +2—4 H ₂ O	Комнатная температура, 2—5 мин Комнатная температура — 50 °С, 15—	[91] [91, 571]
	{111}	Водный раствор KOH 1 N NaOCl в 0,1 N NaOH	100 мин; ямки на грани (111) образуются при добавлении AgNO ₃ 300 °С	[302] [339]
	{100}, {110} {100}, {111}	5—80 мг 5% HF CrO ₃ /мл 40 мл H ₂ O ₂ +20 мл HF+160 мг AgNO ₃ +20 г CrO ₃ ; электролитическое травление	Комнатная температура, 15 мин 65 °С; перемешивание; плотность тока 100—700 мА·см ⁻²	[571] [804]
GaAs _x P _{1-x} (x=0,13—0,37)	{001}	1% Br ₂ в CH ₃ OH	Комнатная температура, 1 с; плотность тока 100 мА см ⁻²	[486]
		3 H ₂ SO ₄ +1 H ₂ O ₂ +1 H ₂ O	30 °С, фототравление	Там же
		5 H ₂ SO ₄ +1 H ₂ O ₂ +1 H ₂ O	30 °С, фототравление 30 °С	[804]
GaAs _x P _{1-x} (x=0,2)	{001}	H ₃ PO ₄	200—250 °С, 5 мин	[301]
GaAs _x P _{1-x} (x=0,2)	{001}	1 H ₃ PO ₄ +1 H ₂ O ₂	Комнатная температура, 10 мин; фототравление	[299]

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
GaAs _x P _{1-x} (x=0,6—1)	{001}	10 H ₃ PO ₄ +1 H ₂ O ₂	Комнатная температура, 3—15 мин;	Там же
		80 мл H ₂ O+40 г CrO ₃ +40 мл HF+ +0,3 г AgNO ₃	Комнатная температура	
Ga _x In _{1-x} As (x=0,98)	{001}	160 мл H ₂ O+120 г CrO ₃ +40 мл HF+ +0,3 г AgNO ₃	Точка кипения, 15 мин	Там же
		10 H ₃ PO ₄ +1 H ₂ O ₂	Комнатная температура, 3 мин; фото- травление	
Ga _{0,5} In _{0,5} P	{001}	H ₃ PO ₄	180 °С, 1 мин	[301]
	{2110}	40% NaOH	100 °С, 30 мин	[161]
GaP	{0001}	H ₃ PO ₄	190 °С	[755]
	{100}	1 H ₃ PO ₄ +1 H ₂ O ₂	Комнатная температура, 15 мин; фото- травление	[299]
	{111}	120 г/л KOH+80 г/л K ₃ Fe(CN) ₆ KOH+H ₂ O	Точка кипения, 16 с	[824]
	{111}	2 HF+3 HNO ₃ +4 H ₂ O+5 мг AgNO ₃	70 °С, 4—12 мин	[678, 801]
	{100}, {111}	1 мл (9 масс. %) 0,5 М Br ₂ +40 мл смеси H ₂ O и MeOH (1:1)	25 °С, 10 мин; перемешивание; от- мывка: MeOH; глубокие (D) и мел- кие (S) ямки	[768]
GaS GaSe	{100}, {111}	3 HCl+1 HNO ₃ (царская водка)	30 °С, 20 с; отмывка: H ₂ O, мелкие (S) ямки	[768]
	{0001}	H ₃ PO ₄	180 °С, 5 мин	[301]
	{0001}	10 мл H ₂ SO ₄ +70 мл H ₂ O+10 г K ₂ Cr ₂ O ₇	Комнатная температура	[335]
	{0001}	1 г I ₂ , растворенный в 50 мл MeOH	Комнатная температура, 45 мин; от- мывка: MeOH; сушка в теплом воз- духе	[897]
		30 г K ₂ Cr ₂ O ₇ +25 мл H ₂ SO ₄ +180 мл H ₂ O	Комнатная температура, 2—10 мин; отмывка: H ₂ O или EtOH; сушка: на воздухе	[506, 523]
	Раствор Br ₂ в MeOH	Комнатная температура, 30 с; отмыв- ка: MeOH; сушка на воздухе	[896, 523]	
Ge	{111}	1 H ₂ O ₂ +1 HF	Комнатная температура, 100 с	[529]
	{111}, {100}	1 H ₂ O ₂ +1 HF+4 H ₂ O (супероксоль) 25 HNO ₃ +15 HF+15 HAc+0,3 Br ₂	Комнатная температура, 1—3 мин Комнатная температура, 1,5 мин; продолжительное травление дает эф- фект полирования	[142, 57] [874]
GeS	{100}	15% KOH	80 °С, 2 мин	[739]
GeSe	{0001}	5% Br ₂ в MeOH	Комнатная температура, 5 мин	[699]
HgSe	{111}	6 HCl+2 HNO ₃ +3 H ₂ O	25 °С, 2—5 мин; пленка Se удаляется кратковременным погружением в по- лирующий травитель состава HNO ₃ + +HAc+HCl+H ₂ SO ₄ ; затем отмыва- ется в воде	[880]
HgTe	{111}	1 HCl+1 HNO ₃	25 °С, 1—3 мин; грань Te дает одно- родную поверхность	Там же
InP	{111}	1 мл HF+1 г CrO ₃ +2 мл H ₂ O+8 мг AgNO ₃ (AB-травитель ¹⁾)	60 °С, 30 мин	[2]
	{100}, {111}	1 HBr+2 H ₂ PO ₄ (H-травитель)	25 °С, 2 мин	[379]
	{100}, {110}, {111}	AB-травитель	Комнатная температура	Там же
	{100}	HBr+HAc+1 N K ₂ Cr ₂ O ₇ (1:1:m, m<0,15)	20 °С	[3]
		HBr+H ₃ PO ₄ +1 N K ₂ Cr ₂ O ₇ (1:1:m, m<0,6)	»	Там же
MoS ₂	{0001}	4HCl+1 H ₂ O	Комнатная температура, 20—30 с	[138]
		1 г CrO ₃ в 30 мл HCl	Комнатная температура, 1 мин	Там же
Mo _{1-x} W _x Se ₂ PbS	{0001}	H ₃ PO ₄	180 °С, 0,5 мин	[301]
	{100}	Na ₂ O ₂ +KNO ₃ (1:1)	400 °С, 45 с; отмывка в HNO ₃ , про- поласкивание в H ₂ O и в ацетоне	[9]
PbS _{1-x} Se _x PbSe _{1-x} Te _x	{0001}	7—15 N водный раствор CrO ₃	30—65 °С, 1—15 мин	[12]
	{100}	1 HCl+2 части насыщенного водного раствора тиомочевны	Разные температуры	[700]
PbS _{1-x} Se _x PbSe _{1-x} Te _x	{100}	1,1—5,4 г NH ₄ Cl в 30 мл 20% HCl	Комнатная температура	Там же
	{100}	5 г NaOH+10 мл 0,5% KIO ₃	95 °С, 5 мин	[666]
	3 части глицерина+13 KOH (50%); после охлаждения до 25 °С добавить 1 мл H ₂ O ₂	25 °С, 3 мин	[585]	

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
$Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0,03$)	(100)	5 частей глицерина+1 часть смеси насыщенных растворов (1:1) KOH и Na_2SO_3 ; электролитическое травление	Комнатная температура; плотность тока 0,04 А/см ² , напряжение 2 В	[670]
Si	(100)	HF+1 М водный раствор CrO_3 (2:1)	Комнатная температура; не перемешивать	[735]
		HF+1 М водный раствор CrO_3+H_2O (4:2:3)	Комнатная температура, не перемешивать; лучше использовать для сильнолегированных кристаллов	Там же
	(100), (111)	60 мл HF+30 мл HNO_3 +30 мл CrO_3 (1 г $CrO_3/2$ мл H_2O) + 2 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ + 60 мл HAc + 60 мл H_2O (травитель Райта)	Комнатная температура, 1—5 мин; легкое перемешивание вручную	[413]
	Разные плоскости	1 (0,15 М) водного раствора $K_2Cr_2O_7$ + 2 HF (травитель Секко)	Комнатная температура, 5—20 мин, действует в широком диапазоне удельных сопротивлений	[747]
	(111), (112), (123), (110)	3 HNO_3 +1 HF+8—12 HAc	Комнатная температура, 1—16 ч	[176, 178]
	(115), (100)	400 мл HF+200 г CrO_3 +400 мл H_2O	Комнатная температура, 10 мин; кристаллографические ямки	[111]
		400 мл HF+33 г CrO_3 +400 мл H_2O	Комнатная температура, 10—20 мин; кристаллографические ямки	Там же
α -SiC	{0001}	3 K_2CO_3 +1 Na_2CO_3	900—920 °С, 90 с; ямки на винтовых дислокациях крупнее и мельче, чем на краевых	[629]
		NaOH	600—630 °С, 5 мин; ямки на винтовых дислокациях крупнее и мельче, чем на краевых	[629, 631]
		Травление в угольной дуге	2000 °С, 30—45 с	[630]
	(000 $\bar{1}$)	2 NaOH+1 KNO_3	630 °С, 5 мин; на дислокациях образуются бугорки	[631]
β -SiC	(111),	KOH+ KNO_3 (1:4)	650 °С, 90 с; поверхность ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) после травления грубая	[909]
	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)			
SnO_2	{100}, {111}	$NaNO_3+Na_2O_2$ (9:1) 57% HI	500 °С, 10 мин Комнатная температура, 5 мин	[503] [816]
WS_2	(0001)	5—14 г CrO_3 +35 мл H_2O	Разные температуры, 30—50 мин	[10]
WSe_2	(0001)	35 г CrO_3 в 85 мл H_2O	Комнатная температура, 2 ч	[11]
Zn_3As_2	{112}	3 HNO_3 +1 HF+2 H_2O	—2 °С, 5 мин; интенсивное перемешивание	[800]
		5 HNO_3 +3 HF+5 HCl+6 H_2O	5 °С, 5 мин; интенсивное перемешивание	Там же
$ZnGeP_2$	{110}, {001}, {110}	1 Br_2 в 50 MeOH 2 мл HNO_3 +2 мл HF+1 мл HAc с 2 мг I_2	60 °С, 2—4 мин Комнатная температура, несколько секунд	[203] Там же
ZnO	{0001}	20% HNO_3	Комнатная температура, 90 с; грань (000 $\bar{1}$) травится быстрее	[524]
	{10 $\bar{1}$ 0}	6 частей дымящей HNO_3 +6 HAc+1 H_2O	Комнатная температура	Там же
ZnS	(0001)	HF	Комнатная температура, 20 мин	[484]
	{0001}, {11 $\bar{2}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 0}	HNO_3 5 масс. % H_2SO_4 +3 масс. % $K_2Cr_2O_7$ (К-травитель)	Кипящая, 2—5 мин; отмывка: H_2O 75—90 °С,	[173] [505]
	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (110)	HNO_3	Горячая, 10—45 с; отмывка: H_2O	[582]
	(111)	0,5 М $K_2Cr_2O_7$ в 16N H_2SO_4	95 °С, 10 мин; неправильные фигуры на гранях ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	[880]
	(111), {112}, {110}	1 HCl+1 HNO_3 5 масс. % H_2SO_4 +0,3 масс. % $K_2Cr_2O_7$ (К-травитель)	Комнатная температура 75—90 °С	Там же [505]
ZnSe	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	Насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$ в 7N H_2SO_4	90 °С, 1 мин	[214]
	(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	12,5 N NaOH	120 °С, 20 с — 15 мин	[214, 836]

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
ZnSnAs ₂	{100}	1 Br ₂ +9 CCl ₄	Комнатная температура, 1—2 мин	[202]
		1 Br ₂ +3 HAc+4HNO ₃ +1 HF	Комнатная температура, 1 мин	Там же
	{100}, {101}, {111}	1 H ₂ O ₂ +1 HF+4 H ₂ O	Комнатная температура, грани {111} обнаруживают полярность	[878]
ZnTe	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	1 HF+3—4 (15%) водного раствора CrO ₃	Комнатная температура	[797]
		3 HF+9 H ₂ O ₂ +1 H ₂ O	» »	Там же
	(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	Концентрированная царская водка	Комнатная температура, 1 мин	[205]
		10 M NaOH	>80 °C	[257]
	{110}	10 M NaOH	>80 °C	Там же

Примечания. 1) Травитель Абрахамса — Бьюуччи.

Таблица А6. Полирующие растворы для кристаллов различного типа

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
Ag	—	Насыщенный водный раствор CrO ₃ +10% HC+H ₂ O (20:9:160)	Комнатная температура	[452]
		5 г CrO ₃ +0,5 мл HCl+50 мл H ₂ O	» »	[318]
		Насыщенный водный раствор CrO ₃ +10% HCl+H ₂ O (10:1:10)	» »	[794]
Al	—	H ₂ SO ₄ +HNO ₃	90 °C, <3 мин	[658]
		H ₃ PO ₄	400—480 °C, 10—15 мин	[773]
Al ₂ O ₃	—	3 H ₂ SO ₄ +1 H ₃ PO ₄	300 °C	[437]
CaWO ₄	(001), (100)	1 часть насыщенного водного раствора CrO ₃ +3 H ₃ PO ₄	200 °C, 0,009—0,06 мкм/с	[508]
Cd ₃ As ₂	{112}	15% раствор Br ₂ в MeOH	—15—0 °C, 1 мин	[800]
CdTe	{111}	10 мл HNO ₃ +20 мл H ₂ O+4 г K ₂ Cr ₂ O ₇ (Е-травитель)	Комнатная температура, v _p =9,56 мг/(см ² ·мин)	[389]
CsI	(100)	2 HNO ₃ +2 HCl+1 H ₂ O	Комнатная температура	Там же
		MeOH или EtOH+FeCl ₃	» »	[848, 720, 725]
Fe, Fe—Si (Si 0,5—0,9 масс. %)	(001)	1 HF+16 H ₂ O ₂ +3 H ₂ O	» »	[471]
GaP	—	2 г K ₃ Fe(CN) ₆ +6 мл (45%) KOH+144 мл H ₂ O	0 °C; магнитное перемешивание с частотой 10 Гц	[207]
Cd ₃ Ga ₅ O ₁₂	(111)	H ₃ PO ₄	280 °C, 10 мин	[162, 803]
		5 HNO ₃ +3 HF+3 HAc (CP-4A)	При комнатной температуре действует медленнее, чем травитель «CP-4»	[371]
GeTe	—	20 частей насыщенного водного раствора K ₂ Cr ₂ O ₇ +1 HNO ₃	Комнатная температура; отмычка в разбавленном NaOH и H ₂ O	[515]
InP	(111),	1—3% раствор Br ₂ в MeOH	Комнатная температура, 1—4 мин	[511]
	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (100)	0,92 H ₂ O ₂ +100 H ₂ SO ₄ +5 H ₂ O	Комнатная температура; 0,06 мкм/мин для плоскости ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) и 0,02 мкм/мин для плоскости (100)	[581]

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
InSb	(211)	5 H ₂ SO ₄ : 1 H ₂ O (или 1 H ₂ SO ₄ : 1 H ₂ O) + 1 H ₂ O ₂ до 30 об. %	Комнатная температура, для 30 об. % H ₂ O ₂ ; 0,68 мкм/мин для плоскости (111)	Там же
KCl	(100)	1 HF + 4 CH ₃ COOH + 1 KMnO ₄	Комнатная температура, 4—6 мин; выявляет примесные страты	[901]
KBr	(100)	HCl	Комнатная температура; отмывка: EtOH и эфир; грубое полирование	Там же
K ₂ Cr ₂ O ₇ (KBC)	{100}, {010}, {001}	73% MeOH + 3% EtOH + 22% глицерина + 2% NH ₄ OH	Комнатная температура; отмывка: EtOH и эфир; окончательное полирование	[749]
LiF	(100)	1 H ₂ O + 3 части ацетона	5—10 мин	[719]
α-LiIO ₃	(0001̄)	1,5% раствор NH ₄ OH в H ₂ O	Комнатная температура; легко протирать фильтровальной бумагой, смоченной в растворе	[294, 416]
	(0001)	20% H ₂ SO ₄ + насыщенная борная кислота	25 °С, 1—1,5 мкм/мин	[109]
	Разные плоскости	HCl	Комнатная температура, 1 мкм/с	[126]
MgO	(100), (111), (110)	10 мл H ₂ O + 0,8 мл HNO ₃ + 0,1 г K ₂ Cr ₂ O ₇	50 °С, 7 с, 1 мкм/с	[796]
NaBrO ₃	(111)	H ₂ O	Комнатная температура, 2—5 мин; полировать мягкой тканью, смоченной в растворе	Там же
		HCl	Комнатная температура, несколько секунд; полировать мягкой тканью, смоченной в растворе	Там же
		14,7 М H ₃ PO ₄	Комнатная температура, <10 с	»
		14,7 М H ₃ PO ₄	>65 °С	[728]
		2 MeOH + 3 H ₂ O	>150 °С	Там же
			Комнатная температура	[458]
NaClO ₃	(100), (110), (111)	EtOH	Комнатная температура	Там же
NaCl	(100)	EtOH	—	[416, 326]
		EtOH + H ₂ O	—	[416]
		90% MeOH + 10% EtOH + 1% H ₂ O	Отмывка: бутанол	[694]
		80% MeOH + 4% EtOH + 16% H ₂ O	»	[695, 467]
		1 MeOH + 2 EtOH	0,7 мкм/мин	[183]
		HCl + H ₂ O	—	[185]
	(110)	EtOH	—	[326]
		50 мл MeOH + 10 мл H ₂ O + 4 г CaCl ₂	—	[467]
	(111)	EtOH	—	[326]
NaF	(775)	50 мл MeOH + 10 мл H ₂ O + 4 г CaCl ₂	3 с	[467, 564]
	(100)	15 мл раствора 150 мг ионов Mn ²⁺ в 1 л H ₂ O + 2 капли HF		[89]
PbMoO ₄	(100), (001)	3 H ₃ PO ₄ + 1 часть насыщенного водного раствора CrO ₃	>100 °С	[514]
PbS	(100)	HNO ₃	70 °С	[123]
		30 HCl + 10 HNO ₃ + 1 HAc	50 °С; отмывка: 10% HAc	Там же
		3 HNO ₃ + 2 HCl	55—60 °С	[748]
	Поликристаллический	3 HNO ₃ + 1 HCl	35—45 °С; отмывка: в H ₂ O, затем в CS ₂ для удаления пленки серы; окончательная отмывка: CCl ₄ , MeOH и H ₂ O	[232]
PbS _{1-x} Se _x	«	3 HNO ₃ + 1 HCl	35—45 °С	Там же
PbSe _{1-x} Te _x (x=0,5)	«	0,5 г двойной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в 25 мл H ₂ O + 50 мл H ₂ O ₂ + 25 мл HAc	Комнатная температура, 8 мин; полировать мягкой тканью, смоченной в растворе	[585]
Pb _{1-x} Sn _x Se (x=0,03)	(100)	5 частей глицерина + 1 часть смеси (1:1) насыщенных растворов KOH и Na ₂ SO ₃ ; электролитическое полирование	Комнатная температура; плотность тока 0,04 А/см ² ; напряжение 6 В	[670]
PbTe	—	40 частей насыщенного водного раствора K ₂ Cr ₂ O ₇ + 9 HNO ₃	25—45 °С; перемешивание; отмывка: H ₂ O; сушка; для удаления образующейся иногда золотистой пленки обработать 50% NaOH при 100—120 °С; окончательно отмыть в разбавленной HCl и H ₂ O и высушить	[515]

Кристалл	Плоскость	Травитель	Примечания	Литературный источник
Si	(100)	3 HNO ₃ +2 CH ₃ COOH+2 HF	Комнатная температура, 2—3 мин	[747]
SnTe	—	20 частей насыщенного водного раствора K ₂ Cr ₂ O ₇ +11 HCl+1 HNO ₃ 0,35 г I ₂ , растворенные в 40 мл MeOH или EtOH+10 мл H ₂ O+4 мл HF	Комнатная температура; отмывка: в 20% NaOH, затем в H ₂ O Комнатная температура, 10—15 мин; отмывка: в MeOH, затем в H ₂ O;	[515] [584]
SrTiO ₃	(100)	KOH	сушка на фильтровальной бумаге	[677]
Te	(0001), (12̄10)	H ₂ SO ₄	410—710 °С, 5 мкм/мин 150 °С, 1—2 мин	[13]
	(101̄0), (12̄10)	3 H ₂ O ₂ +1 HF	25 °С, 20 с	Там же
α-Ti	(0001)	1 HF+3 HNO ₃	Комнатная температура	[17]
TiO ₂	(001)	1 KOH+1 NaOH	650 °С, 40 с	[488]
YAl ₂ O ₄	(001)	KOH PbO	650 °С, 8 мин 910—930 °С, 15—20 мин; отмывка: разбавленная HNO ₃	[370] [164]
Zn	(0001)	1 HNO ₃ +1 H ₂ O ₂ +1 C ₂ H ₅ OH	—	[288]
	{101̄0}	160 г CrO ₃ +20 г Na ₂ SO ₄ +500 мл H ₂ O	Медленное полирование; 20—100 с; отмывка: H ₂ O; сушка в потоке воздуха	[121]
		1 H ₂ O ₂ +1 HNO ₃ +1 CH ₃ OH	Быстрое полирование; отмывка: H ₂ O; сушка в потоке воздуха	Там же
Zn ₃ As ₂	{112}	5% раствор Br ₂ в MeOH 5 HNO ₃ +3 HF+3 MeOH+1 капля Br ₂	0 °С, 1 мин 20 °С, 4 мин	[800]
ZnGeP ₂	(110)	1 HCl+1 HNO ₃	60—70 °С, 1 мин	Там же [203]
ZnSnAs ₂	(100)	2 (10%) NaOCl+2 HNO ₃ +1 HF	25 °С, 2—3 мин	[202]
ZnTe	(111)	0,5 N раствор KMnO ₄ в 7 N H ₂ SO ₄	42 °С, 0,5—4 мин	[214]

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

A	площадь поверхности; постоянная; предэкспоненциальный множитель
$A_{\text{инг}}$ ($A_{\text{раств}}$)	предэкспоненциальный множитель для случая растворения в присутствии ингибитора (в чистом растворителе)
A_i	площадь поверхности грани i
A_0	часть предэкспоненциального множителя, не зависящая от концентрации
$A\alpha$ ($A\beta$)	положительная (отрицательная) дислокация, пересекающая поверхность A полупроводникового соединения $A^{III}B^V$ или $A^{II}B^{VI}$
a	активность вещества в растворе; доля электронов, входящая в валентную зону при анодной реакции; смещение вершины ямки относительно ее геометрического центра; число свободных связей на атом в характеристическом узле в отсутствие ингибитора; число ионов, образованных из одной молекулы; радиус иона K^+ ; постоянная скорости реакции обмена комплекса с пергибами; активность иона в растворе
a_i	единичный вектор нормали к грани i ;
a_0	параметр решетки; расстояние между ближайшими ионами или атомами; активность иона в насыщенном растворе
$a_j, a', a'' a'''$	постоянные
B	постоянная
$B\alpha$ ($B\beta$)	положительная (отрицательная) дислокация, пересекающая поверхность B полупроводникового соединения $A^{III}B^V$ или $A^{II}B^{VI}$
b	постоянная; порядок реакции; радиус иона Li^+ ; число связей, установившихся между ингибитором и атомом решетки; вектор Бюргерса дислокации; неопределенный вектор

b'	постоянная
C, C_0, C_1	постоянные
c	доля электронов катодной реакции, входящая в валентную зону; концентрация вещества в растворе; радиус иона Bg^- ; скорость кинематической волны; число свободных связей на атом в характеристическом узле в присутствии ингибитора
c/c_0	коэффициент пересыщения или недосыщения
$c_k (c_{п})$	концентрация кислоты (продукта реакции)
$C_{пк}$	функция поверхностной концентрации
$C_{прим}$	концентрация примеси или ингибитора
$C_{реаг}$	концентрация реагента
C_0	растворимость вещества в растворителе; концентрация на поверхности кристалла
$c_0 (c_s, c_b)$	концентрация реагента в объеме (на поверхности кристалла, в вершине ямки)
D	постоянная; объемный коэффициент диффузии; размер ямки
$D_n (D_p)$	коэффициент диффузии электронов (дырок)
D_s	коэффициент диффузии растворенного вещества на поверхности
d	среднее расстояние между адсорбированными частицами; радиус иона F^-
$E_{дискл}$	энергия дислокации на единицу длины
$E_{инг}$	энергия активации растворения за счет примеси
$E_{раств}$	энергия активации растворения в чистом растворителе
E_j	энергия активации j -го этапа реакции
$E_n (E_p, E_t)$	энергия активации травления вдоль линии дислокации (растворения поверхности, тангенциального травления)
E_0	стандартный равновесный потенциал
$E_p (E_r)$	конечная (начальная) энергия системы
E_1, E_2, \dots	энергия активации различных поверхностных реакций
E_1', E_2', \dots	энергия активации различных реакций на месте дислокации
$\Delta E^* (\Delta E^*_{кат})$	энергия активации реакции в отсутствие (в присутствии) катализатора
ΔE_s	теплота адсорбции активированного комплекса на совершенной поверхности
e	заряд электрона
F	сила притяжения; константа Фарадея

f	отношение глубины элементарной ямки на рассматриваемой плоскости к глубине элементарной ямки на кубической грани
f_1, f_2	функции
Δf_{sf}	параметр, обусловленный разницей внутренних свободных энергий частиц растворителя и кристалла
G	модуль сдвига
$\Delta G (\Delta G^*)$	чистое изменение свободной энергии Гиббса для трехмерного зарождения (изменение свободной энергии, соответствующее образованию устойчивых трехмерных зародышей критического размера)
$\Delta G_{\text{адс}} (\Delta G^0_{\text{адс}})$	дифференциальная (начальная) молярная теплота адсорбции
$\Delta G^*_{\text{гом}} (\Delta G^*_{\text{гет}})$	изменение свободной энергии, связанное с трехмерным гомогенным (гетерогенным) зарождением
$\Delta G_{\text{дес}}$	энергия активации десорбции
$\Delta G_d (\Delta G_d^*)$	чистое изменение свободной энергии для двумерного растворения зародыша на совершенной поверхности (критическая величина изменения свободной энергии или энтальпия)
$\Delta G_{\text{дм}} (\Delta G^*_{\text{дм}})$	изменение свободной энергии для двумерного роста зародышей (критическая величина свободной энергии, соответствующая устойчивому зародышу)
$\Delta G_p (\Delta G_p^*)$	чистое изменение свободной энергии для двумерного растворения зародыша (критическая величина, соответствующая устойчивому зародышу)
ΔG_s	изменение свободной энергии на единицу площади поверхности образованного или растворенного кристалла
ΔG_v	изменение свободной энергии на единицу объема кристалла, образованного из пересыщенной среды или растворенного в недопересыщенной среде
$H_v (H_s)$	твердость по Виккерсу (при царапании)
ΔH°	теплота реакции
$\Delta H_{\text{пл}}$	теплота, энтальпия плавления
ΔH_p	теплота растворения
$\Delta H_{\text{см}}$	теплота смешивания
$\Delta H_{\text{сольв}}$	теплота сольватации ионов

ΔH_a^0	теплота десорбции комплекса в месте выхода дислокации
h	высота ступени роста или растворения; глубина ямки
h'	длина нормали к i -й плоскости из произвольной точки внутри кристалла
i_0	ток, протекающий через единицу площади поверхности электрода в обоих направлениях
J	скорость зародышеобразования, т. е. число зародышей, образовавшихся за единицу времени в единице объема; поток ступеней роста или растворения; скорость травления, выраженная как число зарядов (электрона), принявших участие в обмене на единице площади поверхности в единицу времени
$J_{\text{дм}}$	скорость двумерного зарождения
J_m	поток массы растворенного вещества к кристаллу
J_0	предэкспоненциальный множитель
$j_a, (j_k, j_p)$	скорость анодной (катодной, общей) реакции при растворении металла или полупроводника, выраженная через поток тока
K	модуль всестороннего сжатия; постоянная; кинетический коэффициент; теплопроводность раствора
$K_k (K_n)$	постоянная, связанная с адсорбцией кислоты (продукта реакции) кристаллом
K_d	коэффициент массопереноса
K_n	постоянная равновесия (неустойчивости) соединения
K_p	постоянная растворимости
K_1, K_2, \dots	постоянные
K_2', K_0	постоянные
k	постоянная Больцмана; постоянная
k^*	коэффициент подвижности ступени
$k_b (k_s)$	постоянная скорости реакции в вершине ямки (на плоской поверхности)
k_d	скорость зарождения ступеней роста
$k_d (k_r)$	постоянная скорости осаждения (удаления) ионов в теории разделительного слоя
k_n	скорость удаления n -кратно связанных атомов
k_1, k_2, \dots	постоянные
M	твердость по Моосу

m	постоянная; наклон ямки гравления; масса иона, частиц ингибитора и т. д.; масса пленки оксида, растущего на поверхности металла или полупроводника; порядок реакции; постоянная скорости реакции обмена ингибитора с перегибамн
m'	постоянная
$m_{\text{An}} (m_{\text{H}})$	масса аниона (H^+ -иона)
m_1	масса иона галонда или активированного комплекса
$N (N_n)$	число трижды-связанных (n -кратно-связанных) атомов
N_{A}	число Авогадро
N_j	соседние атомы типа j
n_i	число молекул в двумерном зародыше
$n_{\text{M}} (n_x)$	число двухвалентных (x -валентных) ионов на единицу площади поверхности
n_0	равновесная объемная концентрация электронов; концентрация адсорбента
n, n_1, n_2, \dots	число частиц или ионов, сталкивающихся с единицей площади поверхности (адсорбирующихся) за единицу времени
n_1	концентрация адсорбированных мономеров на поверхности
n_1, n_2	число ближайших соседей атома в узле
n	показатель степени; показатель Борна; постоянная; число рядов атомов; число молекул растворителя в сольватированной частице; порядок реакции; скорость заселения адсорбированными молекулами
n^*	плотность зародышей критического размера
\dot{n}	частота образования зародышей мономолекулярной высоты
$n_{\text{An}} (n_{\text{H}})$	число анионов An^- (H^+ -ионов) в растворе на единицу объема
P	общая вероятность удаления атома
ΔP	уменьшение вероятности удаления атома в присутствии ингибитора
p	параметр в теории Шаарвехтера; действительное давление пара; наклон поверхности относительно плоской грани
p_c	критическая величина наклона ямки или бугорка на кривой $J - \rho$ типа II, ниже которой ориентация поверхности отрицательна

p_0	равновесная объемная концентрация дырок; давление насыщенного пара; наклон ямки или бугорка в момент возникновения
p/p_0	коэффициент пере- или недосыщения
p_1, p_2, \dots, p_i	порядок реакций
Q	энергия активации десорбции комплекса с поверхности; энергия активации удаления атома
q, q'	постоянные
R	эффективный радиус гидратированного иона; скорость роста по нормали к грани; радиус кривизны образца при четырехточечном изгибе
$R_0 (R)$	скорость роста грани в отсутствие (при наличии) примеси (сила источника)
R_s	скорость движения ступени
r	расстояние между ионом и ближайшим к нему концом диполя; кристаллографический радиус иона; радиус цилиндрической области вокруг линии дислокации; радиус сферы или радиус круга
$r^* (r^*_{\text{гер}})$	минимальный радиус устойчивого сферического гомогенного (гетерогенного) зародыша
r_{Γ}	радиус Гука
r_c	радиус Стокса
r_{Φ}	радиус Франка
r_c, r'_c, r''	радиусы двумерных круглых зародышей критического размера
r_f	отношение плотностей ионов Mg^{2+} на некоторой грани и на грани (100)
r_{ij}	вектор, характеризующий положение атома j по отношению к атому i
r_j	расстояние между узлом j и рассматриваемым узлом
r_m	отношение массы иона к массе H^+ -иона
r_0	радиус ядра дислокации, вне которого применима теория упругости
S	коэффициент пересыщения, равный c/c_0 или p/p_0
ΔS	изменение энтропии
ΔS_a	энтропия адсорбции
T	температура (в градусах Кельвина); безразмерная температура
T_m	точка плавления растворенного вещества в градусах Кельвина

T_R	переходное значение безразмерной температуры, выше которого поверхность раздела кристалл — среда становится шероховатой
T_0	температура, соответствующая равновесной концентрации растворенного вещества
ΔT	переохлаждение или недоохлаждение
t	время реакции, травления и т. д.
U	энергия решетки
u	плотность энергии упругой деформации
V	объем; объем иона; скорость ударной волны
V_0	предельная подвижность иона в растворе
v	тангенциальная, нормальная или общая скорость травления
\bar{v}	средняя скорость адсорбированных поверхностью молекул; средняя скорость подвижных дислокаций
$v_{\text{инг}}$	вклад ингибитора в общую скорость травления
$v_{\text{сольв}}$	скорость травления кристалла за счет сольватации
$v_a (v_r)$	скорость осаждения (удаления) ионов на поверхность (с поверхности) кристалла
v_d	скорость растворения в месте дислокации
v_e	скорость обмена ионов в двойном слое
$v_F (v_{F'})$	скорость растворения плоскости F (F')
v_n	нормальная скорость травления вдоль линии дислокации; нормальная скорость травления объемного диэлектрика через окно
v_p	скорость полирования (макроскопического, или общего, травления)
v_s	скорость перемещения отдельной ступени; скорость растворения совершенной поверхности
v_t	тангенциальная скорость травления вдоль поверхности на линии дислокации; скорость травления вдоль поверхности раздела фоторезист — диэлектрик
v_1, v_2, \dots	скорости реакций
v_∞	скорость перемещения последовательности параллельных ступеней
x	молярная доля твердого тела; доля узлов
x_s	молярная доля растворенного вещества при данной температуре
x_0	расстояние между соседними перегибами на ступени

y_0	расстояние между последовательными ступенями
Z	координационное число; число свободных связей на поверхности
z	валентность (заряд) иона
α	постоянная; наклон линии дислокации по отношению к нормали к поверхности кристалла; параметр; параметр, описывающий смешанный характер дислокации; коэффициент переноса в теории граничного слоя; фактор поверхностной энтропии Джексона; степень диссоциации
α'	концентрация занятых узлов на поверхности
α_m	постоянная Маделунга
β	постоянная; параметр; коэффициент задержки прямой ступени
β'	постоянная
γ	напряжение на поверхности раздела; свободная поверхностная энергия
γ'	свободная поверхностная энергия в присутствии примеси
γ_{\pm}	коэффициент активности вещества
γ_{cl}	свободная энергия единицы площади поверхности раздела между кристаллической и жидкой фазами
γ_{cs}	свободная энергия единицы площади поверхности раздела между кристаллической и твердой фазами
γ_e	свободная энергия ступени
γ_i	удельная поверхностная энергия i -й плоскости
γ_m (γ_v)	молярное (объемное) отношение двух компонентов
γ_{sl}	свободная энергия поверхности раздела твердое тело — жидкость
δ	толщина диффузионного слоя на поверхности кристалла
δ_b	ширина потенциального барьера, который должен преодолеть активированный комплекс перед тем, как диссоциировать (на составляющие)
ϵ	диэлектрическая проницаемость среды; параметр; деформация
$\dot{\epsilon}$	скорость деформации кристалла
\sim	безразмерный параметр

η_a (η_k)	отклонение потенциала на аноде (катоде) от равновесного значения
η_0	вязкость растворителя
θ	угол между плоскостью наблюдения и стенками бугорка или ямки, образовавшихся на ней; разориентация плоскости кристалла относительно действительной кристаллографической плоскости; угол контакта, осуществляемого зародышем с посторонним телом; общее покрытие поверхности
θ_0	максимально возможное покрытие поверхности
θ_1 (θ_2)	доля поверхности, покрытая частицами 1 (2)
Λ	коэффициент задержки перегиба
λ	скалярная величина
$\lambda_{\text{адс}}$	теплота адсорбции
λ_s	расстояние взаимной диффузии
μ	дипольный момент молекулы растворителя; химический потенциал иона или молекулы в растворе; редуцированная масса комплекса
μ_i	химический потенциал иона или молекулы i
μ_s (μ_0)	химический потенциал иона или молекулы в твердом (стандартном) состоянии
μ^s	химический потенциал иона или молекулы вещества, соответствующий его растворимости
$\Delta\mu$	изменение разности химических потенциалов системы
ν	концентрация, выраженная в нормальности; частотный множитель; кинематическая вязкость; отношение Пуассона
ξ	коэффициент кристаллографической анизотропии
ρ_c (ρ_s)	плотность кристалла (раствора)
ρ_i	плотность дислокаций в i -й границе наклона
ρ_l	линейная плотность дислокаций на поверхности раздела
ρ_m	плотность подвижных дислокаций
ρ, ρ_1, ρ_2	плотность ступеней роста или растворения
σ	относительное пересыщение (или недосыщение)

$\sigma_{\text{крит}}$	критическое пересыщение или недосыщение, ниже которого примесь остается неэффективной во время роста или растворения
σ_b (σ_i)	пересыщение или недосыщение в объеме (или на поверхности раздела)
σ_{ct}	критическое переходное пересыщение при росте, ограничиваемом диффузией
σ_y	предел текучести
σ_1	постоянная
τ	среднее время жизни адсорбированного иона или молекулы
τ_n (τ_p)	среднее время жизни электронов (дырок)
τ_0	среднее время жизни между двумя актами адсорбции или десорбции
Φ	угол между вектором Бюргерса дислокаций и нейтральной плоскостью изогнутого кристалла; доля, обозначающая стремление к гетерогенному зарождению
Φ_i	угол между направлением границ наклона и направлением симметричной i -й границы наклона
Φ	минимум общей поверхностной энергии
Φ_1, Φ_2, Φ_3	работа, требуемая для разрыва связей между двумя первыми, вторыми и третьими ближайшими соседями соответственно
ϕ	коэффициенты адсорбции
Φ_{AA}	энергия взаимодействия между двумя соседними адсорбирующими частицами
Φ_{AB}	энергия взаимодействия между адсорбированными частицами и атомами в узле адсорбции
$\Phi_{ss}, \Phi_{ff}, \Phi_{sf}$	энергия связи между соседними ячейками кристалл — кристалл, жидкость — жидкость, кристалл — жидкость соответственно
ψ	угол между чисто винтовой дислокацией и смешанной дислокацией; разность потенциалов между двойным слоем и положением на поверхности
ψ, ψ_c, ψ_k	работа, требуемая для удаления атома соответственно с поверхности, из угла, с перегиба
Ω	молекулярный объем
ω	безразмерный параметр энергии; относительная скорость между поверхностью кристалла и средой

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdou A. H., *Philos. Mag.*, **45**, 105 (1954).
2. Abrahams M. S., Buiocchi C. J., *J. Appl. Phys.*, **36**, 2855 (1965).
3. Adachi S., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 609 (1982).
4. Adachi S., Oe K., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2427 (1983).
5. Adachi S., Noguchi Y., Kawaguchi H., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1053 (1982a).
6. Adachi S., Noguchi Y., Kawaguchi H., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1524 (1982b).
7. Aerts E., Amelinckx S., Dekeyser W., *Acta Metall.*, **7**, 29 (1959).
8. Agarwal M. K., Capers M. J., *J. Appl. Crystallogr.*, **9**, 407, (1976).
9. Agarwal M. K., Joseph B., *J. Mater. Sci.*, **9**, 1262 (1974).
10. Agarwal M. K., Nagi Reddy K., *Krist. & Tech.*, **15**, 225 (1980).
11. Agarwal M. K., Patel H. B., Nagi Reddy K., *J. Cryst. Growth*, **41**, 84 (1977).
12. Agarwal M. K., Wani P. A., Patel J. V., *Cryst. Res. & Technol.*, **16**, 899 (1981).
13. Ahmed S., Weintroub S., *J. Cryst. Growth*, **8**, 229 (1971).
14. Airoidi G., Beucherie P., Rinaldi C., *J. Cryst. Growth*, **38**, 239 (1977).
15. Akaba R., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 537 (1974).
16. Akgöz Y. C., Saunders G. A., *J. Mater. Sci.*, **6**, 395 (1971).
17. Akhtar A., Teghtsoonian E., *J. Cryst. Growth*, **28**, 227 (1975).
18. Алферов Ж. И., Гуревич С. А., Мизеров М. Н., Портной Е. Л. *ЖТФ*, 1975, т. 45, с. 2602.
19. Allen J. W., *Philos. Mag.*, **2**, 1475 (1957).
20. Amelinckx S., *J. Chem. Phys.*, **48**, 475 (1951).
21. Amelinckx S., *Philos. Mag.*, **44**, 1048 (1953).
22. Amelinckx S., *Acta Metall.*, **2**, 848 (1954).
23. Amelinckx S., *Philos. Mag.*, **1**, 269 (1956).
24. Amelinckx S., Direct Observation of Dislocations, Supplement to Solid State Physics, Vol. 6, Academic Press, New York, 1964; имеется перевод: Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. — М.: Мир, 1968.
25. Amelinckx S., Dislocations in Particular Structures, in: Dislocations in Solids, Vol. 2, ed. F. R. N. Nabarro, North-Holland, Amsterdam, 1979, pp. 67—460.
26. Amelinckx S., Bontinck W., Dekeyser W., *Philos. Mag.*, **2**, 1264 (1957).
27. Андреев С. Н., Халдин В. Г. Доклады АН СССР, 1962, т. 134, с. 335.
28. Андреев С. Н., Халдин В. Г. Журнал общей химии, 1962, т. 32, с. 3845.
29. Андреев С. Н., Сапожникова О. В. Журнал неорганической химии, 1965, т. 10, с. 2538.
30. Андреев С. Н., Сапожникова О. В. Журнал неорганической химии, 1968, т. 13, с. 1548.
31. Angus J. C., Dyble T. J., *Surf. Sci.*, **50**, 1957 (1975).
32. Angus J. C., Ponton J. W., *Surf. Sci.*, **61**, 451 (1976).
33. Антипова-Каратаева И. И., Золотов Ю. А., Серякова И. В. Журнал неорганической химии, 1964, т. 9, с. 1712.

34. Arora S. K., Abraham T., *Cryst. Res. & Technol.*, **17**, 489 (1982).
35. Arora S. K., Trivikrama Rao G. S., *J. Cryst. Growth*, **53**, 627 (1981).
36. Arora S. K., Trivikrama Rao G. S., *Bull. Materl Sci.*, **5**, 381 (1983).
37. Arora S. K., Godbole R. S., Trivikrama Rao G. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 321 (1983).
38. Arora S. K., Trivikrama Rao G. S., Batra N. M., *Cryst. Res. & Technol.*, **19**, 165 (1984).
39. Austerman S. B., Smith D. K., Newkirk H. W., *J. Mater. Sci.*, **2**, 378 (1967).
40. Authier A., *J. Phys. Radium*, **21**, 665 (1960).
41. Authier A., *J. Cryst. Growth*, **42**, 612 (1977a).
42. Authier A., X-ray and Neutron Topography of Solution-grown Crystals, in: Current Topics in Materials Science, Vol. 2, eds E. Kaldis, J. H. Scheel, North-Holland, Amsterdam, 1977b, p. 515.
43. Bailar J. C., Busch D. H., eds, *The Chemistry of Coordination Compounds*, Reinhold, New York, 1956.
44. Bakish R., *Acta Metall.* **6**, 120 (1958).
45. Баранова Г. К., Надгорный Э. М. Кристаллография, 1968, т. 13, с. 836.
46. Баранова Г. К., Надгорный Э. М. Кристаллография, 1971, т. 16, с. 596.
47. Баранова Г. К., Надгорный Э. М. Кристаллография, 1972, т. 17, с. 875.
48. Баранова Г. К., Надгорный Э. М. Кристаллография, 1973, т. 18, с. 1028.
49. Баранова Г. К., Надгорный Э. М. Кристаллография, 1975, т. 20, с. 446.
50. Bardsley W., Straughan V. W., *J. Electrochem. Soc.*, **1**, 561 (1956).
51. Barr L. W., Hoodless I. M., Morrison J. A., Rudham R., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 697 (1960).
52. Barraclough K. G., Meyer A., *J. Cryst. Growth*, **16**, 265 (1972).
53. Barth H., Hosemann R., *Z. Naturforsch. a*, **13**, 792 (1958).
54. Bartlett R. W., Barlow M., *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1436 (1970).
55. Basinski Z. S., Duesberry M. S., Taylor R., *Philos. Mag.*, **21**, 1201 (1970).
56. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanism of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1960.
57. Batterman B. W., *J. Appl. Phys.*, **28**, 1236 (1957).
58. Bauer C. L., Gordon R. V., *J. Appl. Phys.*, **31**, 945 (1960).
59. Baumhauer H., Die Resultate der Atzmethode in der Krystallographischen Forschung, an einer Reihe von Krystallisierten Körpern darstellt, Engelmann, Leipzig, 1894.
60. Bauser E., Strunk H., *J. Cryst. Growth*, **51**, 362 (1981).
61. Bauser E., Strunk H., *Thin Solid Films*, **93**, 185 (1982).
62. Bean K. E., Runyan W. R., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 5C (1977).
63. Bebczuk de Cusminsky J., *Surf. Technol.*, **7**, 129 (1978).
64. Becke F., *Tschermarks Min. Petr. Mitteil.*, **11**, 349 (1890).
65. Beinglass I., Dishon G., Holzer A., Schieber M., *J. Cryst. Growth*, **42**, 166 (1977).
66. Bennema P., Progress in Crystal Growth from Solutions — Implications for Industrial Crystallization, in: Industrial Crystallization 78, eds E. J. de Jong, S. J. Jančić, North-Holland, Amsterdam, 1979, p. 115.
67. Bennema P., van der Eerden J. P., *J. Cryst. Growth*, **42**, 201 (1977).
68. Bennema P., Boon J., van Leeuwen C., Gilmer G. H., *Krist. & Tech.*, **8**, 659 (1973).
69. Berlec I., *J. Appl. Phys.*, **33**, 197 (1962).
70. Bertocci U., Hulett L. D., Jenkins J., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1190 (1963).
71. Bessett G. A., *Philos. Mag.*, **3**, 1042 (1958).
72. Bethge H., *Phys. Status Solidi*, **2**, 775 (1962).
73. Bethge H., Keller K. W., *J. Cryst. Growth*, **23**, 105 (1974).
74. Bhagavan Raju I. V. K., Bansigir K. G., *J. Cryst. Growth*, **11**, 171 (1971).
75. Bhagavan Raju I. V. K., Bansigir K. G., *J. Cryst. Growth*, **15**, 288 (1972).

76. Bhagavan Raju I. V. K., Bhima Sankaran T., Bansigir K. G., *J. Phys. D*, **3**, 1796 (1970).
77. Bhagavan Raju I. V. K., Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Phys. D*, **5**, 774 (1972).
78. Bhagia L. J., Pandya J. R., *Cryst. Res. & Technol.*, **18**, 1353 (1983).
79. Bhalla A. S., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1602 (1972).
80. Bhalla A. S., Cross L. E., *J. Cryst. Growth*, **32**, 77 (1976).
81. Bhat H. L., Narayanan P. S., *J. Mater. Sci.*, **10**, 2007 (1975).
82. Bhatt V. P., Pandya J. R., *J. Phys. C*, **6**, 36 (1973).
83. Bhatt V. P., Trivedi S. B., *J. Cryst. Growth*, **37**, 23 (1977).
84. Bhatt V. P., Trivedi S. B., *J. Cryst. Growth*, **49**, 743 (1980).
85. Bhatt V. P., Patel R. M., Desai C. F., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **20**, 990 (1982).
86. Bienfait M., Boistelle R., Kern R., Les Morphodromes de NaCl en Solution et l'Adsorption d'Ions étrangers, in: Adsorption et Croissance Cristalline, CNRS, Paris, 1965, p. 577.
87. Billig E., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **235**, 37 (1956).
88. Bird R. B., Steward W. E., Lightfoot E. N., Transport Phenomena, Wiley, New York, 1960.
89. Birks L. S., Seal R. T., *J. Appl. Phys.*, **28**, 541 (1957).
90. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. D., Stability Constants: Part II, Inorganic Ligands, Chemical Society, London, 1958.
91. Black J. F., Jungbluth E. D., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 181 (1967).
92. Blackmore J. S., Schultz J. W., Namura K. C., *J. Appl. Phys.*, **31**, 2226 (1960).
93. Bliznakov G., *Bull. Acad. Sci. Bulg., Ser. Phys.*, **4**, 135 (1954).
94. Bliznakov G., *Fortschr. Min.*, **36**, 149 (1958).
95. Bloem J., Giling L. J., Chemical Vapour Deposition of Silicon, in: Current Topics in Materials Science, Vol. 1, ed. E. Kaldis, North-Holland, Amsterdam, 1978, p. 147.
96. Blok L., *J. Cryst. Growth.*, **31**, 250 (1975).
97. Блюм А. И. ФТТ, 1960, т. 2, с. 1666.
98. Blumtritt H., Gleichman R., Heydenreich J., Johansen H., *Phys. Status Solidi a*, **55**, 611 (1979).
99. Vodnar I. V., Vodnar I. T., Vaipolin A. A., *Cryst. Res. & Technol.*, **19**, 1553 (1984).
100. Бодруг С. Н. Кристаллография, 1973, т. 18, с. 1098.
101. Bohg A., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 401 (1971).
102. Bohm J., Kleber W., N. Jb. Mineralogie, Mh., 1958, p. 201.
103. Bohm J., Schulze D., *Neue Hutte*, **6**, 638 (1961).
104. Wojarski Z., Wokulska K. B., Pr. Nauk. Univ. Slaskiego No. 209, *Fiz. & Chem. Metall*, **3**, 56 (1978).
105. Bond W. L., Andrus J., *Phys. Rev.*, **101**, 1211 (1956).
106. Bonse W., *Z. Phys.*, **153**, 278 (1958).
107. Bonse W., Kappler E., *Z. Naturforsch. a*, **13**, 358 (1958).
108. Bontinck W., *Philos Mag.*, **2**, 561 (1957).
109. Борщовская В. М., Ландау А. И., Давыдова М. А. Кристаллография, 1968, т. 13, с. 658.
110. Borecka B., Sangwal K., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 364 (1982).
111. Borle W. N., Bagai R. K., *J. Cryst. Growth*, **36**, 259 (1976).
112. Borrman G., Hartwig W., Irmiler H., *Z. Naturforsch. a*, **13**, 423 (1958).
113. Bowden M. J., Thompson L. F., *Solid State Technol.*, **22**(5), 72 (1979).
114. Bowen D. H., Clarke F. J. P., *Philos. Mag.*, **8**, 1257 (1963).
115. Боярская Ю. С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. — Кишинев: Штинца, 1972.
116. Boyarskaya Yu. S., Grabko D. Z., Pishkova D. S., Shutova S. S., *Krist. & Tech.*, **13**, 975 (1978).

117. Boyer L. L., Hardy J. R., *Philos. Mag.*, **24**, 647 (1971).
118. Brabers V. A. M., *J. Cryst. Growth*, **8**, 26 (1971).
119. Bragg W. L., in: Proc. Symp. on Internal Stress, Institute of Metals, London, 1947, p. 221.
120. Brandle C. D., Miller D. C., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 432 (1974).
121. Brandt R. C., Adams K. H., Vreeland T., *J. Appl. Phys.*, **34**, 587 (1963).
122. Brantley W. A., Lorimor O. G., Dapkus P. D., Haszko S. E., Saul R. H., *J. Appl. Phys.*, **46**, 2629 (1975).
123. Brebrick R. F., Scanlon W. W., *J. Chem. Phys.*, **27**, 607 (1957).
124. Bright J. E., Ridge M. J., *Philos. Mag.*, **6**, 441 (1961).
125. Brookes C. A., Microdeformation of Hard Nonmetallic Crystals by Soft Indenters and Sliders, in: Surface Effects in Crystal Plasticity, eds R. M. Latanision, J. F. Fourie, Nato Advanced Study Institutes Series, Series E: Appl. Sci., No. 17, 1977, p. 671.
126. Brookes C. A., Morgan J. E., *J. Mater. Sci.*, **12**, 2542 (1977).
127. Brunauer S., The Adsorption of Gases and Vapour, Vol. 1, Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 1945.
128. Buck T. M., Damaged Surface Layers — Semiconductors, in: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960, p. 107.
129. Buckley H. E., *Cryst. Growth*, Wiley, New York, 1958.
130. Budke H., *J. Appl. Phys.*, **40**, 641 (1969).
131. Buerger M. J., *Elementary Crystallography*, Wiley, New York, 1956.
132. Bullough R., *Phys. Rev.*, **110**, 620 (1958).
133. Burmeister J., *J. Cryst. Growth*, **11**, 131 (1971).
134. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., *Philos. Trans. R. Soc. London A*, **243**, 299 (1951).
135. Butter E., Gunther R., Jacobs B., Jacobs K., Streubel P., Zehe A., *Krist. & Tech.*, **8**, 1021 (1973).
136. Cabrera N., *J. Chim. Phys.*, **53**, 675 (1956).
137. Cabrera N., On the Role of Dislocations in the Reactivity of Solids, in: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960a, p. 71.
138. Cabrera N., Kinematic Theory of Crystal Etching and its Application to Etching, in: Reactivity of Solids, Proc. 4th Int. Symp., ed. J. H. de Boer, North-Holland, Amsterdam, 1960b, p. 345.
139. Cabrera N., Coleman R. V., Theory of Crystal Growth from Vapour, in: The Art and Science of Growing Crystals, ed. J. J. Gilman, Wiley, New York, 1963, p. 3.
140. Cabrera N., Levine M. M., *Philos. Mag.*, **1**, 450 (1956).
141. Cabrera N., Vermilyea D. A., Growth of Crystals from Solution, in: Growth and Perfection of Crystals, eds R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull, Wiley, New York, 1958, p. 393.
142. Camp P. R., *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 586 (1955).
143. Cannon J. J., Nuese C. J., *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1215 (1974).
144. Carruthers J. R., Witt A. F., Transient Segregation Effects in Czochralski Growth, in: Crystal Growth and Characterization, eds R. Ueda, J. B. Mullin, North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 107.
145. Carson W. A. J., Ph. D. Thesis, McMaster Univ., Canada, 1970.
146. Catana C., Colligon J. S., Carter G., *J. Mater. Sci.*, **7**, 467 (1972).
147. Chaudhari R. M., Bharambe R. S., *J. Phys.*, **D 9**, 211 (1976).
148. Chaudhri M. M., Hagan J. T., Wells J. K., *J. Mater. Sci.*, **15**, 1189 (1980).
149. Chaudhuri A. R., Patel J. R., Rubin L. M., *J. Appl. Phys.*, **33**, 2736 (1962).
150. Chen C. C., Henderickson A. A., *J. Appl. Phys.*, **42**, 5375 (1971).
151. Chen Y., Abraham M. M., Turner T. J., Nelson C. M., *Philos. Mag.*, **32**, 99 (1975).

152. Чернов А. А., УФН, т. 73, 1961, с. 277.
153. Чернов А. А. О неравновесном захвате примесей при росте кристаллов. — Рост кристаллов. Том 3/Под ред. А. В. Шубникова, Н. Н. Шефталя. — М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 53.
154. Chernov A. A., Some Aspects of the Theory on Crystal Growth Forms in the Presence of Impurities, in: Adsorption et Croissance Crystalline, CNRS, Paris, 1965, p. 265.
155. Chigoya E., Hoyashi S., Yamamoto M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8, 964 (1969).
156. Christian S. M., Jensen R. V., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 140 (1956).
157. Christoffersen J., Christoffersen M. R., Christensen S. B., Nancollas G. H., *J. Cryst. Growth*, 62, 254 (1983).
158. Christoph A., *Krist. & Tech.*, 8, 77 (1973).
159. Chu T. L., *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1200 (1971).
160. Chu T. L., Kelm R. W., Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 122, 995 (1975).
161. Chu T. L., Ito K., Smeltzer R. K., Chu S. S. C., *J. Electrochem. Soc.*, 121, 159 (1974).
162. Cockayne B., Roslington J. M., *J. Mater. Sci.*, 8, 601 (1973).
163. Cockayne B., Chesswass M., Born B. J., Filby J. D., *J. Mater. Sci.*, 4, 236 (1969).
164. Cockayne B., Lent B., Abell J. S., Marquis P. M., *J. Mater. Sci.*, 10, 1874 (1975).
165. Cockayne D. J. H., The Weak-Beam Method of Electron Microscopy, in: Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds S. Amelinckx, R. Gevers, J. van Landuyt, North-Holland, Amsterdam, 1978, p. 153.
166. Colombo L., Kataoka T., Li J. C. M., *Philos. Mag.*, 46, 211 (1982).
167. Connick W., May F. G. J., *J. Cryst. Growth*, 5, 65 (1969).
168. Cook J. S., *J. Appl. Phys.*, 33, 2492 (1962).
169. Cosslett V. E., Recent Progress in High-Energy Electron Diffraction, in: Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds S. Amelinckx, R. Gevers, J. van Landuyt, North-Holland, Amsterdam, 1978, p. 511.
170. Cotterill R. M. J., Doyama M., *Phys. Rev.*, 145, 465 (1966).
171. Cottrell A. H., Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford Univ. Press, Oxford, 1953.
172. Cretella M. C., Gatos H. C., *J. Electrochem. Soc.*, 105, 487 (1958).
173. Czyzak S. J., Manthuruthil J. C., Reynolds D. C., *J. Appl. Phys.*, 33, 180 (1962).
174. Dam B., van Enckevort W. J. P., *J. Cryst. Growth*, 51, 607 (1981).
175. Darby D. B., Booker G. R., *J. Mater. Sci.*, 12, 1827 (1977).
176. Dash W. C., *J. Appl. Phys.*, 27, 1193 (1956).
177. Dash W. C., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 3, 106 (1958a).
178. Dash W. C., *J. Appl. Phys.*, 29, 705 (1958b).
179. Dash W. C., *J. Appl. Phys.*, 30, 459 (1959).
180. Dash W. C., Dislocations in Silicon and Germanium Crystals, in: Properties of Elemental and Compound Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Interscience, New York, 1960, p. 195.
181. Davey R. J., The Control of Crystal Habit, in: Industrial Crystallization 78, eds E. J. de Jong, S. J. Jančić, North-Holland, Amsterdam, 1979, p. 169.
182. Davey R. J., Mullin J. W., *J. Cryst. Growth*, 26, 45 (1974).
183. Davidge R. W., Whitworth R. W., *Philos. Mag.*, 6, 217 (1961).
184. Davison J. W., *J. Appl. Phys.*, 43, 1306 (1972).
185. Davison J. W., *J. Mater. Sci.*, 9, 1701 (1974).
186. Davison J. W., Levinson S., *J. Appl. Phys.*, 38, 4546 (1967).
187. Dawihl W., Dorre E., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 41, 85 (1964).
188. Dawson I. M., Vand V., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 206, 552 (1951).
189. de Kock A. J. R., van de Wijgert W. M., Hengst J. H. T., Roksnoer P. J., Huybregts J. M. P. L., *J. Cryst. Growth*, 41, 13 (1977).
190. Deckert C. A., *J. Electrochem. Soc.*, 125, 320 (1978).

191. Deckert C. A., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2433 (1980).
192. Deckert C. A., Ross D. L., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 45C (1980).
193. Dekeyser W., Amelinckx S., Les Dislocations et la Croissance des Cristaux, Masson et Cie, Paris, 1955.
194. Dekker A. J., Solid State Physics, MacMillan, London, 1952.
195. Desai C. C., John V., *Krist. & Tech.*, **14**, 295 (1979a).
196. Desai C. C., John V., *Krist. & Tech.*, **14**, 775 (1979b).
197. Desai C. C., Rai J. L., *Cryst. Res. & Technol.*, **18**, 355 (1983).
198. Desai C. C., Sangwal K., John V., *Krist. & Tech.*, **12**, 1269 (1977).
199. Desai C. C., Rai J. L., John V., *Surf. Technol.*, **14**, 225 (1981).
200. Desai C. C., Rai J. L., Hanchinal A. N., *Surf. Technol.*, **21**, 67 (1984).
201. Deslattes R. D., Torgensen J. L., Paretzkin B., Horton A. T., *J. Appl. Phys.*, **37**, 541 (1966).
202. Dhar S., *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 710 (1983).
203. Dhar S., Nag B. R., *J. Cryst. Growth*, **43**, 120 (1978).
204. Di Martini R. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 147 (1964).
205. Dillon J. A., *J. Appl. Phys.*, **33**, 669 (1962).
206. Dillon J. A., Oman R. M., *J. Appl. Phys.*, **31**, 26 (1960).
207. Dobbbs B. C., Miyazaki T., Park Y. S., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 347 (1978).
208. Doherty P. E., Davis R. S., *Acta Metall.*, **7**, 118 (1959).
209. Donnay J. D. H., Donnay G., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **252**, 908 (1961).
210. Doukhan J. C., Farvaeque J. L., *Phys. Status Solidi*, **4**, K1 (1971).
211. Doyama M., Cotterill R. M. J., *Phys. Lett.*, **13**, 110 (1964).
212. Draganova D., *Commun. Dept. Chem., Bulg. Acad. Sci.*, **14**, 229 (1981).
213. Draganova D., Koleva R., *Commun. Dept. Chem., Bulg. Acad. Sci.*, **13**, 631 (1980).
214. Ebina A., Asano K., Takahashi T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1563 (1977).
215. Eckart F., Henrion W., *Phys. Status Solidi*, **3**, 1247 (1963).
216. Ejima T., Robinson W. H., Hirth J. P., *J. Cryst. Growth*, **7**, 155 (1970).
217. Ellis S. G., *J. Appl. Phys.*, **26**, 1140 (1955).
218. Ellis S. G., *Philos. Mag.*, **2**, 128 (1957).
219. Englert A., Tompa H., *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 306 (1961).
220. Englert A., Tompa H., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1145 (1963).
221. Ephrath L. M., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 62C (1982).
222. Erickson J. S., *J. Appl. Phys.*, **33**, 2499 (1962).
223. Eshelby J. D., Naway C. W. A., Pratt P. L., Lidiard A. B., *Philos. Mag.*, **3**, 75 (1958).
224. Evans T., Sauter D. H., *Philos. Mag.*, **6**, 429 (1961).
225. Faust C. L., Surface Preparation by Electropolishing, Pittsburgh Int. Conf. on Surface Reactions, Corrosion Publishing Co., Pittsburgh, 1948.
226. Faust J. W., Discussion to the paper by N. Cabrera, entitled, On the Role of Dislocations in the Reactivity of Solids, in: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960a, p. 78.
227. Faust J. W., Etching of Metals and Semiconductors, in: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960b, p. 151.
228. Faust J. W., The Etching of Silicon Carbide, in: Silicon Carbide, eds J. R. O'Connor, J. Smiltens, Pergamon Press, Oxford, 1960c, p. 403.
229. Faust J. W., Sagar A., *J. Appl. Phys.*, **31**, 331 (1960).
230. Feliksiński T., Kolasiński W., *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1557 (1982).
231. Feliksiński T., Grochulski P., Kolasiński W., Wawrzak Z., *Mater. Res. Bull.*, **17**, 627 (1982).
232. Ferrante G. A., Lavine M. C., Herman T. C., Donnelly J. P., *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 310 (1973).
233. Firestone R. F., Heuer A. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 24 (1976).

234. Fleischer R. L., Brice P. B., Walker W. M., Nuclear Tracks in Solids — Principles and Applications, University of California Press, Berkeley, 1975.
235. Florianovich G. M., Sokolova L. M., Kolotyркиn Y. M., *Electrochim. Acta*, **12**, 879 (1967).
236. Fontaine A. P., Lagarde P., Raoux D., Fontana M. P., Maisano G., Migliardo P., Wanderling F., *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 504 (1978).
237. Forty A. J., *Philos. Mag.*, **42**, 670 (1951).
238. Forty A. J., *Philos. Mag.*, **43**, 72 (1952a).
239. Forty A. J., *Philos. Mag.*, **43**, 943 (1952b).
240. Forty A. J., *Adv. Phys.*, **3**, 1 (1954).
241. Foster D. L., Wagner K. A., Laskar A. L., *J. Cryst. Growth*, **32**, 33 (1976).
242. Frank F. C., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **5**, 48 (1949a).
243. Frank F. C., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **5**, 67 (1949b).
244. Frank F. C., *Proc. Phys. Soc. A*, **61**, 131 (1949c).
245. Frank F. C., *Acta Crystallogr.*, **4**, 497 (1951).
246. Frank F. C., On the Kinematic Theory of Crystal Growth and Dissolution Processes, in: Growth and Perfection of Crystals, eds R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull, Wiley, New York, 1958, p. 411.
247. Frank F. C., *Z. Phys. Chem.*, Wiesbaden, **77**, 84 (1972).
248. Frank F. C., *J. Cryst. Growth*, **51**, 367 (1981).
249. Frank F. C., Ives M. B., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1996 (1960).
250. Frank F. C., Puttick K. E., Wilks E. M., *Philos. Mag.*, **3**, 1273 (1958).
251. Frank H., Restrictions for an Acceptable Model for Water Structure, in: Structure of Water and Aqueous Solutions, ed. W. A. P. Luck, Verlag Chemie GmbH and Physik Verlag GmbH, Weinheim, 1974, p. 10.
252. Franke W., Heimann R., Lacmann R., *J. Cryst. Growth*, **28**, 145 (1975).
253. Friedel G., *Bull. Soc. Fr. Mineral. & Crystallogr.*, **30**, 326 (1907).
254. Fromhold A. T., Theory of Metal Oxidation, Vol. I, Fundamentals, Defects in Crystalline Solids, Vol. 9, eds S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul, North-Holland, Amsterdam, 1976.
255. Fromhold A. T., Theory of Metal Oxidation, Vol. II, Space Charge, Defects in Crystalline Solids, Vol. 12, eds S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul, North-Holland, Amsterdam, 1980.
256. Fryxell R. H., Nachtreib N. H., *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 495 (1952).
257. Fuke S., Washiyama M., Otsuka K., Aoki M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 687 (1971).
258. Furuya K., Coldren L. A., Miller B. I., Rentschler J. A., *Electron. Lett.*, **17**, 582 (1981).
259. Gabor T., Stickler R., *Nature*, **199**, 1054 (1963).
260. Gallagher C. J., *Phys. Rev.*, **92**, 846 (1953).
261. Garside J., Jansen-van Rosmalen R., Bennema P., *J. Cryst. Growth*, **29**, 353 (1975).
262. Garz I., Worch H., Schatt W., *Corros. Sci.*, **9**, 71 (1969).
263. Gatos H. C., The Reaction of Semiconductors with Aqueous Solutions, in: the Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960, p. 381.
264. Gatos H. C., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1232 (1961).
265. Gatos H. C., Etching Phenomena and the Study of Dislocations, in: Crystal Growth and Characterization, eds R. Ueda, J. B. Mullin, North-Holland, Amsterdam, 1975a, p. 313.
266. Gatos H. C., Solid Surfaces — Thirty Years of Progress, in: Crystal Growth and Characterization, eds R. Ueda, J. B. Mullin, North-Holland, Amsterdam, 1975b, p. 383.
267. Gatos H. C., Lavine M. C., *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 169 (1960a).
268. Gatos H. C., Lavine M. C., *J. Appl. Phys.*, **31**, 743 (1960b).
269. Gatos H. C., Lavine M. C., *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 427 (1960c).
270. Gatos H. C., Lavine M. C., *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 433 (1960d).

271. Gatos H. C., Lavine M. C., Chemical Behaviour of Semiconductors — Etching Characteristics, in: Progress in Semiconductors, Vol. 9, eds A. F. Gibson, R. E. Burgess, Heywood, London, 1965, p. 1.
272. Gatos H. C., Lavine M. C., Warekois E. P., *J. Electrochem. Soc.*, **198**, 645 (1961).
273. Gendeleev S. Sh., Fedorovich L. D., Totova A. G., *Krist. & Tech.*, **6**, 539 (1971).
274. George J., *Philos. Mag.*, **4**, 1142 (1959).
275. George J., Premachandran S. K., *J. Phys. D*, **14**, 1277 (1981).
276. George J., Sarangadharan P. K., *J. Phys. D*, **10**, 1467 (1977).
277. Герасимов Я., Древинг В., Еремин Е., Киселев А., Лебедев В., Панченков Г., Шлигин А. Физическая химия. Том 2. — М.: Мир, 1974.
278. Gerischer H., Metal and Semiconductor Electrode Processes, in: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960, p. 177.
279. Geudeke M., Burgers W. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 667 (1963).
280. Gevers R., *Nature*, **171**, 171 (1953b).
281. Gevers R., *J. Chim. Phys.*, **50**, 321 (1953b).
282. Gevers R., Amelinckx S., Dekeyser W., *Naturwissenschaften*, **39**, 448 (1952).
283. Ghosh T. K., Clarke F. J. P., *Br. J. Appl. Phys.*, **12**, 44 (1961).
284. Gibbs J. W., Collected Works, Longmans, Green and Co., New York, 1928.
285. Gilkins R. C., Corbett J. A., *Lab. Methods*, **74**, 239 (1966).
286. Gilman J. J., Effect of Imperfections on Dissolution, in: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960a, p. 136.
287. Gilman J. J., Discussion to the article, Etching of Metals and Semiconductors, by J. W. Faust, in: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960b, p. 172—173.
288. Gilman J. J., DeCarlo V. J., *Trans. Metall. Soc., AIME* **206**, 511 (1956).
289. Gilman J. J., Johnston W. G., *J. Appl. Phys.*, **27**, 1018 (1956).
290. Gilman J. J., Johnston W. G., The Origin and Growth of Glide Bands in Lithium Fluoride Crystals, in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, eds J. C. Fisher, W. G. Johnston, R. Thomson, T. Vreeland, Jr., Wiley, New York, 1957a, p. 116.
291. Gilman J. J., Johnston W. G., Discussion to the paper, The Nature and Effect of Substructure in Polycrystalline Aluminium, by C. J. Ball, in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, eds J. C. Fisher, W. G. Johnston, R. Thomson, T. Vreeland, Jr., Wiley, New York, 1957b, p. 356—358.
292. Gilman J. J., Johnston W. G., *J. Appl. Phys.*, **29**, 877 (1958).
293. Gilman J. J., Knudson C., Walsh W. P., *J. Appl. Phys.*, **29**, 601 (1958a).
294. Gilman J. J., Johnston W. G., Sears G. W., *J. Appl. Phys.*, **29**, 747 (1958b).
295. Gilmer G. H., Bennema P., Kinetics of Crystal Growth, in: Crystal Growth — an Introduction, ed. P. Hartman, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 263.
296. Gits-Leon S., Lefauchaux F., Robert M. C., *J. Cryst. Growth*, **44**, 345 (1978).
297. Glang R., Gregor L. V., Generation of Patterns in Thin Films, in: Handbook of Thin-Film Technology, eds L. I. Maissel, R. Glang, McGraw-Hill, New York, 1970, ch. 7.
298. Gornert P., *Krist. & Tech.*, **15**, 627 (1980).
299. Gottschalch V., *Krist. & Tech.*, **14**, 939 (1979).
300. Gottschalch V., Petzke W. H., Butter E., *Krist. & Tech.*, **7**, 1007 (1972).
301. Gottschalch V., Heinig W., Butter E., Rosin H., Freydank G., *Krist. & Tech.*, **14**, 563 (1979).
302. Grabmaier J. G., Watson C. B., *Phys. Status Solidi*, **32**, K13 (1969).
303. Greenwood J. C., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1325 (1969).

304. Greenwood N. N., Ross E. J. F., Straughan B. P., Index of Vibration Spectra of Inorganic and Organo-metallic Compounds, Part 1, Butterworths, London, 1972.
305. Griffin L. J., *Philos. Mag.*, **41**, 196 (1951).
306. Grinberg A. A., An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds, Pergamon Press, New York, 1962.
307. Gross R., Abhandl. d. K. Sachs. Ges. Wiss. Leipzig, *Math. Phys. Kl.*, **35**, 137 (1918).
308. Guin C. H., Katrich M. D., Savinkov A. I., Shaskolskaya M. P., *Krist. & Tech.*, **15**, 479 (1980).
309. Gülzow H. J., *Phys. Status Solidi*, **3**, 1268 (1963).
310. Gupta N. K., Kotru P. N., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **19**, 156 (1981).
311. Gurney R. W., *Ionic Processes in Solutions*, Dover, New York, 1962.
312. Гутманас Э. Ю., Надгорный Э. М. Кристаллография, 1968, т. 13, с. 114.
313. Гутманас Э. Ю., Надгорный Э. М. ФТТ, 1969, т. 11, с. 1179.
314. Гутманас Э. Ю., Надгорный Э. М., Степанов А. В. ФТТ, 1963, т. 5, с. 1021.
315. Gwathmey A. T., Lawless K. R., The Influence of Crystal Orientation on the Oxidation of Metals, in: *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960, p. 483.
316. Hähnert I., *Krist. & Tech.*, **7**, 419 (1972).
317. Haisty R. W., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 790 (1961).
318. Hammer R. H., Ieh C. T., Oakwood T. C., *Trans. Metall. Soc.*, AIME **239**, 1692 (1967).
319. Hampton E. M., Shah B. S., Sherwood J. N., *J. Cryst. Growth*, **22**, 22 (1974).
320. Hanke I., *Acta Phys. Austriaca*, **14**, 1 (1961).
321. Hanneman R. E., Westbrook J. H., *Philos. Mag.*, **18**, 73 (1968).
322. Hari Babu V., частное сообщение (1979).
323. Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Appl. Phys.*, **38**, 908 (1967a).
324. Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Appl. Phys.*, **38**, 3399 (1967b).
325. Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23**, 860 (1967c).
326. Hari Babu V., Bansigir K. G., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **5**, 473 (1967d).
327. Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Cryst. Growth*, **2**, 9 (1968).
328. Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Appl. Phys.*, **40**, 827 (1969a).
329. Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Appl. Phys.*, **40**, 4306 (1969b).
330. Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1015 (1969c).
331. Hari Babu V., Bansigir K. G., *J. Cryst. Growth*, **6**, 190 (1970a).
332. Hari Babu V., Bansigir K. G., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **8**, 748 (1970b).
333. Hari Babu V., Subba Rao U. V., *Prog. Cryst. Growth & Charact.*, **8**, 261 (1984).
334. Harrison J. D., Sagar A., *J. Appl. Phys.*, **38**, 3791 (1967).
335. Harsy M., Lendvay E., *J. Mater. Sci.*, **5**, 828 (1970).
336. Хартман П. Зависимость морфологии кристалла от кристаллографической структуры. — Рост кристаллов. Том 7/Под ред. Н. Н. Шефталя. — М.: Наука, 1967, с. 8.
337. Hartman P., Structure and Morphology, in: *Crystal Growth — an Introduction*, ed. P. Hartman, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 367.
338. Hartman P., Perdok W., *Acta Crystallogr.*, **8**, 49 (1955).
339. Hartnagel H., Weiss B. L., *J. Mater. Sci.*, **8**, 1061 (1973).
340. Harvey W. W., Gatos H. C., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 654 (1958).
341. Harvey W. W., Gatos H. C., *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 65 (1960).
342. Hashimoto S., Miura S., Kubo T., *J. Mater. Sci.*, **11**, 1501 (1976).
343. Hauffe K., On the Mechanism of Oxidation of Metals, in: *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960, p. 439.

344. Heiland G., Kunstmann P., Pfister H., *Z. Phys. Chem.*, Wiesbaden, 176, 485 (1963).
345. Heimann R., *J. Cryst. Growth*, 18, 61 (1973).
346. Heimann R., *J. Cryst. Growth*, 21, 315 (1974).
347. Heimann R., Franke W., Lactmann R., *J. Cryst. Growth*, 13/14, 202 (1971).
348. Heimann R., Franke W., Lactmann R., *J. Cryst. Growth*, 28, 151 (1975).
349. Хейман Р. Б. Растворение кристаллов. — Л.: Недра, 1979.
350. Heimann R. B., *Z. Phys. Chem.*, Wiesbaden, 104, 11 (1977).
351. Heimann R. B., Principles of Chemical Etching, in: Crystals — Growth, Properties and Applications, Vol. 8, ed. J. Grabmaier, Springer, Berlin, 1982, p. 173.
352. Heimann R. B., *J. Mater. Sci.*, 19, 1314 (1984).
353. Heimann R. B., Ives M. B., Zaya P., *J. Cryst. Growth*, 57, 48 (1982).
354. Heinke W., Queisser H. J., *Phys. Rev. Lett.*, 33, 1082 (1974).
355. Henderson B., *Philos. Mag.*, 9, 153 (1964).
356. Hepburn C., Windle A. H., *J. Mater. Sci.*, 15, 279 (1980).
357. Herbst E. M., Schulze D., Wadewitz H., *Phys. Status Solidi*, 3, K151 (1963).
358. Hermanne N., Art A., *Radiat. Eff.*, 5, 203 (1970).
359. Herring C., *Phys. Rev.*, 82, 87 (1951).
360. Herzfeld K. H., Hettich A., *Z. Phys.*, 38, 1 (1926).
361. Hettich A., *Z. Kristallogr.*, 64, 265 (1926).
362. Heydenreich J., Defect Characterization using Transmission and Scanning Electron Microscopy, in: Synthesis, Crystal Growth and Characterization, Proc. Int. School on Synthesis, Crystal Growth and Characterization of Materials for Energy Conversion and Storage, New Delhi, India, October 1981, ed. K. Lal, North-Holland, Amsterdam, 1982, p. 339.
363. Hibbard W. R., Dunn C. G., *Acta Metall.*, 4, 306 (1956).
364. Hilgarth J., *J. Mater. Sci.*, 13, 2697 (1976).
365. Himmel H., Kleber W., *N. Jb. Mineral., Beil.-Bd.*, A72, 347 (1937).
366. Hirokawa T., Honda K., Shibuya T., *J. Cryst. Growth*, 24/25, 484 (1974).
367. Hirsch P. B., Howie A., Nicholson R. B., Pashley D. W., Whelan M. J., Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London, 1965.
368. Hirth J. P., Pound G. M., *J. Chem. Phys.*, 26, 1216 (1957).
369. Hirth J. P., Pound G. M., Condensation and Evaporation, Pergamon Press, Oxford, 1963.
370. Hirthe W. M., Brittain J. O., *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 546 (1962).
371. Holmes P. J., Practical Applications of Chemical Etching, in: The Electrochemistry of Semiconductors, ed. P. J. Holmes, Academic Press, New York, 1962, p. 329.
372. Holmes P. J., Newmann R. C., Proc. IEEE B, 106, (Suppl. 15) 287 (1959).
373. Honda K., Hirokawa T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 11, 1763 (1972).
374. Honess A. P., The Nature, Origin and Interpretation of the Etch Figures on Crystals, Wiley, New York, 1927.
375. Honess A. P., Jones J. R., *Bull. Geol. Soc. Am.*, 48, 667 (1937).
376. Honigmann B., Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen, Steinkopff, Darmstadt, 1958.
377. Horn F. H., *Philos. Mag.*, 43, 1210 (1952).
378. Horn P., Maurette M., *N. Jb. Mineral. Mh.*, 170, (1967).
379. Huber A., Linh N. T., *J. Cryst. Growth*, 29, 80 (1975).
380. Huber R. J., Baker G. S., Gibbs P., *J. Appl. Phys.*, 32, 2573 (1961).
381. Hulett L. D., Young F. W., Jr., *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1287 (1965).
382. Huntington H. B., Dickey J. E., Thomson R., *Phys. Rev.*, 100, 117 (1955).
383. Iida S., Ito K., *J. Electrochem. Soc.*, 118, 768 (1971).
384. Imashimizu Y., Watanabe J., *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 24, 1 (1983).
385. Inabe K., Emoto K., Sakamaki K., Takeuchi N., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 11, 1743 (1972).

386. Инденбом В. Л., Чернышева М. А. Доклады АН СССР, 1956, т. 111, с. 596.
387. Инденбом В. Л., Томиловский Г. Е. Кристаллография, 1957, т. 2, с. 190.
388. Инденбом В. Л., Никитенко В. И., Милевский Л. С. ФТТ, 1962, т. 4, с. 231.
389. Inoue M., Teramoto I., Takayanagi S., *J. Appl. Phys.*, **33**, 2578 (1962).
390. Iqbal M. Z., *J. Mater. Sci.*, **15**, 781 (1980).
391. Irving B. A., *J. Appl. Phys.*, **31**, 109 (1960).
392. Irving B. A., Chemical Etching of Semiconductors, in: The Electrochemistry of Semiconductors, ed. P. J. Holmes, Academic Press, New York, 1962, p. 256.
393. Ives M. B., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1534 (1961).
394. Ives M. B., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 275 (1963).
395. Ives M. B., *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 34 (1965).
396. Ives M. B., Etch Pitting — Theory and Observation, in: Localized Corrosion, NACE-3 (Nat. Assoc. Corros. Engineers), Houston, 1974, p. 78.
397. Ives M. B., Baskin M. S., *J. Appl. Phys.*, **36**, 2057 (1965).
398. Ives M. B., Hirth J. P., *J. Chem. Phys.*, **33**, 517 (1960).
399. Ives M. B., McAusland D. D., *Surf. Sci.*, **12**, 189 (1968).
400. Ives M. B., Plewes J. T., *J. Chem. Phys.*, **42**, 293 (1965).
401. Ives M. B., Ramachandran T. R., *J. Appl. Phys.*, **38**, 2121 (1967).
402. Iwamoto M., Kasami A., *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 591 (1976).
403. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. — М.: Химия, 1976.
404. Izrael A., Petroff F. J., Authier A., Malek Z., *J. Cryst. Growth*, **16**, 131 (1972).
405. Jackson K. A., Mechanism of Growth, in: Liquid Metals and Solidification, American Society of Metals, Cleveland, OH, 1958, p. 174.
406. Jackson K. A., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 130 (1974).
407. Jackson K. A., Uhlmann D. R., Hunt J. D., *J. Cryst. Growth*, **1**, 1 (1967).
408. Jacquet P. A., Polissage Electrolytique des Surfaces Metalliques et leurs Applications, E. Metaux, Saint-Germain-en-Laye, 1948.
409. Jacquet P. A., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **237**, 1248 (1953).
410. Jain G. C., Krishnamoorthy R., Murty T. S., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **19**, 1012 (1981).
411. Janik-Czachor M., Szklarska-Smialowska, *Corros. Sci.*, **8**, 215 (1968).
412. Jasper L., Schaarwächter W., *Z. Metallkd.*, **57**, 661 (1966).
413. Jenkins M. W., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 757 (1977).
414. Jeszenszky B., *Nature*, **181**, 559 (1958).
415. Jeszenszky B., Crystal Growth in the Presence of Screw Dislocations, in: Laboratory Manual on Crystal Growth, eds I. Tarjan, M. Matrai, Akademiai Kiado, Budapest, 1972, Sec. 1.5.3, pp. 33—38.
416. Johnston W. G., Dislocation Etch Pits in Nonmetallic Crystals, in: Progress in Ceramic Science, Vol. 2, ed. J. E. Burke, Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 1.
417. Johnston W. G., Gilman J. J., *J. Appl. Phys.*, **30**, 129 (1959).
418. Jones D. A., Cockayne B., Clay R. A., Forrester P. A., *J. Cryst. Growth*, **30**, 21 (1975).
419. Jörgensen C. K., Inorganic Complexes, Academic Press, New York, 1963.
420. Joshi M. S., Bhoskar B. T., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **20**, 601 (1982).
421. Joshi M. S., Ittyachen M. A., *Philos. Mag.*, **16**, 717 (1967).
422. Joshi M. S., Ittyachen M. A., *J. Appl. Phys.*, **40**, 421 (1969a).
423. Joshi M. S., Ittyachen M. A., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **7**, 624 (1969b).
424. Joshi M. S., Kotru P. N., *Indian J. Pure Appl. & Phys.*, **5**, 289 (1967).
425. Joshi M. S., Kotru P. N., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 700 (1968).
426. Йоши М. С., Котру П. Н. Кристаллография, 1969, т. 14, с. 516.
427. Joshi M. S., Paul B. K., *Min. Mag.*, **39**, 482 (1973).

428. Joshi M. S., Vagh A. S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 289 (1966).
429. Йоши М. С., Ваг А. С. Кристаллография, 1967, т. 12, с. 656.
430. Йоши М. С., Котру П. Н., Иттиахен М. Кристаллография, 1970, т. 15, с. 103.
431. Joshi M. S., Ittyachen M. A., Kotru P. N., *Am. Mineral.*, **63**, 744 (1978).
432. Judge J. S., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1772 (1971).
433. Junod P., Kilchör B., Walliser H., *J. Cryst. Growth*, **10**, 144 (1971).
434. Kabler M. N., *Phys. Rev.*, **131**, 54 (1963).
435. Kafalas J. A., Gatos H. C., Button M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4260 (1957).
436. Kajimura T., Aiki K., Umeda J., *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1559 (1975).
437. Kaliński Z., *Krist. & Tech.*, **12**, 1105 (1977).
438. Kambayashi T., Kitahara C., Iga K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 79 (1980).
439. Kamins T. I., *Proc. IEEE* **60**, 915 (1972).
440. Kasen M. B., Polonis D. H., *Acta Metall.*, **10**, 821 (1962).
441. Kauffmann J. P., Bardolle J., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **266**, 760 (1968).
442. Kawabuchi K., *J. Cryst. Growth*, **11**, 92 (1971).
443. Kear B. K., Pratt P. L., *Acta Metall.*, **6**, 457 (1958).
444. Keh A. S., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1538 (1960).
445. Kell G., *Continuum Theories of Liquid Water*, in: *Water and Aqueous Solutions*, ed. R. A. Horne, Wiley, New York, 1972, p. 331.
446. Keller K. W., *Surface Microstructures and Processes of Crystal Growth observed by Electron Microscopy*, in: *Crystal Growth and Characterization*, eds R. Ueda, J. B. Mullin, North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 361.
447. Kelley A., Groves G. W., *Crystallography and Crystal Defects*, Longman, London, 1970.
448. Kern R., *Bull. Soc. Fr. Mineral. & Cristallogr.*, **76**, 391 (1953).
449. Керн Р. Рост кристаллов/Под ред. Н. Н. Шефталя. — М.: Наука, 1967, т. 8, с. 5.
450. Kern W., Deckert C. A., *Chemical Etching*, in: *Thin-Film Processes*, eds J. L. Vossen, W. Kern, Academic Press, New York, 1978, ch. V-1, p. 401.
451. Кукрианский Ю. П., Шеволев М., Попович Б. Н. ФТТ, 1967, т. 9, с. 1000.
452. Kilner T., Plumtree A. A., *Trans. Met. Soc., AIME* **239**, 129 (1967).
453. King C. V., *Dissolution of Metals*, in: *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960, p. 357.
454. Kirby S. H., Wegner M. W., *Phys. & Chem. Miner.*, **3**, 309 (1978).
455. Kirk R. W., *Application of Plasma Technology to the Fabrication of Semiconductor Devices*, in: *Techniques and Application of Plasma Chemistry*, eds J. R. Hollahan, A. T. Bell, Wiley, New York, 1975, ch. 9, p. 347.
456. Kisel V. P., *Phys. Status Solidi a*, **36**, 297 (1976).
457. Kishan Rao K., Sirdeshmukh D. B., *J. Cryst. Growth*, **44**, 533 (1978).
458. Kishan Rao K., Sirdeshmukh D. B., *Cryst. Res. & Technol.*, **18**, 1125 (1983).
459. Kitamura K., Komatsu H., *Krist. & Tech.*, **13**, 811 (1978).
460. Kleber W., *N. Jb. Mineral., Beil. Bd.*, **A65**, 447 (1932).
461. Kleber W., *Zbl. Mineral. A.*, 294 (1938).
462. Kleber W., *Z. Elektrochem.*, **62**, 587 (1958).
463. Kleber W., *Angewandte Gitterphysik*, 3rd Ed., Walter de Gruyter, Berlin, 1960.
464. Kleber W., Koch H. O., *Naturwissenschaften*, **39**, 19 (1952).
465. Kleber W., Hähnert M., Lüdtke I., *Krist. & Tech.*, **1**, 585 (1966).
466. Klein D. L., D'Stefan D. J., *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 37 (1962).
467. Клявин О. В., Симашко С. Г., Степанов А. В. ФТТ, 1968, т. 10, с. 2671.
468. Кнакке О., Stranski I. N., *Z. Elektrochem.*, **60**, 316 (1958).
469. Kobayashi T., Sugiyama K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, 619 (1973).

470. Kobayashi T., Fujiyoshi Y., Uyeda N., *J. Cryst. Growth*, **65**, 511 (1983).
471. Kodečkova S., Saleeb K. Z., *J. Cryst. Growth*, **30**, 335 (1975).
472. Kohli C. S., Ives M. B., *J. Cryst. Growth*, **16**, 123 (1972).
473. Kolotyrkin Y. M., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 209 (1961).
474. Komatsu H., Homma S., Kimura S., Miyazawa Y., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 633 (1974).
475. Константинова В. П. Кристаллография, 1962, т. 7, с. 748.
476. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Юрин В. А. Кристаллография, 1959, т. 4, с. 125.
477. Koshy J., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **19**, 1014 (1981).
478. Костин Н. Ф., Лубенетс С. В., Александров К. С. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 737.
479. Koziejowska A., Sangwal K., *Cryst. Res. & Technol.*, **20**, 455 (1985).
480. Koziejowska A., Sangwal K., *Cryst. Res. & Technol.*, **21**, 641 (1986a).
481. Koziejowska A., Sangwal K., *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 137 (1986b).
482. Koziejowska A., Sangwal K., *J. Mater. Sci.*, **23**, № 8, 2989 (1988).
483. Kubaschewski O., Hopkins B. E., *Oxidation of Metals and Alloys*, Academic Press, New York, 1953.
484. Kubo I., Fuzii M., Hirose M., *J. Appl. Phys.*, **8**, 627 (1969).
485. Kuhn G. I., Rhee C. J., *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1563 (1973).
486. Kuhn-Kuhnenfeld F., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1063 (1972).
487. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. — М.: Гостехтеориздат, 1954.
488. Kwietniak M., Piekarczyk W., *Electron. Technol.*, **5**(3/4), 65 (1972).
489. Lacombe R., Franke W., Heimann R., *J. Cryst. Growth*, **26**, 107 (1974a).
490. Lacombe R., Heimann R., Franke W., *J. Cryst. Growth*, **26**, 117 (1974b).
491. Lacombe P., Sub-boundary and Boundary Structures in High-Purity Aluminium, in: Report of Conference on Strength of Solids, Phys. Soc. London, 1947, p. 91.
492. Lacombe P., Electrolytic Etching of Metals, in: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960, p. 244.
493. Lacombe P., Beaujard L., *J. Inst. Metals*, **74**, 1 (1948).
494. Laidler K. J., *Chemical Kinetics*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1965.
495. Lang A. R., *J. Appl. Phys.*, **28**, 497 (1957a).
496. Lang A. R., *Acta Metall.*, **5**, 358 (1957b).
497. Lang A. R., *J. Appl. Phys.*, **29**, 597 (1958).
498. Lang A. R., *Acta Crystallogr.*, **12**, 249 (1959).
499. Lang A. R., The Properties and Observation of Dislocations, in: Crystal Growth — an Introduction, ed. P. Hartman, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 444.
500. Lang A. R., Techniques and Interpretation in X-ray Topography, in: Diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds S. Amelinckx, R. Gevers, J. van Landuyt, North-Holland, Amsterdam, 1978, p. 623.
501. Lavine M. C., Rosenberg A. J., Gatos H. C., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1131 (1958).
502. Lavine M. C., Gatos H. C., Finn M. C., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 974 (1961).
503. Leibmann W. K., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 885 (1964).
504. Лейко Е. Б., Лотско Д. В., Надгорный Э. М., Трефилов В. И. ФТТ, 1975, т. 17, с. 2735.
505. Lendvay E., *J. Cryst. Growth*, **59**, 375 (1982).
506. Lendvay E., Kuhn A., Chevy A., Ceva T., *J. Mater. Sci.*, **6**, 305 (1971).
507. Levich V. G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, NJ, 1962.
508. Levinstein H. J., Loiacono G. M., Nassau K., *J. Appl. Phys.*, **34**, 3603 (1963).
509. Лифшиц И. М., Гегузин Я. Е. ФТТ, 1965, т. 7, с. 62.

510. Lighthill M. J., Whitham G. B., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **229**, 281 (1955).
511. Linh N. T., Hombrouck J. P., Sol N., *J. Cryst. Growth*, **31**, 204 (1975).
512. Livingston J. D., Positive and Negative Dislocations in Copper, in: *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, eds J. B. Newkirk, J. H. Wernick, Wiley, New York, 1962, p. 115.
513. Logan R. A., Reinhart F. K., *J. Appl. Phys.*, **44**, 4172 (1973).
514. Loiacono G. M., Baloscio J. F., Bonner R., Savage A., *J. Cryst. Growth*, **21**, 1 (1974).
515. Lorenz M. R., *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 240 (1965).
516. Loschke K., Gottschalch V., Jacobs K., Tempel A., *Krist. & Tech.*, **14**, 887 (1979).
517. Lovell L., Wernick J., *J. Appl. Phys.*, **30**, 234 (1959).
518. Лубенегс С. В., Костин Н. Ф. Кристаллография, 1962, т. 7, с. 328.
519. Luedemann H. D., Franck E. U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **71**, 455 (1967).
520. Machlin E. S., Thermal Etching of Dislocations in Silver, in: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, eds J. S. Fisher, W. G. Johnston, R. Thomson, T. Vreeland, Jr., Wiley, New York, 1957, p. 164.
521. Maeda K., Nakagawa K., Takeuchi S., Sakamoto K., *J. Mater. Sci.*, **16**, 927 (1981).
522. Maekawa S., Tohyama T., Morita I., *J. Cryst. Growth*, **18**, 99 (1973).
523. Mancini A. M., Rozzo A., Scandale E., *J. Cryst. Growth*, **29**, 373 (1975).
524. Mariano A. N., Hanneman R. E., *J. Appl. Phys.*, **34**, 384 (1963).
525. Marukawa K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 944 (1967).
526. Mathews J. W., Blakeslee A. E., *J. Cryst. Growth*, **27**, 118 (1974).
527. Mathews J. W., Plaskett T. S., *J. Mater. Sci.*, **13**, 2029 (1978).
528. Mathews J. W., Klokholm E., Plaskett T. S., Sadagopan V., *Phys. Status Solidi a*, **19**, 671 (1973).
529. Matsushima I., *J. Appl. Phys.*, **6**, 1033 (1967).
530. McLean M., Hirth J. P., *Surf. Sci.*, **11**, 25 (1968).
531. McVickers R. C., Ford S. D., Dugdale R. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 199 (1962).
532. Meckel B. B., Swalin R. A., *J. Appl. Phys.*, **30**, 89 (1959).
533. Meek R. L., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1240 (1971).
534. Mehta B. J., *Cryst. Res. & Technol.*, **17**, 481 (1982a).
535. Mehta B. J., *Cryst. Res. & Technol.*, **17**, 939 (1982b).
536. Mehta B. J., *Cryst. Res. & Technol.*, **17**, 1255 (1982c).
537. Mehta B. J., *Cryst. Res. & Technol.*, **18**, 47 (1983).
538. Melliar-Smith C. M., Mogab C. J., Plasma-Assisted Etching Techniques for Pattern Delineation, in: *Thin-Film Processes*, eds J. R. Vossen, W. Kern, Academic Press, New York, 1978, ch. V-2, p. 497.
539. Mendelson S., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1579 (1961a).
540. Mendelson S., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1999 (1961b).
541. Michael A. B., Huegel E. J., *Acta Metall.*, **5**, 339 (1957).
542. Michaels A. I., Ives M. B., *Nucl. Metall.*, **20**, Part I, Proc. Int. Conf. Computer Simul. Mater. Appl., Maryland, April 19—24, 1976, pp. 133—142.
543. Michaels A. I., Pound G. M., Abraham F. F., *J. Appl. Phys.*, **45**, 9 (1974).
544. Mikuriya N., Ohkohchi M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 1141 (1967).
545. Miller D. C., *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 678 (1973).
546. Mitchell J. W., Dislocations in Crystals of Silver Halides, in: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, eds J. C. Fisher, W. G. Johnston, R. Thomson, T. Vreeland, Jr., Wiley, New York, 1957, p. 69.
547. Monemar B., Photoluminescence Techniques for Studies of Composition and Defects in Semiconductors, in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 19A, ed. H. Herman, Academic Press, New York, 1980, p. 151.

548. Moran P. R., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1768 (1958).
549. Mori Y., Watanabe N., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1510 (1978).
550. Morito N., Suetaka W., *J. Jpn. Inst. Met.*, **36**, 577 (1972a).
551. Morito N., Suetaka W., *J. Jpn. Inst. Met.*, **36**, 584 (1972b).
552. Morris P. J., Kirtisinghe D., Strickland-Constable R. F., *J. Cryst. Growth*, **2**, 97 (1968).
553. Motoc C., Constantinescu F., *J. Cryst. Growth*, **18**, 29 (1973).
554. Mott B. W., *Micro-indentation Hardness Testing*, Butterworths, London, 1956.
555. Müller E. W., Direct Observation of Crystal Imperfections by Field Ion Microscopy, in: *Direct Observations of Imperfections in Crystals*, eds J. B. Newkirk, J. H. Wernick, Interscience, New York, 1962, p. 77.
556. Müller E. W., *Developments in Field Ion Microscopy*, in: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, eds S. Amelinckx, R. Gevers, J. van Landuyt, North-Holland, Amsterdam, 1978, p. 811.
557. Mullin J. W., *Crystallisation*, 2nd Ed., Butterworths, London, 1972.
558. Mullin J. W., Leci C. L., *Philos. Mag.*, **19**, 1075 (1969).
559. Mullin J. W., Amatavivadhana A., Chakraborty M., *J. Appl. Chem.*, **20**, 153 (1970).
560. Mullins W. W., Hirth J. P., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 747 (1963).
561. Muraoka H., Ohhashi T., Sumitomo Y., Controlled Preferential Etching Technology, in: *Semiconductor Silicon 1973*, eds H. R. Huff, R. R. Burgess, Electrochem. Soc., Softbound Symp. Series, Princeton, NJ, 1973, p. 327.
562. Nabarro F. R. N., *Theory of Crystal Dislocations*, Clarendon Press, Oxford, 1967.
563. Надгорный Э. М. ФТТ, 1963, т. 5, с. 2723.
564. Надгорный Э. М., Степанов А. В. ФТТ, 1963, т. 5, с. 998.
565. Nakagawa K., Maeda K., Takeuchi S., *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 574 (1979).
566. Nakamura T., Ohi K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 1348 (1960).
567. Nakano K., Hayashi H., Imura T., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 679 (1974).
568. Narang R. S., Shah B. S., Sherwood J. N., *J. Cryst. Growth*, **22**, 201 (1974).
569. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M., *Appl. Phys. Lett.*, **6**, 228 (1965).
570. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M., *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 983 (1966).
571. Neels H., Voigt R., *Krist. & Tech.*, **6**, 255 (1971).
572. Nehring V. N., Smyth J. R., McGee T. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 328 (1977).
573. Nemethy G., Recent Structural Models for Liquid Water, in: *Structure of Water and Aqueous Solutions*, ed. W. A. P. Luck, Verlag Chemie GmbH and Physik Verlag GmbH, Weinheim, 1974, p. 74.
574. Newkirk J. B., *J. Appl. Phys.*, **29**, 994 (1958a).
575. Newkirk J. B., *Phys. Rev.*, **110**, 1465 (1958b).
576. Newkirk J. B., *Trans. Metall. Soc. AIME* **215**, 483 (1959).
577. Nielsen A. E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
578. Nielsen A. E., Söhnel O., *J. Cryst. Growth*, **11**, 233 (1971).
579. Nielsen J. W., Foster F. G., *Am. Mineral.*, **45**, 299 (1960).
580. Niggli P., *Geometrische Kristallographie des Diskontinuums*, Borntraeger, Leipzig, 1919.
581. Nishitani Y., Kotani T., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2269 (1979).
582. Nistor L. C., Nistor S. V., Toacsan M. I., *J. Cryst. Growth*, **50**, 557 (1980).
583. Nomura S., Asao Y., Sawada S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16**, 917 (1961).
584. Norr M. K., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 621 (1966).
585. Norr M. K., Gilfrich J. V., Houston B., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 632 (1971).
586. Новиков Н. Н. Кристаллография, 1971, т. 16, с. 654.

587. Новиков Н. Н., Сачук В. А. Кристаллография, 1972, т. 17, с. 684.
588. Novotny J., Moravec F., *J. Cryst. Growth*, **11**, 329 (1971).
589. Nowaczyk Z., Sangwal K., *Cryst. Res. & Technol.*, **19**, 913 (1984).
590. Nye J. F., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **103**, 190 (1949).
591. Obreimow I. W., Schubnikoff A. W., *Z. Physik*, **41**, 907 (1927).
592. Ohara M., Reid R. C., *Modeling Crystal Growth Rates from Solution*, Prentice-Hall, NJ, 1973.
593. Olsen G. H., Eitenberg M., *J. Appl. Phys.*, **45**, 5112 (1974).
594. Olsen G. H., Abrahams M. S., Zamerowski T. J., *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1650 (1974).
595. Orem T. H., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **58**, 57 (1957).
596. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1968.
597. Ościk J., *Adsorption*, PWN-Polish Scientific Publishers, Warsaw, 1982.
598. Ourmazd A., Booker G. R., *Phys. Status Solidi a*, **55**, 771 (1979).
599. Pande D. R., Murty T. S., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **7**, 494 (1969).
600. Pandya J. R., Bhagia L. J., *Surf. Technol.*, **19**, 187 (1983).
601. Pandya N. S., Bhatt V. P., *J. Sci. Ind. Res.*, **B 19**, 363 (1960).
602. Parisi G. J., Haszko S. E., Rozgonyi G. A., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 917 (1977).
603. Пастернак Н. А., Фишман Ю. М., Кирилук Н. Ф., Предводителев А. А. Кристаллография, 1969, т. 14, с. 310.
604. Patel A. R., Agarwal B. P., *J. Phys. D*, **4**, 985 (1971).
605. Patel A. R., Agarwal B. P., *J. Phys. D.*, **9**, 2511 (1976).
606. Patel A. R., Arora S. K., *J. Cryst. Growth*, **18**, 175 (1973).
607. Patel A. R., Arora S. K., *J. Phys. D*, **7**, 1485 (1974a).
608. Patel A. R., Arora S. K., *J. Phys. D*, **7**, 2301 (1974b).
609. Patel A. R., Arora S. K., *J. Cryst. Growth*, **23**, 95 (1974c).
610. Patel A. R., Bahl O. P., *Acta Crystallogr.*, **19**, 627 (1965a).
611. Patel A. R., Bahl O. P., *Br. J. Appl. Phys.*, **16**, 169 (1965b).
612. Patel A. R., Bahl O. P., *Carbon*, **3**, 181 (1965c).
613. Patel A. R., Bahl O. P., *Z. Kristallogr.*, **121**, 392 (1965d).
614. Patel A. R., Chaudhari R. M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 363 (1968).
615. Patel A. R., Chaudhari R. M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 667 (1969a).
616. Patel A. R., Chaudhari R. M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 677 (1969b).
617. Patel A. R., Cherian K. A., *J. Cryst. Growth*, **46**, 706 (1979).
618. Patel A. R., Cherian K. A., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **19**, 803 (1981).
619. Patel A. R., Desai C. C., *Z. Kristallogr.*, **121**, 55 (1965a).
620. Patel A. R., Desai C. C., *Z. Kristallogr.*, **121**, 431 (1965b).
621. Patel A. R., Desai C. C., *Acta Crystallogr.*, **18**, 373 (1965c).
622. Patel A. R., Desai C. C., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **7**, 338 (1969).
623. Patel A. R., Desai C. C., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **14**, 884 (1976).
624. Patel A. R., Goswami K. N., *Proc. Phys. Soc.*, **79**, 848 (1962).
625. Patel A. R., Goswami K. N., *Physica*, **29**, 33 (1963).
626. Patel A. R., Koshy J., *Can. Mineral.*, **9**, 539 (1968a).
627. Patel A. R., Koshy J., *J. Appl. Crystallogr.*, **1**, 172 (1968b).
628. Patel A. R., Kotak M. D., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **18**, 609 (1980).
629. Patel A. R., Mathai K. J., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **7**, 486 (1969a).
630. Patel A. R., Mathai K. J., *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2482 (1969b).
631. Patel A. R., Mathai K. J., *J. Phys.*, **D 5**, 390 (1972).
632. Patel A. R., Patel M. M., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **7**, 491 (1969).
633. Patel A. R., Patel S. M., *Z. Kristallogr.*, **126**, 214 (1968).
634. Patel A. R., Patel T. C., *J. Appl. Crystallogr.*, **4**, 207 (1971).
635. Patel A. R., Raju K. S., *Acta Crystallogr.*, **21**, 190 (1966).
636. Patel A. R., Raju K. S., *Acta Crystallogr.*, **23**, 217 (1967).
637. Patel A. R., Raju K. S., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **7**, 692 (1969).
638. Patel A. R., Ramnathan S., *Philos. Mag.*, **7**, 1305 (1962).

639. Патель А. Р., Сангвал К. Кристаллография, 1976, т. 21, с. 557.
640. Patel A. R., Singh R. P., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 6, 938 (1967).
641. Patel A. R., Singh R. P., *J. Cryst Growth*, 2, 373 (1968).
642. Patel A. R., Singh R. P., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, 8, 30 (1970).
643. Patel A. R., Tolansky S., *Philos. Mag.*, 2, 1003 (1957).
644. Patel A. R., Venkateshwara Rao A., *J. Cryst. Growth*, 47, 213 (1979).
645. Patel A. R., Bahl O. P., Vagh A. S., *Acta Crystallogr.*, 19, 757 (1965a).
646. Patel A. R., Bahl O. P., Vagh A. S., *Acta Crystallogr.*, 19, 1025 (1965b).
647. Patel A. R., Bahl O. P., Vagh A. S., *Acta Crystallogr.*, 20, 914 (1966).
648. Patel A. R., Agarwal M. K., Desai C. C., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 23, 553 (1967).
649. Patel A. R., Patel S. M., George V., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, 14, 889 (1976).
650. Paufler P., Schulze G. E. R., *Krist. & Tech.*, 3, 113 (1968).
651. Pearson G. L., Feldman W. L., *J. Phys. Chem. Solids*, 9, 28 (1959).
652. Pearson G. L., Read W. T., Mortin F. J., *Phys. Rev.*, 93, 667 (1954).
653. Petrocelli J. V., *Electrochemistry of Dissolution Processes*, in: *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960, p. 326.
654. Phatak S. B., Kelner G., *J. Electrochem. Soc.*, 126, 287 (1979).
655. Piaw C. S., *J. Opt. Soc. Am.*, 35, 552 (1945).
656. Plendl J. N., Giellisse P. J., *Phys. Rev.*, 125, 828 (1961).
657. Plummer A. R., *The Semiconductor — Gas and Semiconductor — Metal Systems*, in: *The Electrochemistry of Semiconductors*, ed. P. J. Holmes, Academic Press, New York, 1962, p. 61.
658. Politycki A., Fischer H., *Z. Elektrochem.*, 56, 326 (1952).
659. Politycki A., Fischer H., *Z. Elektrochem.*, 57, 393 (1953).
660. Ponton J. W., Reekie T. D. R., Angus J. C., *Diamond Res.*, 1974, p. 33.
661. Попкова Е. Г., Предводителей А. А. Кристаллография, 1970, т. 15, с. 91.
662. Попкова Е. Г., Предводителей А. А. Кристаллография, 1972, т. 17, с. 612.
663. Попкова Е. Г., Предводителей А. А. Кристаллография, 1973, т. 18, с. 1033.
664. Попкова Е. Г., Матвеева Г. С., Предводителей А. А. Кристаллография, 1969, т. 14, с. 53.
665. Предводителей А. А., Попкова Е. Г. Рост кристаллов. Том 5/Под ред. Н. Н. Шефталы. — М.: Наука, 1965, с. 259.
666. Preier H., Herkert R., Pfeiffer H., *J. Cryst. Growth*, 22, 153 (1974).
667. Prescott M. J., Basterfield J., *J. Mater. Sci.*, 2, 583 (1967).
668. Price P. B., Symes E. M., Fleischer R. L., *Am. Mineral.*, 49, 794 (1964).
669. Пшеничных Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов. — М.: Металлургия, 1974.
670. Qadeer A., Reed J., Bryant F. J., *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2145 (1982).
671. Раевский А. В., Манелитс Г. Б., Болдырев В. В., Вогинова Л. А. Доклады АН СССР, 1965, т. 160, с. 1136.
672. Райс Т. Доклады АН СССР, 1957, т. 117, с. 419.
673. Raju K. S., *Bull. Mater. Sci.*, 2, 139 (1980).
674. Ramachandran T. R., Ives M. B., *J. Appl. Phys.*, 38, 3675 (1967).
675. Rau R. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 484 (1963).
676. Регель В. Р., Урусовская А. А., Коломийчук В. Н. Кристаллография, 1959, т. 4, с. 937.
677. Rhodes W. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 110 (1966).
678. Richards J. L., Crocker A. J., *J. Appl. Phys.*, 31, 611 (1960).
679. Robbins H., Schwartz B., *J. Electrochem. Soc.*, 106, 505 (1959a).
680. Robbins H., Schwartz B., *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1020 (1959b).
681. Robbins H., Schwartz B., *J. Electrochem. Soc.*, 107, 108 (1960).
682. Robert M. C., Lefauchaux F., Sauvage M., Ribet M., *J. Cryst. Growth*, 52, 976 (1981).
683. Robert M. C., Lefauchaux F., *J. Cryst. Growth*, 65, 637 (1983).
684. Roberts E. D., *Vacuum*, 26, 459 (1976).

685. Robinson R. A., Stokes R. H., *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1959.
686. Robinson R. W., Dislocation Etch Pit Technique, in: *Techniques of Metals Research*, Vol. 2, Part I, ed. R. F. Bunshaw, Interscience, New York, 1968, p. 291.
687. Rosenbaum H. S., Saffren M. M., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1866 (1961).
688. Rosenblatt G., Ives M. B., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1188 (1963).
689. Rosenblatt G. M., *J. Phys. Chem.*, **71**, 1327 (1967).
690. Rosenblatt G. M., Lee P. K., Dowell M. B., *J. Chem. Phys.*, **45**, 3454 (1966).
691. Rosin H., Freydank G., *Phys. Status Solidi a*, **32**, 133 (1975).
692. Roy U., Glassco D., *J. Cryst. Growth*, **16**, 227 (1972).
693. Royer L., C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.*, **202**, 420, 1346 (1936).
694. Рожанский В. Н., Степанова В. М. Доклады АН СССР, 1960, т. 133, с. 804.
695. Рожанский В. Н., Парвова Е. В., Степанова В. М., Предводителев А. А. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 704.
696. Sagar A., Faust J. W., *J. Appl. Phys.*, **38**, 482 (1967a).
697. Sagar A., Faust J. W., *J. Appl. Phys.*, **38**, 2240 (1967b).
698. Sakamoto M., Kabayashi S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**, 800 (1958).
699. Sampao M., Gousov A., Arguello Z. P., *J. Cryst. Growth*, **41**, 275 (1977).
700. Сангвал К. ФТТ, 1973, т. 15, с. 1395.
701. Сангвал К. Кристаллография, 1975, т. 20, с. 116.
702. Сангвал К. ФТТ, 1976, т. 18, с. 836.
703. Sangwal K., *J. Mater. Sci.*, **15**, 246 (1980a).
704. Sangwal K., *J. Mater. Sci.*, **15**, 552 (1980b).
705. Sangwal K., *J. Mater. Sci.*, **17**, 2227 (1982a).
706. Sangwal K., *J. Mater. Sci.*, **17**, 3598 (1982b).
707. Sangwal K., *Cryst. Res. & Technol.*, **17**, K21 (1982c).
708. Sangwal K., неопубликованные результаты, 1982.
709. Sangwal K., Mechanism of Etching of Ionic Crystals, in: *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Rozprawy Naukowe* 60, No. 444, 1984, pp. 9—110.
710. Sangwal K., Arora S. K., *J. Mater. Sci.*, **13**, 1977 (1978).
711. Sangwal K., Arora S. K., *J. Phys.*, **D 12**, 645 (1979).
712. Sangwal K., Patel A. R., *J. Cryst. Growth*, **23**, 282 (1974).
713. Sangwal K., Patel T. C., *Krist. & Tech.*, **13**, 281 (1978a).
714. Sangwal K., Patel T. C., *Krist. & Tech.*, **13**, 1407 (1978b).
715. Sangwal K., Patel T. C., неопубликованные результаты, 1980.
716. Sangwal K., Ramakrishna Rao K., *J. Mater. Sci.*, **15**, 2673 (1980).
717. Sangwal K., Ramakrishna Rao K., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **20**, 858 (1982).
718. Sangwal K., Sutaria J. N., *J. Mater. Sci.*, **11**, 2271 (1976).
719. Sangwal K., Szurgot M., *Cryst. Res. & Technol.*, **17**, 49 (1982).
720. Sangwal K., Urusovskaya A. A., *J. Cryst. Growth*, **41**, 216 (1977).
721. Sangwal K., Urusovskaya A. A., The Etching of Alkali Halide Crystals, in: *Progress in Crystal Growth and Characterization*, Vol. 8, ed. B. R. Pamplin, Pergamon Press, Oxford, 1984, p. 327.
722. Sangwal K., Zaniewska G., *J. Mater. Sci.*, **19**, 1131 (1984).
723. Sangwal K., Urusovskaya A. A., Smirnov A. E., *Krist. & Tech.*, **12**, 149 (1977a).
724. Sangwal K., Sizova N. L., Urusovskaya A. A., *Krist. & Tech.*, **12**, 567 (1977b).
725. Sangwal K., Urusovskaya A. A., Smirnov A. E., *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **16**, 501 (1978).
726. Sangwal K., Desai C. C., John V., *Krist. & Tech.*, **14**, 63 (1979a).
727. Sangwal K., Patel T. C., Kotak M. D., *J. Mater. Sci.*, **14**, 1509 (1979b).
728. Sangwal K., Patel T. C., Kotak M. D., *J. Mater. Sci.*, **14**, 1869 (1979c).
729. Sangwal K., Patel T. C., Kotak M. D., *Krist. & Tech.*, **14**, 949 (1979d).

730. Sangwal K., Szurgot M., Karniewicz J., Kolasiński W., *J. Cryst. Growth*, **58**, 261 (1982).
731. Sawkill J., Meredith J. E., *Philos. Mag.*, **5**, 1195 (1960).
732. Schaarwächter W., *Phys. Status Solidi*, **12**, 375 (1965a).
733. Schaarwächter W., *Phys. Status Solidi*, **12**, 865 (1965b).
734. Schadler H. W., Correlation of Etch Pits and Dislocations in Tungsten, in: Direct Observation of Imperfections in Crystals, eds J. B. Newkirk, J. H. Wer-nick, Wiley, New York, 1962, p. 593.
735. Schimmel D. G., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 479 (1979).
736. Schoemer H., Müller F., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **45**, 11 (1968).
737. Schmidt W., Pilgerman B., Kühn G., Fisher P., *Krist. & Tech.*, **8**, 913 (1973).
738. Schnable G. L., Schmidt P. F., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 310C (1976).
739. Schönherr E., Stetter W., *J. Cryst. Growth*, **30**, 96 (1975).
740. Schulze D., *Krist. & Tech.*, **2**, 389 (1967).
741. Schuster P., Theory of Hydrogen Bonding in Water and Ion Hydration, in: Structure of Water and Aqueous Solutions, ed. W. A. P. Luck, Verlag Chemie GmbH and Physik Verlag GmbH, Weinheim, 1974, p. 141.
742. Schwartz B., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 285 (1967).
743. Schwartz B., Robbins H., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 365 (1961).
744. Schwartz B., Robbins H., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1903 (1976).
745. Seal F., Atomic Structure and Chemical Bonding, Methuen, London, 1963.
746. Sears G. W., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1317 (1960).
747. Secco d'Aragona F., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 948 (1972).
748. Seltzer M. S., *J. Appl. Phys.*, **37**, 4780 (1966).
749. Шаскольская М. П., Цинзерлинг Л. Г., Калабухова Р. И. Кристаллография, 1965, т. 10, с. 121.
750. Shaw D. W., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 958 (1966).
751. Shaw D. W., *J. Cryst. Growth*, **47**, 509 (1979).
752. Shaw D. W., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 874 (1981).
753. Shindo I., Komatsu H., *J. Cryst. Growth*, **34**, 152 (1976).
754. Shindo I., Kawada I., Kojima H., *Krist. & Tech.*, **15**, 103 (1980).
755. Shintani A., Minagawa S., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 706 (1976).
756. Shiota I., Motoya K., Ohmi T., Miyamoto N., Nishizawa J., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 155 (1977).
757. Shukla M., Bansigir K. G., *J. Phys.*, **D 9**, 49 (1976).
758. Siesmayer B., Heimann R., Lachmann R., Franke W., *J. Cryst. Growth*, **28**, 157 (1975).
759. Simon B., *J. Cryst. Growth*, **52**, 789 (1981).
760. Simon B., Boistelle R., *J. Cryst. Growth*, **52**, 779 (1981).
761. Сиротенко И. Г., Спивак Г. В. Кристаллография, 1961, т. 6, с. 274.
762. Sirtl E., Adler A., *Z. Metallkd.*, **52**, 529 (1961).
763. Smirnov A. E., Urusovskaya A. A., *J. Mater. Sci.*, **15**, 1183 (1980).
764. Smith H. I., *Proc. IEEE*, **62**, 1361 (1974).
765. Söhnel O., *Krist. & Tech.*, **13**, 1163 (1978).
766. Sokołowski T., Szurgot M., Wiśniewska J., An Investigation of Crystals Obtained in $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NiCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ Systems, in: Industrial Crystallization 81, eds S. J. Jančič, E. J. de Jong, North-Holland, Amsterdam, 1982, p. 335.
767. Somaiah K., *Cryst. Res. & Technol.*, **18**, 1101 (1983).
768. Somogyi M., Schiller V., *Krist. & Tech.*, **13**, 293 (1978).
769. Сорока В. В., Лазарина Е. И., Степанчук В. Н. Кристаллография, 1977, т. 22, с. 619.
770. Spink G. M., Ives M. B., *J. Appl. Phys.*, **42**, 511 (1971).
771. Squillace A. S., Martin A. E., Rudmann J. J., U. S. Patent No. 3 811 974, 1974.
772. Stadler H. L., *J. Appl. Phys.*, **34**, 570 (1963).
773. Станлов А. К., Игнастенко П. К. Кристаллография, 1983, т. 28, с. 959.

774. Steijn R. P., *J. Appl. Phys.*, **34**, 419 (1963).
775. Stein D. F., Low J. R., *J. Appl. Phys.*, **31**, 362 (1960).
776. Stewart A. D. G., Thompson M. W., *J. Mater. Sci.*, **4**, 56 (1969).
777. Stokes R. J., Johnson T. L., Li C. H., *Philos. Mag.*, **3**, 31 (1958a).
778. Stokes R. J., Johnson T. L., Li C. H., *Philos. Mag.*, **3**, 718 (1958b).
779. Stokes R. J., Johnson T. L., Li C. H., *Philos. Mag.*, **4**, 137 (1959a).
780. Stokes R. J., Johnson T. L., Li C. H., *Philos. Mag.*, **4**, 920 (1959b).
781. Stover H. L., Hause F. L., McGreevy D., *Solid State Technol.*, **22**(8), 95 (1979).
782. Stranski I., Krastanov L., Akad. Wiss. Wien, *Math. Naturwiss. KO*, **11b**, 146, 797 (1938).
783. Strickland-Constable R. F., *Kinetics and Mechanism of Crystallization*, Academic Press, New York, 1968.
784. Stroh A. N., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **223**, 404 (1954).
785. Stroh A. N., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **232**, 548 (1955).
786. Subramaniam B., Bansigir K. G., *J. Mater. Sci.*, **15**, 2889 (1980).
787. Subramanian K. N., *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 456 (1976).
788. Sullivan M. V., Kolb G. A., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 585 (1963).
789. Sunagawa I., Characterization of Crystal Surfaces by Optical Microscopy (II), in: *Crystal Growth and Characterization*, eds R. Ueda, J. B. Mullin, North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 347.
790. Sunagawa I., Bennema P., *J. Cryst. Growth*, **46**, 451 (1979).
791. Sutaria J. N., Ph. D. Thesis, Sardar Patel University, India, 1971.
792. Сугария Дж. Н., Сангвал К., Патель А. Р. Кристаллография, 1977, т. 22, с. 1030.
793. Suzuki H., The Thermal Etching of Dislocations, in: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, eds J. C. Fisher, W. G. Johnston, R. Thomson. T. Vreeland, Jr., Wiley, New York, 1957, p. 172.
794. Suzuki T., *J. Cryst. Growth*, **20**, 152 (1973).
795. Sze S. M., *Proc. IEEE*, **69**, 1121 (1981).
796. Szweczyk J., Sangwal K., Growth and Etching Studies on α -LiIO₃ Crystals, in: *European Meeting on Crystal Growth'82 — Materials for Electronics*, Prague, Abstract C55, 1982, p. 233.
797. Szurgot M., Karniewicz J., *J. Cryst. Growth*, **52**, 53 (1981).
798. Szurgot M., Sangwal K., *Cryst. Res. & Technol.*, **17**, 1337 (1982).
799. Szurgot M., Matula W., Karniewicz J., Dislocation Etching of Monoclinic and Tetragonal DKDP Crystals, in: *European Meeting on Crystal Growth'82 — Materials for Electronics*, Prague, Poster D-52, 1982, p. 396.
800. Tajabor N., Lovett D. R., *Phys. Status Solidi*, **34**, K191 (1976).
801. Tajima M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1453 (1977).
802. Takagi K., Ishii M., *J. Cryst. Growth*, **40**, 1 (1977).
803. Takagi K., Fukazawa T., Ishii M., *J. Cryst. Growth*, **48**, 19 (1980).
804. Takahashi K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 1741 (1979).
805. Takasu S., Shimanuki S., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 641 (1974).
806. Taku R. K., Ph. D. Thesis, Sardar Patel University, India (1971).
807. Tammann G., Krings W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **146**, 420 (1925).
808. Tanner B. K., *X-ray Diffraction Topography*, Pergamon Press, Oxford, 1976.
809. Tanner B. K., Bowen D. K., eds, *Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods*, Plenum, New York, 1978.
810. Taoka T., Furubayashi E., Takeuchi S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **4**, 120 (1965).
811. Tarui Y., Komija Y., Harada Y., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 118 (1971).
812. Taylor G. N., *Solid State Technol.*, **23**(5), 73 (1980).
813. Tegard W. J. McG., *The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in Research and Industry*, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1959.
814. Teodorescu I. A., Vasiliu F., *Radiat. Eff.*, **15**, 101 (1972).

815. Theunissen M. J. J., Appels J. A., Verkuylen W. H. C. G., *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 959 (1970).
816. Thiel B., Helbig R., *J. Cryst. Growth*, **32**, 259 (1976).
817. Thomas J. M., Renshaw G. D., *J. Chem. Soc. (A)*, 2058 (1967).
818. Thomas J. M., Renshaw G. D., *J. Chem. Soc. (A)*, 2753 (1969).
819. Thomas J. M., Evans E. L., Clarke T. A., *J. Chem. Soc. (A)*, 2338 (1971).
820. Thomas M. S., Buiocchi C. J., *J. Appl. Phys.*, **37**, 1973 (1966).
821. Thyagarajan R., Urusovskaya A. A., *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1257 (1967).
822. Tjiburg R. P., van Dongen T., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 687 (1976).
823. Tikvic W., Wielke B., *J. Cryst. Growth*, **34**, 339 (1976).
824. Titchmarsh J. M., Brooker G. R., Harding W., Wight D. R., *J. Mater. Sci.*, **12**, 341 (1977).
825. Tokuda T., Ives M. B., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1404 (1971).
826. Tolansky S., Patel A. R., *Philos. Mag.*, **2**, 1003 (1957).
827. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.
828. Tominaga H., Sakai M., Fukuda T., Namikata T., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 272 (1974).
829. Торопов Н. А., Удалов Ю. П. Доклады АН СССР, 1965, т. 161, с. 341.
830. Торопов Н. А., Удалов Ю. П., Генкин Г. А. Доклады АН СССР, 1964, т. 158, с. 335.
831. Torres V. G., Alvarez I., Reyes S., *Acta Crystallogr. Sect. A*, **24**, 685 (1968).
832. Toschev S., Equilibrium Forms, in: *Crystal Growth — An Introduction*, ed. P. Hartman, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 328.
833. Trivedi S. B., Bhatt V. P., *J. Cryst. Growth*, **32**, 227 (1976).
834. Trutia Ath., Musa M., *Rev. Roum. Chim.*, **11**, 926 (1966).
835. Цинзерлинг Е. В., Миронова З. А. Кристаллография, 1963, т. 8, с. 117.
836. Tsujimoto Y., Fukai M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 1013 (1967).
837. Tuck B., *J. Mater. Sci.*, **10**, 321 (1975).
838. Tuck B., Baker A. J., *J. Mater. Sci.*, **8**, 1559 (1973).
839. Турчин В. Н., Рымашевский Г. А. Кристаллография, 1970, т. 15, с. 193.
840. Turley S. E. H., Greene P. D., *J. Cryst. Growth*, **58**, 409 (1982).
841. Turner D. R., *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 810 (1960a).
842. Turner D. R., Electrolytic Etching of Semiconductors, in: *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, ed. H. C. Gatos, Wiley, New York, 1960b, p. 285.
843. Turner D. R., Experimental Information on Electrochemical Reactions at Germanium and Silicon Surfaces, in: *The Electrochemistry of Semiconductors*, ed. P. J. Holmes, Academic Press, New York, 1962, p. 155.
844. Тяпунни Н. А., Зиненкова Г. М. Кристаллография, 1964, т. 9, с. 893.
845. Tyler W. W., Dash W. C., *J. Appl. Phys.*, **26**, 1221 (1957).
846. Uhrin R., Belt R. F., Rosati V., *J. Cryst. Growth*, **38**, 38 (1977).
847. Urugaki T., Yamanaka H., Inoue M., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 580 (1976).
848. Урусовская А. А. Кристаллография, 1963, т. 8, с. 75.
849. Urusovskaya A. A., Smirnov A. E., *Cryst. Res. & Technol.*, **16**, K129 (1981).
850. Урусовская А. А., Сизова Н. Л., Добржанский Г. Ф. Кристаллография, 1975, т. 20, с. 110.
851. Urusovskaya A. A., Knab G. G., Estrin Yu. Z., *Phys. Status Solidi a*, **36**, 397 (1976).
852. Vaghari D. J., Shah B. S., *J. Cryst. Growth*, **23**, 163 (1974).
853. Valyocsik E. W., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 176 (1967).
854. van der Hoek B., van der Eerden J. P., Bennema P., *J. Cryst. Growth*, **56**, 621 (1982).
855. van der Hoek B., van Enkevort W. J. P., van der Linden W. H., *J. Cryst. Growth*, **61**, 181 (1983).

856. van der Putte P., van Enckevort W. J. P., Giling L. J., Bloem J., *J. Cryst. Growth*, **43**, 659 (1978).
857. van Dijk H. J. A., de Jonge J., *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 553 (1970).
858. van Dyck D., Direct Structure Imaging in Electron Microscopy, in: Diffraction and Imaging Techniques in Materials Science, eds S. Amelinckx, R. Gevers, J. van Landuyt, North-Holland, Amsterdam, 1978, p. 355.
859. van Enckevort W. J. P., Giling L. J., *J. Cryst. Growth*, **45**, 90 (1978).
860. van Enckevort W. J. P., van der Linden W. H., *J. Cryst. Growth*, **47**, 196 (1979).
861. van Enckevort W. J. P., Jancen-van Rosmalen R., van der Linden W. H., *J. Cryst. Growth*, **49**, 502 (1980).
862. van Enckevort W. J. P., Bennema P., van der Linden W. H., *Z. Phys. Chem.*, Wiesbaden, **124**, 171 (1981).
863. van Gelder W., Hauser V. E., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 869 (1967).
864. van Wijk F., van Dijk J. A. B., *Acta Metall.*, **4**, 657 (1956).
865. Vaughan W. H., Davisson J. W., *Acta Metall.*, **6**, 554 (1958).
866. Veleznitskaya M. A., Rozhanskii V. N., Comolova L. F., Saporin G. V., Schreiber J., Brummer O., *Phys. Status Solidi a*, **32**, 123 (1975).
867. Verma A. R., *Philos Mag.*, **42**, 1005 (1951).
868. Verma A. R., *Crystal Growth and Dislocations*, Butterworths, London, 1953.
869. Vermilyea D. A., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1067 (1966).
870. Vink A. T., Werkhoven C. J., Opdorp C. V., Large Defects — Observation and Influence on Minority Carrier Recombination, in: Semiconductor Characterization Techniques, Proc. Vol. 78-3, eds P. A. Barnes, G. A. Rozgonyi, Electrochem. Soc., Princeton, NJ, 1978, p. 259.
871. Vitek V., Perrin R. C., Bowen D. K., *Philos. Mag.*, **21**, 1049 (1970).
872. Vogel F. L., *Acta Metall.*, **3**, 95 (1955).
873. Vogel F. L., Lovell F. C., *J. Appl. Phys.*, **27**, 1413 (1965).
874. Vogel F. L., Pfann W. G., Corey H. E., Thomas E. E., *Phys. Rev.*, **90**, 489 (1953).
875. Volmer M., *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden, 1939.
876. Воробьев А. А. Механические и физические свойства щелочно-галонидных монокристаллов. — М.: Высшая школа, 1968.
877. Возмилова Л. Н., Малюта Н. Г., Катаев Г. А. ЖФХ, т. 38, 1964, с. 2725.
878. Вул С. П., Корнеев Е. Ф., Пахомова Т. В., Шмарнев Ю. В. Макро- и микроморфология кристаллов $ZnSnAs_2$ и $CdSnAs_2$. — В кн.: Кристаллография и минералогия. — Л.: Недра, 1972, с. 170.
879. Walter H. U., *J. Cryst. Growth*, **19**, 351 (1973).
880. Warekois E. P., Lavine M. C., Mariano A. N., Gatos H. C., *J. Appl. Phys.*, **33**, 690 (1962).
881. Watanabe K., Sumiyoshi Y., *J. Cryst. Growth*, **32**, 316 (1976).
882. Watts R. K., *Solid State Technol.*, **22**(5), 69 (1979).
883. Wegner M. W., Christie J. M., *Phys. Chem. Minerals*, **9**, 67 (1983).
884. Wehner G. K., *J. Appl. Phys.*, **29**, 217 (1958).
885. Wehner G. K., Hajicek D. J., *J. Appl. Phys.*, **42**, 1145 (1971).
886. Wen C. P., Weller K. P., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 547 (1972).
887. Werkhoven C. J., Hengst J. H. T., Bartels W. J., *J. Cryst. Growth*, **42**, 632 (1977).
888. Westbrook J. H., Effects of Adsorbed Water on the Plastic Deformation of Nonmetallic Solids, in: Environment-sensitive Mechanical Behaviour, eds A. R. C. Westwood, N. S. Stoloff, Gordon-Breach, New York, 1967, p. 247.
889. Westwood A. R. C., Rubin H., *J. Appl. Phys.*, **33**, 2001 (1962).
890. Westwood A. R. C., Opperhauser H., Goldheim D. L., *J. Appl. Phys.*, **33**, 1764 (1962).
891. Weyher J., van de Ven J., *J. Cryst. Growth*, **63**, 285 (1983).
892. Weyher J., van Enckevort W. J. P., *J. Cryst. Growth*, **63**, 292 (1983).

893. Weyl W. A., Wetting of Solids as influenced by the Polarizability of Surface Ions, in: Structure and Properties of Solid Surfaces, eds R. Gomer, C. S. Smith, Univ. of Chicago Press, 1953, p. 147.
894. White L. K., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2687 (1980).
895. Williams J. O., Thomas J. M., Savintsev Y. P., Boldyrev V. V., *J. Chem. Soc. (A)*, 1757 (1971).
896. Williams R. H., *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1113 (1970a).
897. Williams R. H., *J. Mater. Sci.*, **5**, 566 (1970b).
898. Williams W. S., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1329 (1964).
899. Williams W. S., Shaal R. D., *J. Appl. Phys.*, **31**, 995 (1962).
900. Wilson T., Osicki W. R., Gannaway J. N., Booker G. R., *J. Mater. Sci.*, **14**, 961 (1979).
901. Witt A. F., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 298 (1967).
902. Wohlheiter V. D., *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1736 (1975).
903. Wokulska K. B., Doctoral Thesis, Silesian Univ., Poland, 1978.
904. Wolf G. A., Frawley J. J., Heitanen J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 22 (1964).
905. Wooster W. A., *Krist. & Tech.*, **11**, 615 (1976).
906. Wright P. D., Rezek E. A., Holonyak N., Jr., *J. Cryst. Growth*, **41**, 254 (1977).
907. Wulff G., *Z. Kristallogr.*, **34**, 449 (1901).
908. Wyatt O. H., Dew Hughes D., *Metals, Ceramics and Polymers*, Cambridge Univ. Press, London, 1974, chs 5, 6.
909. Yamada S., Kawai T., Kumagawa M., *J. Cryst. Growth*, **19**, 74 (1973).
910. Yamaoka S., Kanda H., Setaka N., *J. Mater. Sci.*, **15**, 332 (1980).
911. Yasuda H., Nagai K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 1713 (1972).
912. Yip Y. F. P., Brandle C. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 8 (1978).
913. Young Jr., F. W., *J. Appl. Phys.*, **32**, 192 (1961).
914. Young Jr., F. W., Gwathmey A. T., *J. Appl. Phys.*, **31**, 225 (1960).
915. Заславская В. Я., Ицкович Р. Ю., Эйдельман Л. Г. ФТТ, т. 6, 1964, с. 3156.
916. Zedler E., *J. Appl. Phys.*, **38**, 2046 (1967).
917. Zschauer K. H., *Solid State Commun.*, **7**, 335 (1969).
918. Zwicker C., *Physical Properties of Solid Materials*, Pergamon Press, Oxford, 1955, chs 6, 8.
919. Sohnle O., *J. Cryst. Growth*, **57**, 101 (1982).
920. Sohnle O., *J. Cryst. Growth*, **63**, 174 (1983).
921. Human H. J., van der Eerden J. P., Jetten L. A., Odekerker J. G., *J. Cryst. Growth*, **51**, 589 (1981).
922. Jetten L. A., Human H. J., Bennema P., van der Eerden J. P., *J. Cryst. Growth*, **68**, 503 (1984).
923. Elwenspoek M., *J. Cryst. Growth*, **78**, 353 (1986).

ПРЕДМЕТНО-ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция 139, 169, 173, 185, 204, 356
— ингибитора 342
— ионов 178
— комплексов 188
— примеси 98, 293
Активность электрическая 195
Анализ состояния теории травления 177
Анизотропия растворения 192
- Бугорки травления 34, 37, 253, 266, 278, 284, 304, 307
- Вектор *Бюргера* 138, 371, 392
— — дислокации 21
Ветвление и изгиб дислокаций 300
Влияние времени травления 268
— добавления вязких жидкостей 257
— других факторов 363
— ингибиторов 268
— оптических активных веществ 361
— ориентации 250, 270, 281
— освещения 283
— перемешивания 247, 250
— примесей 275
— среды травления 267
— температуры 248, 278
Волны кинематические 106, 109, 119
— ударные 113
Время травления 246
Выбор дислокационного травителя 246
- Габитус роста 91
Граница зерен 30
— когерентная, полукogerентная 27
— раздела 72
Грань *F*, *S*, *K* 83, 89
— *F* 86, 229
- Дефекты в кристаллах 15
— линейные 15, 52
— *Френкеля* 16
— *Шоттки* 16, 229
Диаграмма полярная 418, 420
Дислокации 15
— введенные 285, 287
— винтовые 18, 67, 122, 123, 141, 289
— геликоидальные 301, 303
—, движение 26
— краевые 18, 123, 141, 289
— — отрицательные 18, 292
— — положительные 18, 292
— ростовые 285, 287
Диффузия 89, 98, 109, 167, 210
— объемная 96
Диэлектрики 367
- Закон *Браве* — *Фриделя* 81
— *Гесса* 219
— *Гука* 23
— *Стокса* 230
— *Фика* 166
Зародыши двумерные 64, 138, 295
Зарождение гетерогенное 61
— гомогенное 58
— двумерное монозародышевое 65
— — полизародышевое 66
Заселенность зародышами 65
- Изготовление полупроводниковых приборов 404
Изменение свободной энергии 58, 145, 181
— энthalпии 181
— энтропии 181
— — адсорбции 261
Изотерма адсорбции 350
— *Ленгмюра* 86, 176
— *Темкина* 86
— *Фрэндлиха* 86, 121
Ингибирование 348, 354, 357
Ингибиторы 114, 167, 186, 268, 325

- Катализ гетерогенный, гомогенный 179
 Катодолюминесценция 42
 Кинетика растворения 237
 Комплекс 233
 — активированный 188
 — ингибирующий 373
 Контур *Бюргера* 21
 Концентрация 165, 191, 203, 238, 268
 — кислоты 209, 232
 — примеси 245, 297, 325, 360
 Кооперативность 215
 Косфера 217
 Коэффициент адсорбции 185
 — активности 221
 Кривая *Гиббса* — *Вульфа* — *Херринга* 417
 Кристалл водорастворимый 367, 374
 — ионный 187
 — *Косселя* 75, 76, 80, 350
 Кристаллы металлические 262, 377
 — полупроводниковые 377
 — щелочно-галлоидные 238, 249, 354
- Лиганд 235**
- Метод *Барта* — *Хоземанна* 46**
 — *Берга* — *Барретта* 46, 53
 — декорирования 45
 — *Ланга* 52
 — наведенного тока 42
 — *Отье* 46
 — *Странского* — *Каишева* 80
 — фотоупругости 49
 — электронной микроскопии 52, 54, 55
Методы исследования кристаллов 31, 52
 — топографические 46
Механизм *Кабреры* — *Вермили* 87
 — поверхностных реакций 201
 — электрохимический 196
Микродефекты 18
Микропреципитаты 306
Микротвердость по *Виккерсу* 228
Модели воды 216
 — дислокации 21, 22
 — зарождения — расширения 66
 — растворения 175
 — ямки травления 339
Модель *Джексона* 73
 — *Кабреры* 152
 — *Набарро* 112
 — *Нернста* 92
 — объемной диффузии *Бартона*, *Кабреры*, *Франка* 69, 106
 — — — *Чернова* 70
- термодинамическая 144
 — ямки травления 329, 343
 Молекула воды 214, 235
 Морфодромы роста 90, 92
 Морфология ямки травления 323, 327—329, 345—347
- Наведенный ток 42**
Надежность травителей 385
Наклон линии дислокации 290, 297
 — дислокации 294, 298
 — ямки травления 128, 153, 160, 168
- Образование блочных структур 319**
 — клина 407
 — ямки травления 349
Ориентация кристаллографическая 243, 250
 — поверхности 348, 372
- Перегибы на ступенях роста 351—354**
Переползание дислокаций 394
Плоскость скольжения 292
Плотность свободных связей на поверхности 256, 281
Поверхность *Косселя* 73
 — шероховатая 72
Подготовка поверхности 400
Положение атомов на поверхности 63
Полупроводники 270, 379
Поляризация 197
Постоянная неустойчивости 236
 — *Маделунга* 218
Потенциал нормальный 378
 — стандартный 194
 — химический 152, 219, 220
Правила растворимости 375, 376
Преципитация примеси на дислокации 297
Примесь отравляющая 325, 348
Принцип *Ле Шателье* 225
Профили травления 411, 413—415, 419
 — — в многослойных полупроводниках 420, 422, 423
- Радиус *Гука* 145**
 — зародыша критический 59, 136, 142
 — ионов в вакууме 221
 — кристаллографический 221, 231, 232, 238, 373
 — *Франка* 139, 143
 — эффективный 221, 231, 232
Размер дислокационной ямки травления 269, 294

- критический зародыша 60, 64, 136
- — — ямки 138
- Растворение кристаллов 184, 187
- металлов 193
- полупроводников 198
- Растворимость кристаллов 214, 225, 245, 371
- Растворы полирующие 453—456
- Реакция автокаталитическая 200
- каталитическая 178, 200
- на катоде 199
- экзотермическая, эндотермическая 219
- Решетка кубическая 19
- цинковой обманки 221
- Рост гомогенный 227
- ямки травления тангенциальный 171, 207, 211
- Связь водородная 214
- Сетки дислокационные 300
- Скопление дислокаций 394
- Скорость зарождения ямки травления 140
- ионов 231
- окисления 182
- полирования 224
- растворения 100, 161, 184, 200, 205, 208, 277, 281
- реакции 179
- — анодной, катодной 196
- — тангенциальная 211, 242
- травления 103, 204, 244, 271, 283
- — арсенида галлия 283, 425
- — нитрида кремния 412
- — оксида кремния 408
- — кремния 427
- — германия 280
- Слой разделительный 99
- электрический двойной 193
- Сольватация 210, 217, 219, 355
- Соотношение Ван дер Путта 109
- Гиббса — Томсона 61, 67, 80
- Тафеля 197
- Спектроскопия 232
- Спирали роста 31, 32, 68
- — испарения 39
- химического травления 33
- Страты роста 28, 306
- Структура кристалла 229
- — типа цинковой обманки 17
- Ступени растворения 132, 136, 169, 331
- — роста 351, 353, 354
- Твердость по Виккерсу 156, 228
- — Моосу 229
- Теорема Гиббса — Вульфа 78, 79, 81
- Теория Бартона — Кабреры — Франка 106
- Близнакова 87
- Бома — Клебера 166
- Вермили 164
- диффузионная 163
- Кабреры 121, 138, 141, 148, 151, 259
- Клебера 173
- образования ямки травления 104, 175
- растворения 130, 135
- топохимической адсорбции 173
- травления 175, 177
- Шаарвехтера 142, 148, 151, 153, 156
- Теплота растворения 76, 226
- реакции 179, 191
- — десорбции комплекса 191
- Террасирование ямок травления 314, 318
- Ток наведенный 42
- растворения 197
- Травители окислительно-восстановительные 271
- дислокационные 441—445
- селективные 430—440
- — для полупроводников 446—452
- Травление гидротермическое 253
- в расплавах 252, 278
- ионной бомбардировкой 40
- с остановкой 427
- термическое 37
- химическое 33, 251
- электролитическое 37
- Уравнение Аррениуса 205, 257, 311
- Борна 218
- Гиббса — Томсона 61
- Ле Шателье 226
- Условие Гиббса 78
- Устойчивость комплексов 235
- термодинамическая 195
- Фактор энтропии поверхности Джексона α 291
- Форма равновесная 77—79
- роста 83, 85
- Формула Стирлинга 188
- Стокса 230
- Фотолюминесценция 41
- Хлорокомплексы 233

- Цепи периодической связи (РВС) 81 — — раздела фаз 173
 — — ступени 85, 157
 — связи 72, 74, 80, 81, 88
 — поверхностная 78
 — упругих напряжений 141, 146
 — ядра дислокации 141
 Эффект краевой 417
- Частица гидратированная 231
- Число Авогадро 191
- Левиса 95
- Прандтля 95
- Рейнольдса 93
- Шервуда 93
- Шмидта 94, 95
- Шероховатость поверхности 98, 313
- Электролюминесценция 42
- Энергия адсорбции 261
- — растворения 259
- — травления и полирования 249
- дислокации 23, 145
- — зарождения гетерогенного 62
- — гомогенного 59, 62
- образования комплекса 189
- свободная 58, 137, 145, 157
- — Гиббса 219
- — зарождения 59, 144
- — поверхностная 76, 157, 168, 173, 227, 368—370
- Ямки испарения 120, 124
- травления 33, 34, 102, 113, 126, 159, 166, 237, 254, 267, 285, 298, 333, 364
- — глубокие 160
- — дислокационные 119, 122, 158, 161
- — звездообразные 301
- — кристаллографические 37, 122, 124, 125, 127
- — круглые 37, 137, 158
- — на кластерах вакансий и приме-
сей 303
- — — парных сколах 339, 340
- — размер 172
- — спиральные 137
- — террасчатые 115
- — , условие устойчивости 105
- — S-типа 307

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие переводчиков	5
Предисловие к русскому изданию	6
Предисловие	8
Глава 1. Дефекты в кристаллах	15
1.1. Природа поверхности кристалла	15
1.2. Точечные дефекты и их кластеры	16
1.3. Дислокации	18
1.4. Границы между областями различной ориентации	26
1.5. <i>p-n</i> -гомопереходы и двойные гетеропереходы	27
1.6. Страты роста, границы зерен и дислокационные стенки	28
Глава 2. Выявление дефектов	31
2.1. Спирали роста	31
2.2. Химическое травление	33
2.3. Термическое травление	37
2.4. Избирательное окисление	39
2.5. Избирательная дегидратация и разложение	40
2.6. Травление ионной бомбардировкой	40
2.7. Методы, основанные на регистрации ускоренной безызлучательной рекомбинации	41
2.8. Методы декорирования	45
2.9. Топографические методы	46
2.10. Метод фотоупругости	49
2.11. Методы исследования тонких пленок	50
2.12. Преимущества и недостатки различных методов изучения дефектов	56
Глава 3. Рост и растворение кристаллов	57
3.1. Условия образования зародышей роста	57
3.2. Образование зародышей	58
3.3. Кинетика роста кристаллов	63
3.4. Фактор поверхностной энтропии	72
3.5. Морфология кристаллов	77
3.6. Формы роста с точки зрения кинетики	83
3.7. Влияние примесей на кинетику и форму роста	85
3.8. Упорядоченные примесно-адсорбционные слои и морфодомы роста	90
3.9. Рост, определяемый переносом массы и тепла	92
3.10. Рост, определяемый одновременно переносом массы и поверхностными реакциями	96

3.11. Обратимость роста и растворения	97
3.12. Шероховатость поверхности при растворении, определяемом диффузией	98
3.13. Разделительный слой кристалл — раствор	99
3.14. Анизотропия макроскопической скорости растворения	100
Глава 4. Теория растворения и формирования ямок травления	102
4.1. Природа мест возможных ямок травления	102
4.2. Кинематические теории	104
4.3. Термодинамические теории	135
4.4. Диффузионные теории	163
4.5. Теории толохимической адсорбции	173
4.6. Анализ современного состояния теории	177
Глава 5. Химический аспект процесса растворения	178
5.1. Каталитические реакции	178
5.2. Этапы растворения	179
5.3. Типы реакций при растворении	180
5.4. Образование оксидных слоев	181
5.5. Растворение водорастворимых кристаллов	184
5.6. Растворение водонерастворимых ионных кристаллов	187
5.7. Растворение металлов	193
5.8. Растворение полупроводников	198
5.9. Максимумы кривых скорости растворения в зависимости от состава травителя	206
5.10. Соотношение между скоростью травления и pH раствора	211
Глава 6. Растворимость кристаллов и комплексов в растворах	214
6.1. Структура растворителей и растворов	214
6.2. Сольватация и растворимость	218
6.3. Растворители для кристаллов и оценка растворимости кристаллов в растворителях, отличных от воды	221
6.4. Температурная зависимость растворимости	224
6.5. Зависимость между растворимостью, поверхностной энергией и твердостью кристаллов	227
6.6. Комплексы в растворе и их структура	229
6.7. Устойчивость комплексов	235
Глава 7. Кинетика и механизм растворения: обзор экспериментальных результатов	237
7.1. Щелочно-галогидные кристаллы	238
7.2. Другие водорастворимые диэлектрики и изоляторы	250
7.3. Водонерастворимые диэлектрики и изоляторы	251
7.4. Металлические кристаллы	262
7.5. Полупроводники	270
Глава 8. Типичные случаи образования ямок травления и морфологии травленных поверхностей	285
8.1. Ямки травления на введенных и ростовых дислокациях	285
8.2. Различие между краевыми и винтовыми дислокациями	289
8.3. Положительные и отрицательные дислокации	292

8.4. Ямки травления на дислокациях с разным вектором Бюргера	294
8.5. Влияние наклона дислокаций на морфологию и размер ямок травления	294
8.6. Образование «ключиков» и туннелей травления	299
8.7. Ветвление и изгиб дислокаций	300
8.8. Каналы растворения, дислокационные петли и сетки	300
8.9. Геликоидальные дислокации	301
8.10. Звездообразные ямки химического травления	301
8.11. Ямки травления на кластерах вакансий и примесей	303
8.12. Образование бугорков травления пузырьками газа	304
8.13. Морфология травленных поверхностей и террасированные дислокационные ямки травления	309
Глава 9. Морфология ямок травления	323
9.1. Факторы, определяющие морфологию ямки травления	323
9.2. Морфология ямки травления по Айвзу	327
9.3. Исследование контура ямок травления с учетом кристаллической структуры	332
9.4. Ингибирование растворения ступеней отравляющими примесями и продуктами реакции	348
9.5. Влияние на морфологию ямки травления оптически активных веществ	361
9.6. Влияние на морфологию ямки травления некоторых других факторов	363
9.7. Устойчивость комплексов и образование ямок травления	364
Глава 10. Выбор дислокационных травителей и полирующих растворов	367
10.1. Диэлектрики и изоляторы	367
10.2. Кристаллы металлов и полупроводников	377
10.3. Полирование поверхности	384
10.4. Надежность травителей	385
10.5. Травление и обработка после травления	385
Глава 11. Методы травления в прикладных исследованиях и разработке	392
11.1. Пластическая деформация	392
11.2. Разрушение, истирание, скольжение и дислокационное демпфирование	394
11.3. Выявление дефектов, распределения примеси и микроструктуры	396
11.4. Подготовка поверхности	400
11.5. Природа и глубина нарушений поверхности, вызванных механической обработкой	400
11.6. Ориентация поверхности	403
11.7. Химическое травление в полупроводниковой промышленности	404
Приложение	429
Список обозначений	457
Литература	467
Предметный указатель	490