

ZVIDITELNĚNÍ DISLOKACÍ LEPTÁNÍM V MONOKRYSTALECH NaNO_3

MILENA PEŘINOVÁ, Bratislava

ÚVOD

Selektivní leptání povrchu krystalu je jedna z nejrozšířenějších metod studia jejich dislokační struktury. Přehled leptadel, používaných pro celou řadu materiálů, je uveden v práci [1]. Pro studium iontových krystalů je tato metoda zvláště vhodná, protože je možno naleptat čisté dislokace, aniž by bylo třeba dekorovat, jak je tomu u krystalů kovů a kromě toho se tímto způsobem dá sledovat pohyb dislokací.

Při leptání se rozpuštějí přednostně místa v okolí poruchy mřížky, jakou je např. dislokace, a vytvoří se leptová jamka. Její tvar závisí na krystalografii rozpuštěné látky a na složení leptadla. Teorii leptání se zabývali Cabrera [2, 3, 4] a Hirth a Pound [5]. Leptání iontových krystalů je popsáno v pracích Gilmana a Johnstona [6], Amelinekxe [7], Urusovské [8], Rožanského [9] a Kostina a Lubenceva [10]. Na základě jejich experimentálních prací lze odvodit některé obecné požadavky na leptadlo:

1. základ leptadla tvoří látka, v níž je leptaná látka málo rozpustná (0,07 až 0,02 g/100 cm³),
2. kationt příměsi dodávané do leptadla se nemá lišit od kationtu leptané látky více než o 12—15 %,
3. kationt příměsi má s aniontem leptané látky tvořit buď stabilní komplexy nebo málo rozpustné soli.

Tyto podmínky však platí jen velmi zhruba a při hledání leptadla pro určitou látku je třeba postupovat vždy více méně experimentálně.

Dusičan sodný, iontový krystal s romboedrickou mřížkou, je z hlediska studia mechanických vlastností krystalů velmi zajímavou látkou. Je o něm známo, že se za laboratorní teploty deformuje dvojitěním, jak však bylo zjištěno leptáním dochází v něm nejen ke dvojitěním, ale i ke skluzu [11].

V předložené práci bude popsáno leptadlo zviditelňující východy dislokacíních čar, a to pro šéčpné plochy (100) a pro plochy (111), které byly ze šéčpných

tvarů získané mechanickým leštěním. Leptadlo dovoluje rozlišit mezi růstovými a čerstvě zavedenými dislokacemi. Pro obě plochy byly nalezeny i vhodné lešící roztoky, rovnoměrně rozpuštějící celý povrch krystalu.

VÝSLEDKY

K leptání byly vyzkoušeny kyseliny chlorovodíková a dusičná v různých koncentracích, ethyl- a methyl-alkohol, nasycený vodní roztok NaNO_3 a některé organické kyseliny, které uvažují Keith a Gilman [12] jako leptadla pro CaCO_3 : kyselina vinná, mravenčí, propyionová a octová. Ze všech vyzkoušených roztoků přinesla kladný výsledek jediné ledová kyselina octová, která proleptala na povrchu vzorku množství jamek šikmého čtyřčokého jehlanu, různých velikostí i hloubek (obr. 1).

Obr. 1. Leptové jamky na ploše (100), naleptané čistou kyselinou octovou. Zvětšení 240×.

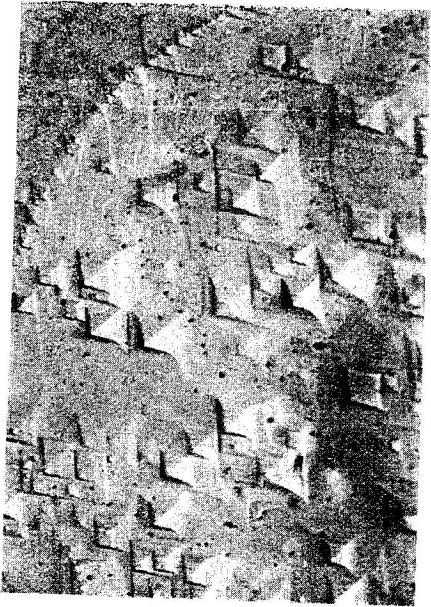


Poněvadž rozpustnost NaNO_3 v ledové kyselině octové je ještě poměrně velká (asi 0,4 g/100 cm³ při 27 °C) byly do čisté kyseliny přidávány různé příměsi v několika koncentracích a sledován jejich vliv na tvar a velikost jamek. Obr. 2 ukazuje leptové obrázky vzniklé leptáním nasycenými roztoky CaCO_3 , CoSO_4 , CdCH_3COO , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Velké koncentrace příměsí značně zvětšují rozměry jamek a rovněž mění jejich tvar. Přidávání samotného NaNO_3 rovněž zvětšuje rozměry jamek. Při malých koncentracích nejsou rozdíly ve tvaru jamek pro jednotlivé příměsi, mění se však kontrast jamek podle toho, jak která příměs ovlivňuje tangenciální ryhlost leptání. Jako nejvhodnější byla vybrána příměs CoSO_4 v koncentraci 4 ml nasyceného roztoku CoSO_4 v kyselině na 1 l kyseliny.

Leptání ovlivňuje i řada dalších skutečností:



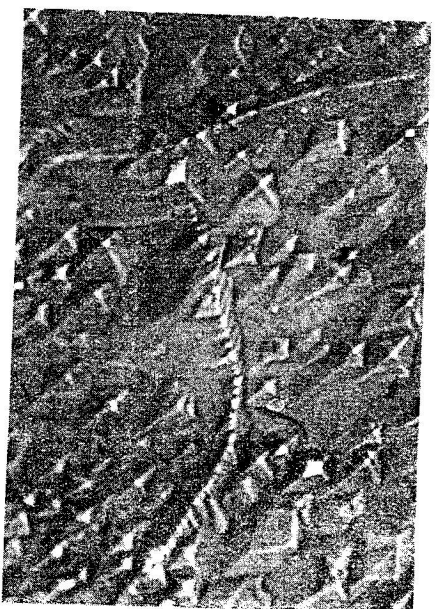
Obr. 2a.



Obr. 2b.



Obr. 2c.



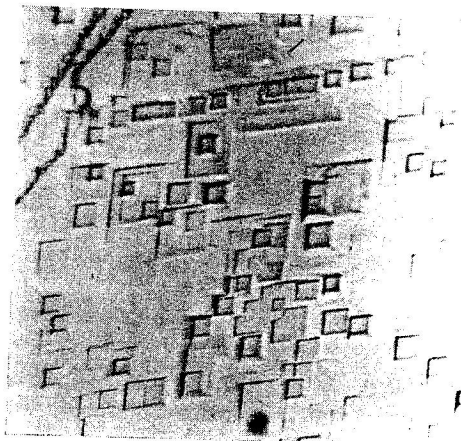
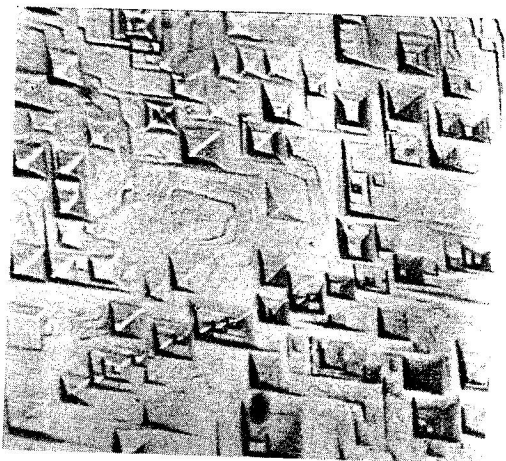
Obr. 2d.



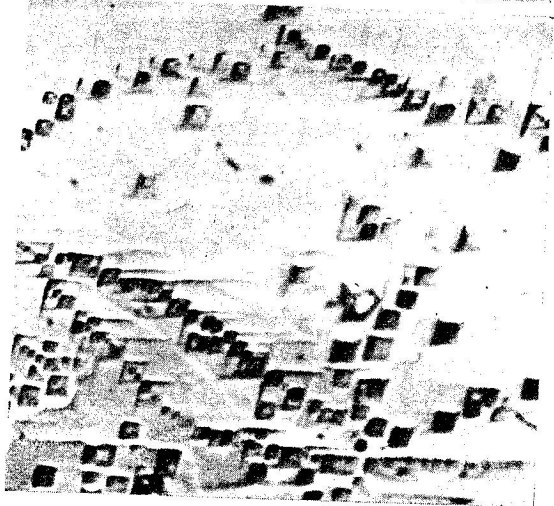
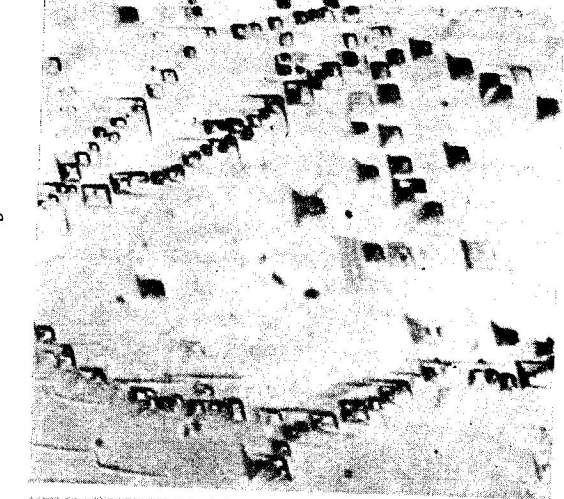
Obr. 2e.

Obr. 2. Vliv příměsí v ledové kyselině octové na tvar a velikost jamek. Leptáno 30 s nasycenými roztoky soli: a) CaCO_3 , b) CoSO_4 , c) $\text{CaC}_2\text{H}_3\text{COO}$, d) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, e) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Zvětšení 240 \times .

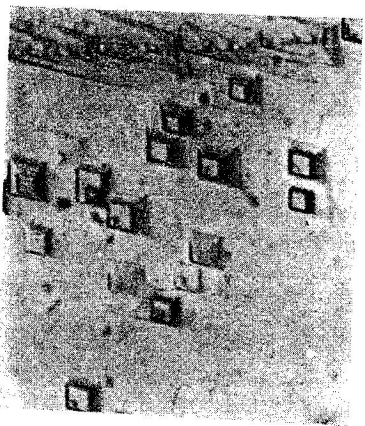
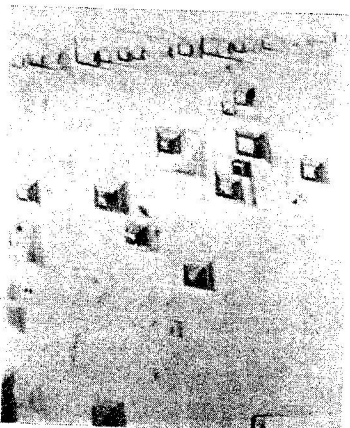
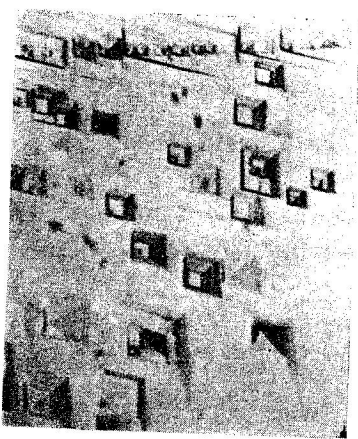
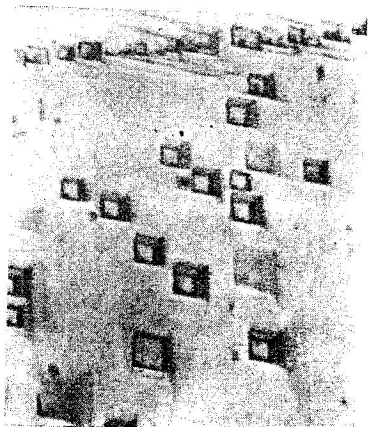
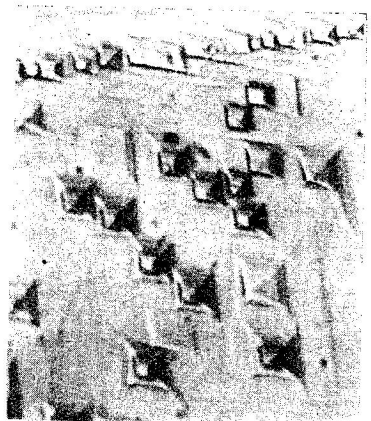
1. vlhkost v ovzduší velmi ztěžuje leptání. Vhodné podmínky jsou při relativní vlhkosti 40—50 %. Stoupne-li relativní vlhkost nad 70 % nedá se leptat.
2. přítomnost vody v leptadle ztěžuje tangenciální rychlost leptání. Jamky se stávají větší, zaoblené a mělké. Roztok, v němž byl poměr vody a kyseliny 1 : 10, neleptal vůbec.
3. míchání ovlivňuje tvar jamek. Je-li vzorek v leptadle ponechán v klidu, naleptají se jamky s plochým dnem (obr. 3).
4. doba leptání — nejoptimálnější doba leptání je 30 s.



Obr. 3. Vliv mletání na tvar leptových jamek: a) s vzorkem v rozlohu pohybováno, b) vzorek klidný. Leptáno 30 s, zvětšení 240 \times .



Obr. 4. Naleptané dvě odpovídající si štěpné plochy. Zvětšení 375 \times .

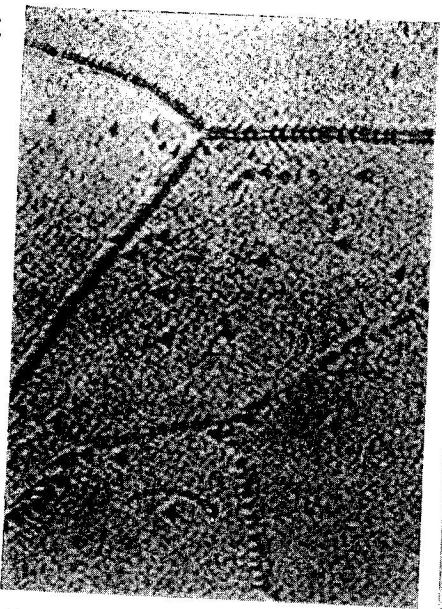


Obr. 5. Leptání dislokací do hloubky: a) povrch krystalu. Další lepty v hloubkách b) 1,5 μ , c) 5 μ , d) 10 μ , e) 17 μ .

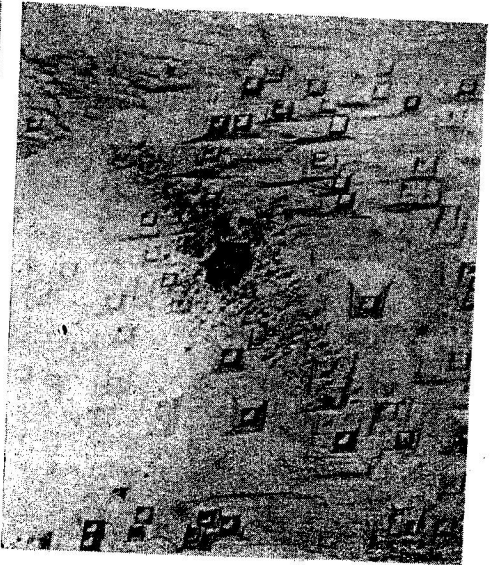
Abychom se přesvědčili, že leptové jamky skutečně přísluší dislokacím, naleptali jsme dvě odpovídající si čerstvé štěpné plochy. (Obr. 4.) Vidíme, že polovice, jde tedy o čarové poruchy, procházející krystalen. Tento výsledek nám naleptání vidíme stejný obraz rozložení jamek (obr. 5).

Ve všech těchto případech se jedná o růstové dislokace, přítomné v krystalu pěstovaných z tavenných. Mechanickým poškozáním vznikají však v NaNO_3 nové dislokace o jejichž kluzných rovinách a směrech pojednává práce [11]. Uvedené leptadlo umožňuje rozlišit mezi růstovými a novými dislokacemi. Jamky naleptané na čerstvých dislokacích jsou daleko menší, při optimální době leptání 8—10 s (obr. 6). Dislokační struktura krystalu NaNO_3 byla

Obr. 6. Naleptaný povrch kolem vpichu, způsobeno diamantovým hrotem mikrotvrdoměru silou 40 g. Vzorok předleptán 30 s, po vytvoření rozečky leptán dalších 30 s. Nové jamky značně menší než růstové. Zvětšení 100 X.



40



Obr. 7a. Ukázka leptání plochy (111). Zvětšení 100 X.

Obr. 7b. Dislokační struktura naleptaná na ploše (111). Růstové dislokace, hranice zrn, nové dislokace vzniklé okolo škrábance. Zvětšení 100 X.



sledována zároveň i na ploše (111), která je kolmá k optické ose krystalu. Vzorok byly získány ze štěpných tvarů leštěným na vlhké tkánině, orientace plochy byla kontrolována pozorováním konoskopických obrazců v polární zářím mikroskopu. Pro tuto plochu bylo třeba nalézt jiné leptadlo. Jako nejvhodnější se ukázal nasycený roztok NaNO_3 v metanole s dodáním asi 1 kapky nasyceného roztoku CoSO_4 v metanole na 5 ml základního roztoku. Doba leptání je rovněž asi 30 s. Leptové jamky mají tvar rovnostranných trojúhelníků (obr. 7).

Po naleptání byly krystaly oplachovány v čistém butanole a sušeny filtračním papírem a proudem studeného vzduchu. Pro obě plochy byl nalezen leštící roztok, který rozpouští rovnoměrně celou plochu. Pro plochu (100) to byl 20 % roztok H_2O v metanole, s rychlostí rozpouštění asi $1,1 \mu/\text{s}$, pro plochu (111) čistý metanol s rychlostí asi $0,3 \mu/\text{s}$.

ZÁVĚR

1. Bylo nalezeno vhodné leptadlo, zviditelnující východy dislokací na povrch krystalu, a to pro štěpné plochy (100) a pro basální plochy (111).
2. Dokázáno, že leptové jamky skutečně přísluší dislokacím.
3. Leptadlo rozlišuje mezi růstovými a čerstvými dislokacemi.
4. Pro obě plochy byly nalezeny i vhodné leštící roztoky.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ретел В. Р., Урусовская А. А., Коломийчук В. Н., Кристаллография 4 (1959), 937.
- [2] Сабрера Н. et al., Phys. Rev. 96 (1954), 1153.
- [3] Сабрера Н., J. Chim. Phys. 53 (1956), 675.
- [4] Сабрера Н., Левин М. М., Phil. Mag. 1 (1956), 140.
- [5] Hirth J. P., Pound G. M., Acta Met. 5 (1957), 649.
- [6] Gilman J. J., Johnston W. G., J. Appl. Phys. 29 (1958), 5, 47.
- [7] Амелинск С., Phil. Mag. 1 (1956), 269.
- [8] Урусовская А. А., Кристаллография 3 (1958), 1.
- [9] Рожанский В. Н. et al., Сборник Физика титанических кристаллов, Прага 1962, 453.
- [10] Ностин Н. Ф. et al., Кристаллография 6 (1961), 737.
- [11] Реџиновá М., буде публиковано.
- [12] Keith R. E., Gilman J. J., Acta Met. 8 (1960), 1.

Došlo 7. 3. 1967

*Fyzikální ústav SAV,
Bratislava*

VISUALIZATION OF DISLOCATIONS BY ETCHING IN SINGLE CRYSTALS OF NaN_3

Milena Režínová

Summary

The composition of solutions as well as procedures suitable for polishing and etching of the (100) cleavage and the (111) basal planes of NaN_3 single crystals are given. It is shown that etch-pits belong to the intersection points of dislocation lines with surfaces and that it is possible to distinguish between growth and fresh dislocations.