

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Лукієнко Олег Олександрович

УДК 548.734:679.822.001.891.5

ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА ЛЕЙКОСАПФІРУ, ВИРОЩЕНОГО МЕТОДОМ
ГОРИЗОНТАЛЬНОЇ СПРЯМОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ, ЯКА
УТВОРЮЄТЬСЯ ПРИ ЗБІЛЬШЕННІ РОЗМІРІВ КРИСТАЛА

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті монокристалів Національної академії наук України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, старший дослідник
Шеховцов Олексій Миколайович,
старший науковий співробітник, Інститут монокристалів
НАН України (м. Харків)

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Кудін Олександр Михайлович
доцент, Національний університет цивільного
захисту України (м. Харків)

доктор фізико-математичних наук, професор
Багмут Олександр Григорович,
професор, Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут” (м. Харків)

Захист відбудеться “ 29 ” вересня 2021 р о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 за адресою: 61072, м.Харків, проспект Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці за адресою: 61072, м.Харків, проспект Науки, 60 та на веб-сайті інституту за посиланням: www.isc.kharkov.ua

Автореферат розісланий “ ____ ” серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фізико-математичних наук

М.В.Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Завдяки унікальній комбінації властивостей, а саме, прозорості в широкому спектральному інтервалі (190-5500 нм), високим механічним характеристикам, стійкістю до впливу іонізуючого випромінювання та агресивних середовищ, високим значенням теплопровідності та діелектричній проникненості, вироби із лейкосапфіру широко використовуються в оптиці, оптоелектроніці, медицині, хімічній промисловості та інших. Одне із застосувань лейкосапфіру пов'язано з виробництвом світлодіодів та джерел білого світла. Лейкосапфір використовується в якості підкладок, на які наносяться напівпровідникові структури на основі нітриду галію. Для цього застосування необхідні кристали орієнтації (0001) з щільністю дислокацій не більше 10^4 см^{-2} , які не містять блоків.

Очевидно, що при масовому виробництві світлодіодів перевага надається тим методам вирощування лейкосапфіру, які дозволяють отримувати кристали відповідної якості та характеризуються високим виходом готової продукції. Одним із таких методів є метод горизонтальної спрямованої кристалізації (ГСК). Метод ГСК дозволяє кристалізувати 100% розплаву з виходом кінцевого продукту до 70%. На початок роботи в Інституті монокристалів НАН України була розроблена та впроваджена в експериментальне виробництво технологія вирощування лейкосапфіру з розміром прямокутної частини до $200 \times 200 \times 30 \text{ мм}^3$ методом ГСК у відновлювальному газовому середовищі. Вирощені кристали характеризувалися відсутністю центрів забарвлення та розсіювання, низьким рівнем внутрішніх напружень $< 2 \text{ МПа}$ та густиною дислокацій до 10^4 см^{-2} . Також були запропоновані конструкції теплових вузлів для вирощування кристалів з розміром прямокутної частини до $350 \times 350 \times 30 \text{ мм}^3$. Очевидно, що перехід на технологію вирощування лейкосапфіру більшого розміру дозволить суттєво знизити собівартість оптичних елементів та підкладок для епітаксії, забезпечити вітчизняних виробників оптоелектронних приладів виробами із лейкосапфіру та підвищити експортний потенціал України. Однак, як показали перші експерименти по вирощуванню кристалів методом ГСК з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30 \text{ мм}^3$, вихід кінцевого продукту знизився внаслідок утворення областей в об'ємі кристала з високим рівнем внутрішніх напружень. Це знизило об'єм використання корисного кристала до 50-60%. Ці області були нерівномірно розподілені по об'єму кристала та не усувалися високотемпературним відпалом кристалів. Очевидно, що при збільшенні розміру кристала відбувається зміна теплових умов на фронті кристалізації, що впливає на величини внутрішніх напружень та густину дислокацій, формування малокутових границь, блочність. Тому, актуальність роботи обумовлена необхідністю характеристизації дефектної структури в лейкосапфірі з розміром прямокутної частини до $300 \times 230 \times 30$

мм³ для вдосконалення умов його вирощування та наступного використання в якості підкладок світлодіодів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась в Інституті монокристалів НАН України відповідно до особистого плану роботи аспіранта та в рамках наукових програм і тем, а саме: «Дослідження особливостей вирощування у відновлюваних середовищах методом ГСК кристалів тугоплавких оксидів для лазерної, сцинтиляційної техніки і оптоелектроніки; вивчення механізмів формування їх функціональних властивостей», шифр «Сатурн-5»(2007-2009 р.р., державний реєстраційний номер 0107U000857); «Розробка технології отримання високоякісних підкладок з сапфіру для структур «кремній на сапфірі», світлодіодів та інших комплектуючих приладів мікроелектроніки», шифр «Прометей-2» (2009-2011 р.р., державний реєстраційний номер 0108U004820); «Дослідження механізмів формування структурних і оптичних дефектів в кристалах сапфіра різної кристалографічної орієнтації; розробка технології вирощування особливо великих монокристалів сапфіра оптичної якості», шифр «Сатурн-500» (2010-2012 р.р., державний реєстраційний номер 0110U002402).

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є встановлення дефектної структури в об'ємі лейкосапфіру великої площини, вирощеного методом горизонтальної спрямованої кристалізації, яка утворюється при переході з розміру 200×200×30 мм³ на 300×230×30 мм³.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі **основні задачі**:

- дослідити дефектні області в лейкосапфірі, вирощеному методом ГСК, які утворюються при переході з розміру 200×200×30 мм³ на 300×230×30 мм³ та характеризуються високими значеннями внутрішніх напружень (≥ 4 МПа);

- визначити та описати дефекти кристалічної структури лейкосапфіру, які призводять до утворення областей з високими значеннями внутрішніх напружень;

- методами рентгенівської дифракції та хімічного травлення дослідити дислокаційну структуру в лейкосапфірі, вирощеному методом ГСК, з розміром прямокутної частини кристала 300×230×30 мм³ для різних кристалографічних площин;

- провести порівняльний аналіз дефектів кристалічної структури лейкосапфіру, отриманого різними методами.

Об'єкт дослідження – процеси, які призводять до утворення дефектної структури лейкосапфіру.

Предмет дослідження — дефекти кристалічної структури лейкосапфіру великої площини з розміром прямокутної частини до $300 \times 230 \times 30$ мм³, вирощеного методом ГСК у відновлювальному середовищі.

Методи дослідження – методи рентгенівської дифракції з використанням різної геометрії падіння рентгенівських променів та їх реєстрації для дослідження дислокаційної структури та блочності кристалів, метод хімічного травлення для вивчення дислокаційної структури, методика оцінки шорсткості поверхні на основі атомно-силової мікроскопії, поляризаційно-оптичний метод для визначення величин внутрішніх напружень.

Наукова новизна визначається наступними результатами, що були отримані вперше:

1. Встановлено, що в лейкосапфірі великої площини з розміром до $300 \times 230 \times 30$ мм³, вирощеному методом ГСК, утворюються області з величинами внутрішніх напружень 4 МПа та більше, які випадково розподілені в об'ємі кристалів та обумовлені існуванням малокутових дислокаційних границь крутіння, розорієнтованих в межах 5-50 кутових секунд.
2. Показано, що кути розорієнтації між блоками у вирощених кристалах становлять від 1 до 5 градусів, що призводить до формування структурно неоднорідних областей перерізом ~ 1 мм і довжиною до декількох сантиметрів.
3. На підставі дослідження зразків, вирізаних із різних частин лейкосапфіру розміром до $300 \times 230 \times 30$ мм³, отримані залежності інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів від густини дислокацій ρ для кристалографічних площин (0001), $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}2)$ та показано, що зразки орієнтації (0001) повністю відповідають вимогам до підкладок світлодіодів.
4. Показано, що в лейкосапфірі, вирощеному методом ГСК, розміром до $300 \times 230 \times 30$ мм³ спостерігається аномальне проходження (ефект Бормана) рентгенівських променів, що свідчить про високу структурну досконалість вирощених кристалів.
5. Експериментально визначена область товщин (0,45-1,50 мм) лейкосапфіру, для якої розсіювання рентгенівських променів описується динамічною теорією.

Практичне значення одержаних результатів

Дані про природу та розподіл дефектів в лейкосапфірі розміром $300 \times 230 \times 30$ мм³ були використані технологами для вдосконалення теплових

вузлів. Встановлення додаткових теплових екранів мінімізувало асиметрію теплового поля та підвищило вихід кінцевого продукту до 70-80%

Отримані в роботі залежності інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів від густини дислокацій для різних кристалографічних площин лейкосапфіру дозволили розробити методику неруйнівного контролю густини дислокацій, як на поверхні, так і на глибині до 1,5 мм. Методика, основана на ефекті аномального проходження рентгенівських променів, дозволяє оцінити досконалість структури кристалів сапфіру, як поверхні, так і об'єму зразків.

Особистий внесок здобувача.

Автору належить аналіз стану проблеми та вибір об'єктів дослідження, формулювання мети, завдань та основних напрямків досліджень, проведення основних експериментів, узагальнення результатів та формулювання висновків. Автором проведено рентгеноструктурне дослідження зразків лейкосапфіру, вирощеного методом горизонтально спрямованої кристалізації, та визначені області з високим рівнем внутрішніх напружень, встановлені причини, які призводять до утворення дефектних областей [1, 2, 6, 7]. Методами рентгеноструктурного аналізу та хімічного травлення досліджено розподіл дислокацій в залежності від кристалографічних площин лейкосапфіру великої площини $300 \times 230 \times 30$ мм³, вирощеного методом ГСК [3, 12, 13, 14]. Встановлено факт аномального проходження рентгенівських променів в лейкосапфірі розміром $300 \times 230 \times 30$ мм³ та експериментально визначена область товщин, для якої розсіювання рентгенівських променів описується динамічною теорією [4, 9]. Автор приймав участь у підготовці наукових праць до публікації та доповідей на наукових конференціях.

Публікації та апробація роботи.

За темою дисертації опубліковано 5 наукових статей у фахових наукових виданнях і 9 тез доповідей.

Результати досліджень доповідались та обговорювались на національних та міжнародних конференціях: International Conference "Crystal materials" (Kharkov, September 17-20, 2007); Всеукраїнська конференція "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" (Київ, 12-14 листопада, 2008 р.); International Conference "Crystal materials" (Kharkov, May 31 – June 03, 2010); International Conference "CRYSTAL MATERIALS'2007" (Ukraine, Kharkov, 17-20 September, 2007); II-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов» (Украина, Харьков, 14-17 сентября, 2008); Школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов» (Украина, Харьков, 13-16 сентября, 2009); IV-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов» (Украина, Харьков, 15-18 сентября,

2010); V-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов» (Украина, Харьков, 11-14 сентября, 2011); Международная школа-семинар молодых ученых «Функциональные материалы для науки и техники» (Украина, Харьков, 10-13 сентября, 2012); VII Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов» (Украина, Харьков, 18-20 сентября, 2013).

Структура і обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел з 89 найменувань та 2 додатки. Містить 43 рисунки та 12 таблиць. Повний обсяг дисертації - 113 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, показано зв'язок роботи з науковими програмами та темами, сформульовано мету дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відображено особистий внесок автора, наведено відомості щодо апробації результатів роботи, висвітлено основні результати роботи.

Перший розділ містить дані про кристалічну будову та типи дефектів лейкосапфіру. Приведена інформація про його властивості, зроблено опис областей застосування. Показано, що однією із перспективних областей використання лейкосапфіру є виробництво підкладок для світлодіодів. Сформульовані вимоги до кристалів лейкосапфіру, які використовуються для виготовлення підкладок світлодіодів. Зроблено огляд методів вирощування. Надано детальний опис метода ГСК – як одного із найбільш перспективних промислових методів вирощування великогабаритного лейкосапфіру.

У другому розділі приведені експериментальні методики та апаратура, які були використані в роботі. Наведено дані про умови вирощування лейкосапфіру методом ГСК з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ мм³. Представлені методики рентгеноструктурних досліджень з використанням різної геометрії падіння рентгенівських променів та їх реєстрації, метод дослідження дислокаційної структури кристалів шляхом хімічного травлення, поляризаційно-оптичний метод визначення внутрішніх напружень, методика видалення пошкодженого шару шляхом хіміко-механічного полірування, методика оцінки шорсткості поверхні на основі атомно-силової мікроскопії.

Третій розділ присвячено встановленню природи структурних неоднорідностей в лейкосапфірі, вирощеному методом ГСК, які утворюються при переході з розміру прямокутної частини $200 \times 200 \times 30$ мм³ на $300 \times 230 \times 30$ мм³.

Перші експерименти по вирощуванню лейкосапфіру з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ мм³ показали, що вирощені кристали містили у своєму об'ємі області з великим рівнем внутрішніх напружень. Це призводило до суттєвого зниження корисного об'єму кристала, оскільки робило неможливим нанесення на такі області кристала напівпровідникових структур. Тому, однією із задач вирішуваних в роботі є встановлення причин утворення таких областей.

На рис.1 представлена поляризаційно-оптична картина одного із вирощених кристалів та виділені області з підвищеним рівнем внутрішніх напружень. Аналіз вирощених кристалів показав, що з цих областей можна виділити деформацію поляризаційно-оптичної картини (Рис. 1.б) та деформацію зі смугастою структурою (Рис. 1.в).

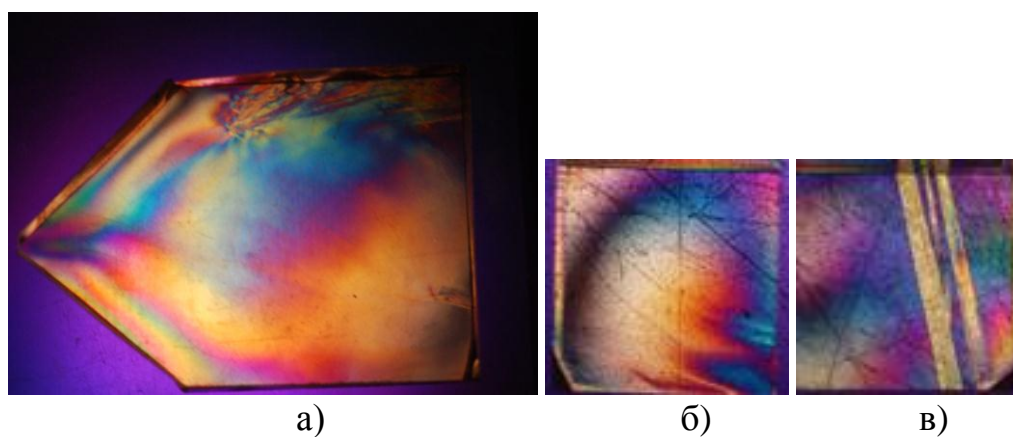


Рисунок 1 - Загальний вид поляризаційно-оптичної картини лейкосапфіру з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ мм³ (а); б – фрагмент області кристала з деформованою поляризаційно-оптичною картиною; в - смугаста структура поляризаційно-оптичної картини.

Для ідентифікації структурних дефектів, які призводять до утворення таких областей, був використаний метод трьохкристальної рентгенівської дифрактометрії (ТРД). Для дослідження були вирізані зразки із областей зі спотвореної поляризаційно-оптичної картини кристалу розміром $25 \times 25 \times 25$ мм³. Грані зразків мали кристалографічну орієнтацію (0001) , $(10\bar{1}0)$ та $(11\bar{2}0)$ з відхиленням кристалографічної площини від площини кристала $\pm 0,5^\circ$. Для уникання впливу спотвореного приповерхневого шару на отримані результати зразки проходили механічну обробку та хіміко-механічне полірування. Дослідження досконалості структури проводилось на трьох кристалографічних площинах (0001) , $(10\bar{1}0)$ та $(11\bar{2}0)$ зі скануванням у двох взаємоперпендикулярних напрямках.

Треба зауважити, що основну роль в утворенні дислокацій при вирощуванні монокристалів із розплавів відіграють механізми пластичної

деформації в результаті релаксації термопружних напружень за фронтом кристалізації та наступній еволюції дислокаційних структур в процесі росту-відпалювання в градієнтних високотемпературних полях. Величина та розподіл залишкових напружень залежать як від характеру термопружного поля, так і від особливостей пластичних властивостей кристала. Необхідно зауважити, що вид та характер розподілу дислокаційних структур, які утворюються при рості-відпалюванні кристала, є такий самий як у випадку пластичної деформації кристалів. Відомо, що у лейкосапфірі можуть утворюватися краєві, гвинтові та гелікоїдальні дислокаційні структури.

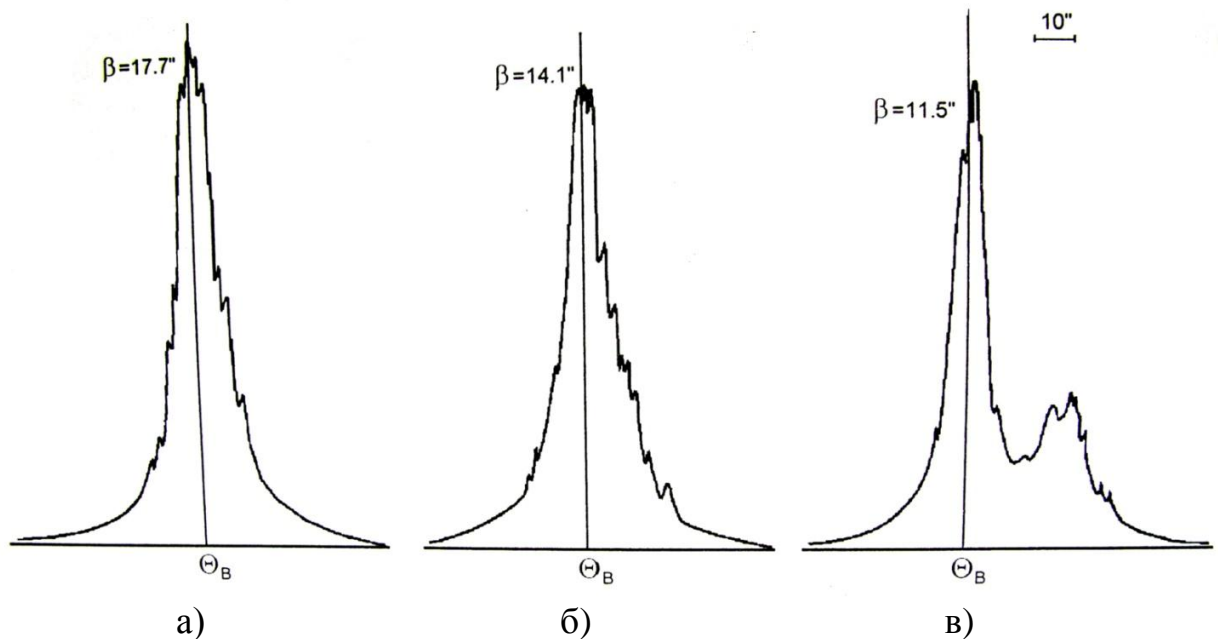


Рисунок 2 - Криві хитання рентгенівського дифракційного відбиття зразків сапфіру, виміряні в різних точках деформованої поляризаційно-оптичної картини, рефлекс (00012), напрямом сканування $[10\bar{1}0]$. а – поблизу деформації, б - на початку деформації, в – у центрі деформації поляризаційно оптичної картини.

Аналіз кривих хитання рентгенівського дифракційного відбиття зразків, вирізаних із областей з деформованою поляризаційно оптичною картиною (Рис. 2), дозволяє виділити наступні структурні неоднорідності. Наявність полігональних границь з малими кутами розвороту 2-5 кут. сек., які відображуються на кривій коливання у вигляді фрагментації (Рис. 2 а). Оцінки показують, що відстань між дислокація становить ~ 50 мкм, а густина дислокацій $\rho \leq 10^4$ см⁻². Збільшення фрагментації та порушення симетрії кривої хитання (Рис. 2 б) вказую на більший рівень спотворення кристалічної структури зразків внаслідок зростання густини дислокацій та їх упорядкування. Густина дислокацій $\rho \geq 10^5$ см⁻² призводить до утворення

блочної структури зразків сапфіру, що показано на рис 2 в. Наявність декількох піків на кривій хитання свідчить про блочну структуру зразків з кутами розорієнтації $\Delta\theta$ до $30''$.

Аналіз форми кривих хитання рентгенівського дифракційного відбиття та їх напівширин, інтегральної потужності відбиття рентгенівського випромінювання отриманий експериментально (R_{exp}) та розрахованих в динамічному (R_d) та кінематичному (R_k) наближеннях, дозволяє оцінити розподіл дислокаційних структур для різних кристалографічних площин та напрямків кристала (Таблиця 1). Найбільше значення напівширини кривих спостерігається для напрямків $[10\bar{1}0]$ для рефлексів (00012) , $(22\bar{4}0)$ та для напрямку $[0001]$ для рефлекса $(30\bar{3}0)$. Це свідчить про упорядкування дислокаційних границь кручення, які складаються з трьох складових.

Таблиця 1 - Залежність середнього значення параметрів, які характеризують структуру кристала від кристалографічної орієнтації зразка.

Рефлекс	Напрямок сканування	$\bar{\beta}$, сек	$\bar{R}_{\text{exp}} \cdot 10^5$ рад	$R_d \cdot 10^5$ рад	$R_k \cdot 10^5$ рад
(00012)	$[10\bar{1}0]$	12,5	1,94	0,57	4,08
	$[11\bar{2}0]$	7,2	1,90		
(30 $\bar{3}0$)	$[0001]$	22,9	6,98	2,14	33,15
	$[11\bar{2}0]$	21,5	6,85		
(22 $\bar{4}0$)	$[0001]$	10,6	1,91		
	$[10\bar{1}0]$	14,8	1,64	0,58	4,04

Залежність кута розорієнтації $\Delta\theta$ між блоками при скануванні зразка кристала в напрямку $[10\bar{1}0]$ в області деформації поляризаційно-оптичної картини показано на рис. 3. При повороті зразка на 90° в своїй площині форма кривої хитання, її напівширина та інтегральна потужність мають приблизно ті ж самі значення. При скануванні площини $(10\bar{1}0)$ ці параметри змінюються не суттєво. Таким чином, можна стверджувати, що досліджуваний структурний дефект має тримірний вигляд. Отже, причиною дефекту, який деформує поляризаційно-оптичну картину та призводить до утворення областей з підвищеним рівнем напружень, є малокутова дислокаційна границя кручення між блоками з кутами розорієнтації, які лежать в межах 5-50 кутових секунд.

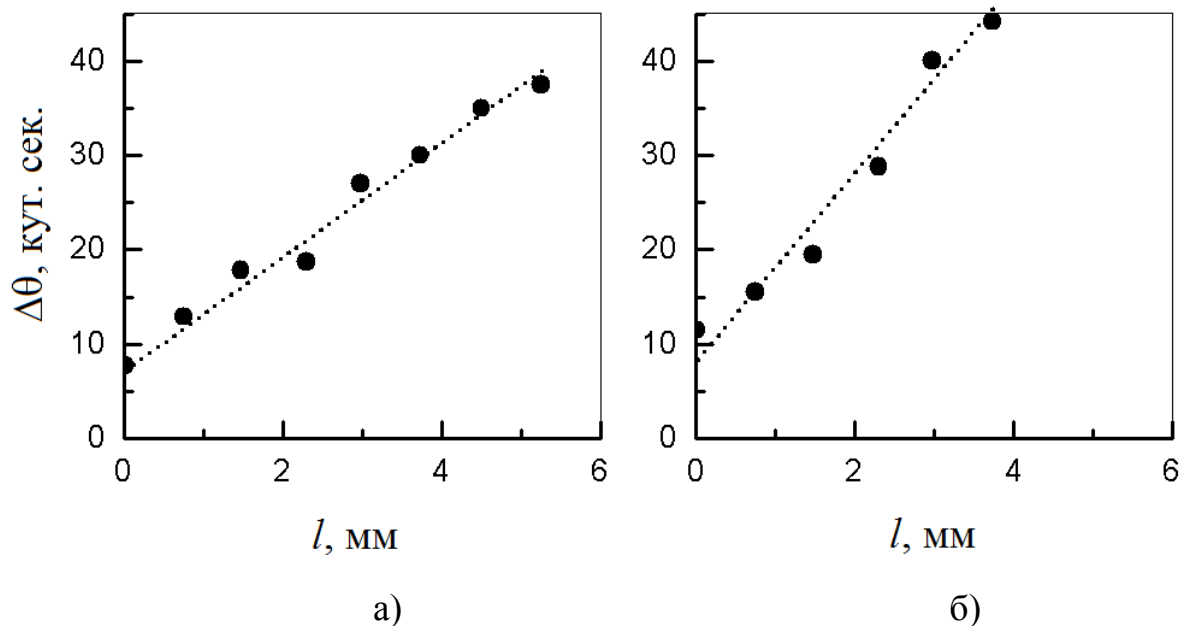


Рисунок 3 - Залежність кута розорієнтації $\Delta\theta$ між блоками при скануванні кристала в напрямку $[10\bar{1}0]$ в області деформації поляризаційно-оптичної картини (а – верхня частина зразка, б – нижня частина зразка)

Необхідно зауважити, що малокутові дислокаційні границі кручення як правило спостерігаються в усьому об'ємі кристала з густиною дислокацій $\rho \geq 10^5 \text{ см}^{-2}$. Основною причиною утворення границі кручення є процеси пластичної деформації в результаті релаксації термопружних напружень на фронті кристалізації та подальшої еволюції частково впорядкованих дислокаційних стінок полігонального типу в процесі росту-відпалу кристала. Слід зазначити, що при вирощуванні кристалів методом ГСК зі швидкістю протягання до 8 мм/год, вирощений кристал перебуває ~ 10 годин в зоні температур $> 1800 \text{ }^\circ\text{C}$. У цих умовах інтенсивно йдуть еволюційні процеси дислокаційних скупчень, які призводять до утворення малокутових границь кручення з довжиною кілька міліметрів.

Вивчення зразків кристалів, які у поляризаційному світлі мали смугасту структуру (Рис. 1 в), показали наявність блочної структури в напрямку $[11\bar{2}0]$. Дослідження показали, що кути розорієнтації між блоками лежать в інтервалі 1° - 5° , розміри блоків становлять: переріз ~ 1 мм, довжина - декілька сантиметрів (Таблиця 2).

Суттєвої відмінності в перерізах і кутах розвороту між блоками для верхньої і нижньої частини кристала в напрямку $[11\bar{2}0]$ не відзначено. Вимірювання другої складової розворотів при повороті зразка на 90° в напрямку $[10\bar{1}0]$ показують наявність істотно менших кутів розорієнтації між блоками до $5'$, і вимірювання третьої складової розвороту між блоками

мозаїки по рефлексу $(30\bar{3}0)$ показують величини $\Delta\theta \sim 18'$. Таким чином, максимальний розворот між блоками спостерігається в напрямку $[11\bar{2}0]$

Таблиця 2 - Кути розорієнтації між блоками в напрямку $[11\bar{2}0]$.

Шаг сканування l , мм	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Кути розорієнтації блоків, $ \Delta\theta $	2°12'9"	3°39'6"	4°2'6"	1°21'19"	1°19'12"	3°58'48"	4°11'49"

Четвертий розділ присвячено дослідженню розподілу дислокацій в об'ємі лейкосапфіру, вирощеного методом ГСК, розміром до $300 \times 230 \times 30$ мм³.

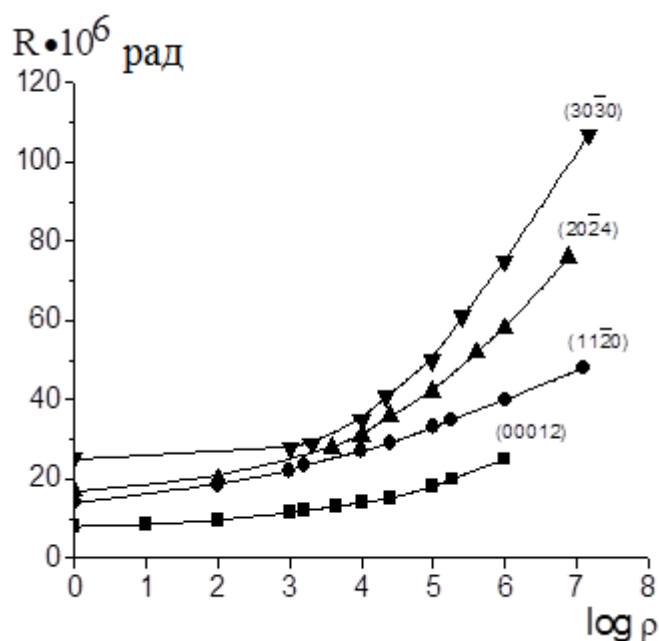
Однією із вимог до кристалів сапфіру, які використовуються в якості підкладок світлодіодів, є густина дислокацій, яка не повинна перевищувати величину $\rho \leq 10^4$ см⁻². Тому виникає потреба контролю цього параметра по всьому об'єму кристала. В літературі є дані про дислокаційну структуру кристалів сапфіру, вирощених іншими методами, в тому числі і методом ГСК. Але лінійні розміри кристалів, вирощених методом ГСК, були значно менше.

Для проведення досліджень використовувалися серії зразки з кристалографічною орієнтацією (0001) , $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}2)$, відхиленням поверхні від кристалографічної площини 10 кут. сек. та різною густиною дислокацій. На початковому етапі густина дислокацій зразків визначалась методом хімічного травлення. Вплив спотвореного приповерхневого шару, утвореного в результаті механічної обробки зразків, було усунено шляхом хіміко - механічного полірування. В динамічному та кінематичному наближенні розсіювання рентгенівських променів для досконалого та мозаїчного монокристала в геометрії Бреґга з урахуванням поглинання були розраховані інтегральні потужності відбиття рентгенівських променів для різних кристалографічних площин (Таблиця 3). Для побудови залежностей інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів від густини дислокацій використовувались рефлекси для яких різниця в значеннях R_d та R_k максимально відрізняється

Дані про густина дислокацій для різних серій зразків, отримані методом рентгенівської дифракції, співпадають з даними, отриманими методом хімічного травлення.

Таблиця 3 - Параметри віддзеркаленого рентгенівського випромінювання в залежності від кристалографічної орієнтації зразків сапфіру.

Рефлекс	θ , град	S , мм ²	Розрахункові значення $R \cdot 10^6$ рад		
			R_d	R_k	$\bar{R}_{\text{exp.}}$
(00012)	45,33	0,56	8,11	55,84	13,11
(30 $\bar{3}$ 0)	34,10	0,71	25,46	212,20	30,63
(11 $\bar{2}$ 0)	18,89	1,32	14,72	83,20	29,59
(20 $\bar{2}$ 4)	26,28	0,90	18,83	133,70	29,10



а)

$$(0001) \rho \approx 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$$

$$(10\bar{1}0) \rho \approx 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$$

$$(11\bar{2}0) \rho \approx 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$$

$$(10\bar{1}2) \rho \approx 4 \cdot 10^3 - 10^5 \text{ см}^{-2}$$

б)

Рисунок 4 - а - залежності інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів від густини дислокацій для різних рефлексів; б – середня густина дислокацій для відповідних рефлексів кристалографічних площин.

Із літератури відомо, що величина інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів чутлива до структурних дефектів і може бути використана для визначення густини дислокацій в кристалах. Як видно із побудованих залежностей інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів від густини дислокацій (рис. 4), мінімальна густина дислокацій в кристалах сапфіру, яку можна визначити цим методом, становить 10^2 см^{-2} .

Різні кристалографічні площини в кристалах лейкосапфіру характеризуються різною щільністю дислокацій. Мінімальне значення щільності дислокацій спостерігалось для площини (0001), максимальне – для (10 $\bar{1}$ 2). Отримані залежності густини дислокацій для різних кристалографічних напрямків кристалів сапфіру, вирощених методом ГСК, з розміром прямокутної частини 300×230×30 мм³ корелюють з залежностями, які отримані для кристалів сапфіру, вирощених іншими методами, та менших розмірів. Таким чином, залежності розподілу густини дислокацій від кристалографічних напрямків не залежать від методу отримання та лінійних розмірів кристалів сапфіру, а визначаються властивостями матеріалу.

П'ятий розділ. У розділі наведені дані про ефект аномально низького поглинання рентгенівських променів (ефект Бормана) в лейкосапфірі, який був вирощений методом ГСК, та його застосування для описання структурних неоднорідностей. Суть ефекту Бормана полягає в аномально високій інтенсивності рентгенівського пучка, що пройшов через ідеальний кристал певної товщини, якщо той перебуває в положенні віддзеркалення. Монохроматичні рентгенівські промені утворюють всередині кристала дві стоячі хвилі (рис. 5), вузлові площини яких паралельні атомним площинам. Якщо кристал орієнтований так, що падаючий пучок становить брегівський кут з сімейством площин {hkl}, то для одних стоячих хвиль вузли співпадут з цими площинами. Якби атоми були нерухомими матеріальними точками, то хвиля проникала б без ослаблення. Але так як атоми мають кінцеві розміри, а в кристалах завжди є статичні та динамічні спотворення, то хвиля послаблюється. Однак відповідний коефіцієнт буде приблизно в 20 - 30 разів менше звичайного лінійного коефіцієнта поглинання μ . При виході з кристала монохроматична хвиля складається з аномально пройденого пучка T_i та дифракційного R_i . Таким чином, на виході з кристала спостерігаються три променя: нормально ослаблений первинний I , аномально пройдений T_i та дифракційний R_i .

Для дослідження були вибрані зразки кристала з орієнтацією поверхні (0001) та вирізані із областей з мінімальним рівнем внутрішніх напружень. Поверхня кристалів спочатку пройшла механічну обробку, потім, щоб усунути спотворений поверхневий шар було проведена фінішне хімічне полірування. Оцінка густини дислокацій показала величину $\rho \leq 10^4$ см⁻². Область досліджуваних товщин складала $0,02 \leq t \leq 0,15$ см, що відповідає зміні μt в межах $2,52 \leq \mu t \leq 18,90$. Розрахований для сапфіра лінійний коефіцієнт нормального фотоелектричного поглинання $\mu = 125,985$ см⁻¹.

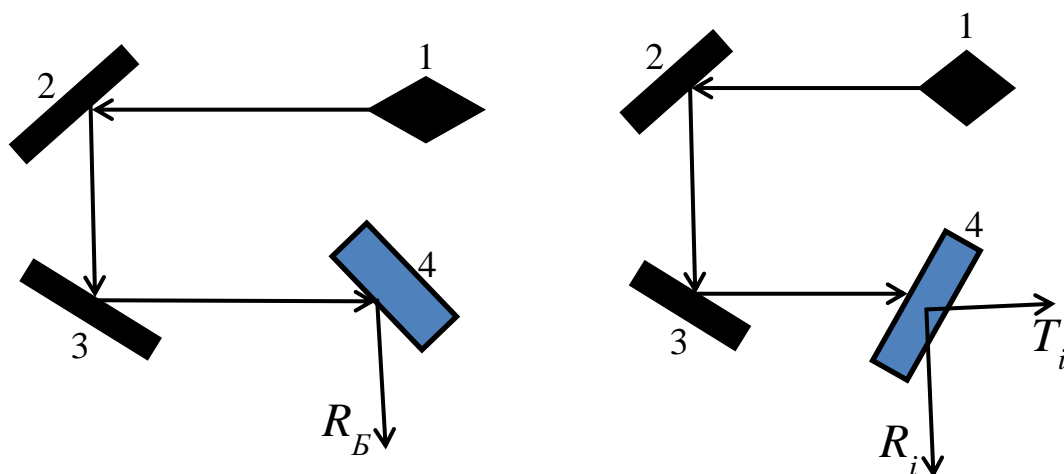


Рисунок 5 - Схема геометрій зйомки. 1 – рентгенівська трубка; 2, 3– монохроматори; 4 – зразок у положенні віддзеркалення; T_i – інтенсивність аномально пройденого рентгенівського променя; R_i – інтенсивність рентгенівського променя віддзеркаленого в геометрії Лауе; R_B – інтенсивність рентгенівського променя віддзеркаленого в геометрії Брегга.

З літератури відомо, що використання області наближення «товстого» кристала, коли з поверхні зразка виходить тільки одне хвильове поле є найбільш оптимальним для дослідження найменших порушень кристалічної структури в кристалі. В таблиці 4 наведені значення інтегральної потужності рентгенівських променів в геометрії Лауе (R_i) та інтегральної потужності аномально пройдених променів (T_i), отриманих для зразків різної товщини. Аналіз отриманих даних дозволяє визначити наближення товстого кристала, а саме рівність R_i та T_i , що відповідає області товщин $t=0,45-1,50$ мм.

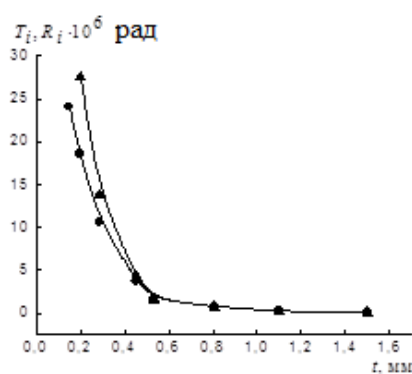
Розподіл інтегральних потужностей в залежності від товщини кристала показано на рис. 6а. Для товщин $t \leq 0,55$ мм спостерігається відхилення від лінійної залежності функцій $R_i = f(t)$ та $T_i = f(t)$, та відбувається відносний перерозподіл енергії відбиття між R_i і T_i ($T_i \geq R_i$). Це є наслідком появи у поверхні виходу рентгенівського променя двох хвильових полів.

Більш точно визначити область наближення «товстого» кристала можна шляхом побудови залежностей $\ln R_i = f(t)$ та $\ln T_i = f(t)$ в напівлогарифмічному масштабі (рис. 6 б). Лінійна ділянка залежностей відповідає наближенню товстого кристала, тобто $R_i = T_i = i$ та описується залежністю $\ln i = -\mu_i t + y_i$. Отримана залежність дозволяє експериментально визначити інтегральний коефіцієнт інтерференційного поглинання μ_i та інтегральну характеристику y_i . Коефіцієнт інтерференційного поглинання μ_i визначається за формулою:

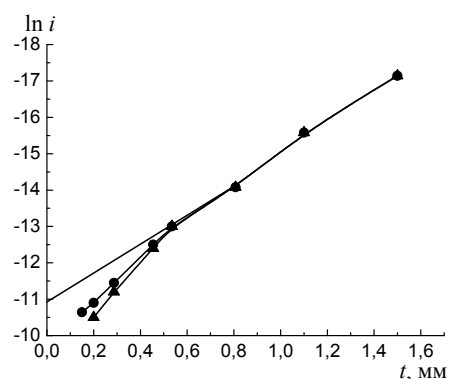
$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\Delta \ln i}{\Delta t} \right) = -\mu_i \quad (1)$$

Таблиця 4 - Параметри відбиття рентгенівських променів, які характеризують досконалість структури лейкосапфіру для зразків різної товщини.

t , см	0,020	0,0287	0,0455	0,0535	0,0807	0,110	0,15
μt	2,520	3,626	5,732	6,740	10,167	13,858	18,898
$T_i \cdot 10^6$, рад	27,50	13,70	4,12	1,52	0,772	0,172	0,036
$R_i \cdot 10^6$, рад	18,50	10,60	3,73	1,52	0,771	0,171	0,036



а)



б)

Рисунок б – а - Залежність від товщини зразків інтегральної потужності відзеркалення в геометрії Лауе R_i (●) та аномально пройденого рентгенівського пучка T_i (▲). б - Залежність $\ln R_i$ (●) та $\ln T_i$ (▲) від товщини досліджуваних кристалів.

Для області наближення «товстого» кристала ($\mu t > 5,72$) інтегральний коефіцієнт інтерференційного поглинання $\mu_i = 42,333 \text{ см}^{-1}$. Екстраполяція експериментальної прямої (рис. бб) на вісь ординат, дозволяє отримати значення інтегральної характеристики $y_i = -10,8$. Взагалі μ_i та y_i слід розглядати як кількісні характеристики аномального проходження для випадку наближення «товстого» кристала. Значення характеристик μ_i та y_i будуть відрізнятися для різних кристалів та структурних дефектів в них.

Використання геометрії Брега та Лауе дозволило отримати достатньо інформації про дислокаційну структуру поверхні та об'єму зразків сапфіра.

На рисунку 7 зображенні криві хитання рентгенівського дифракційного відбиття зразків кристалів, отримані в різній геометрії зйомки, для зразка з товщиною $t=1,10$ мм.

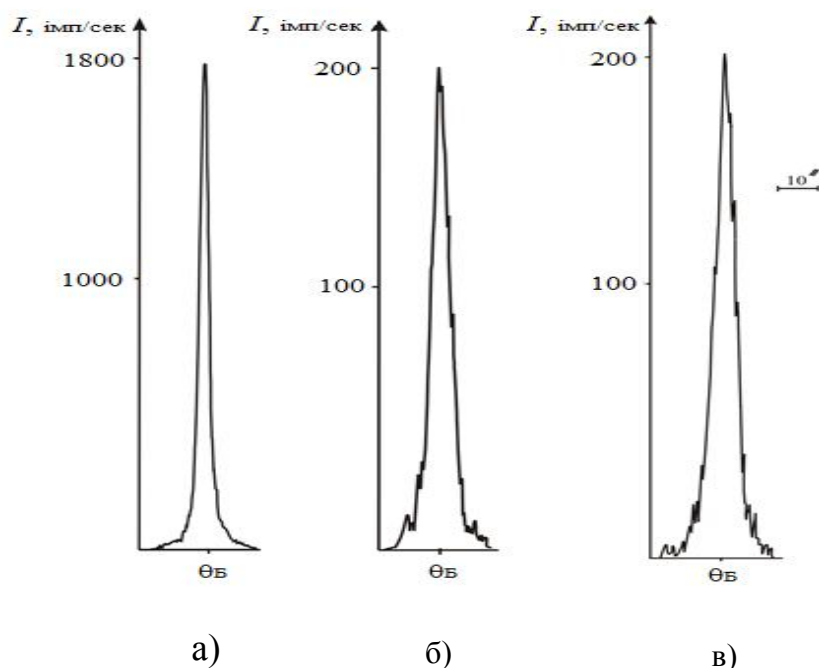


Рисунок 7 - Криві хитання рентгенівського дифракційного відбиття, отримані в різних геометріях зйомки: а – геометрія Брега, рефлекс (00012); б – геометрія Лауе, рефлекс (30 $\bar{3}$ 0); в – аномально пройдений (Борманівський) пучок, рефлекс (30 $\bar{3}$ 0).

Відсутність фрагментації кривої хитання, отриманої в геометрії Брега, напівширина $\beta=5,5$ кутових секунд та інтегральна потужність віддзеркалення $R=9,84 \cdot 10^6$ рад., свідчать про високу структурну досконалість структури. Проте, криві хитання (рис. 7, б, в), отримані в геометрії Лауе, мають фрагментацію, що свідчить про наявність дислокаційних границь з розорієнтацією $\sim 0,2$ кут. сек. Оцінка густини дислокацій складає величину $\rho=1,2 \cdot 10^3$ см $^{-2}$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі встановлено та описано дефекти кристалічної структури, які утворюються в лейкосапфірі великої площини, вирощеному методом ГСК при переході з розміру $200 \times 200 \times 30$ мм 3 на $300 \times 230 \times 30$ мм 3 .

1. Показано, що на поляризаційно-оптичній картині лейкосапфіру з розміром прямокутної частини до $300 \times 230 \times 30$ мм³, вирощеного методом ГСК у відновлювальному газовому середовищі, спостерігається деформація оптичного зображення та смугаста структура.
2. За результатами аналізу кривих хитання рентгенівського дифракційного відбиття, отриманих для площин (0001), $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, встановлено, що однією із причин деформації поляризаційно-оптичної картини та підвищених внутрішніх напружень лейкосапфіру є малокутові дислокаційні границі кручення, розорієнтовані в межах 5-50 кутових секунд, до яких призводить густина дислокацій $\geq 10^5$ см⁻².
3. Показано, що іншою причиною деформації поляризаційно-оптичної картини (деформація зі смугастою структурою) та підвищених внутрішній напружень лейкосапфіру є існування блоків з кутами розорієнтації від 1 до 5 градусів, які формують структурно-неоднорідні області перерізом ~ 1 мм і довжиною до декількох сантиметрів.
4. Розраховані коефіцієнти інтегральної потужності та визначені кристалографічні напрями упорядкування дислокаційних границь для площин: (0001), $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$. Виконано порівняльний аналіз дефектів кристалічної структури лейкосапфіру, отриманого різними методами.
5. Методами рентгенівської дифракції та хімічного травлення досліджена дислокаційна структура в залежності від кристалографічної орієнтації. Дослідження залежності густини дислокацій в лейкосапфірі, вирощеному методом ГСК у відновлювальному газовому середовищі, від кристалографічних площин показало, що мінімальна густина дислокацій відповідає площині (0001) $\rho \approx 4 \cdot 10^3$ см⁻², максимальна $\rho \sim 10^5$ см⁻² площини $(10\bar{1}2)$.
6. Зареєстровано ефект аномально низького поглинання рентгенівських променів (ефект Бормана). Експериментально визначене значення інтегрального коефіцієнта поглинання аномально пройденого рентгенівського пучка μ_i , який має високу чутливість до структурних неоднорідностей в об'ємі кристала.
7. Показано, що за своїми параметрами: густиною дислокацій $\rho \leq 10^4$ см⁻², відсутністю блочної структури, лейкосапфір, вирощений методом ГСК, з розміром прямокутної частини до $300 \times 230 \times 30$ мм³ повністю відповідає вимогам для підкладок світлодіодів.
8. Розроблена методика неруйнівного контролю дефектності (поверхні та на глибині до 1,5 мм) елементів лейкосапфіру, які відповідають вимогам до підкладок світлодіодів.

9. Дані про дефектну структуру лейкосапфіру були використані технологіями для вдосконалення теплових вузлів, що підвищило вихід кінцевого продукту до 70-80%.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Study of nature of some defects visible in polarized light in sapphire single crystals / V.F.Tkachenko, A.Ya.Dan`ko, V.M.Puzikov, A.T.Budnikov, **O.A.Lukienko**, N.S.Sidelnikova, G.T.Adonkin // Functional materials. - 2007. - V.14, N.3. – P.321-326.
2. Structure perfection of bulk and near-surface layers in sapphire single crystals / V.F.Tkachenko, V.M.Puzikov, A.Ya.Dan`ko, A.T.Budnikov, **O.A.Lukienko** // Functional materials. – 2007. - V.14, N.4. – P. 550-554.
3. Structure perfection of sapphire single crystals grown by HOC method in reducing atmosphere. /V.F.Tkachenko, **O.A.Lukienko**, A.T.Budnikov, E.A.Vovk, S.I.Krивonogov // Functional materials. – 2011. - V.18, N.4. – P. 481-486.
4. Anomalous X-ray transmission through sapphire crystals / V.F.Tkachenko, **O.A.Lukienko**, A.Ya. Dan`ko, V.M.Puzikov // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – V.7. - P. 452–457.
5. Growth and defect structure of basal-plane-faceted sapphire ribbons / A.E.Andreev, E.F.Dolzhenkova, P.V.Konevskii, L.A.Litvinov, **O.A.Lukienko** // Inorganic Materials. – 2015. V.51, N.10. – P. 1025–1032.
6. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов лейкосапфира, выращенных методом ГНК в восстановительной среде, в участках захвата газовых включений. / **О.А. Лукиенко**, В.Ф. Ткаченко // Всеукраинская конференция «Современное материаловедение: материалы и технологии», Украина, Киев, 12-14 ноября. – 2008. – С.241.
- 7 Structure perfection of the bulk and near-surface layers of sapphire substrates for epitaxi of electroluminescent structures / V.F. Tkachenko, V.M. Puzikov, A.Ya. Dan`ko, A.T. Budnikov, **O.A. Lukienko**. // Abstracts Books of International Conference “CRYSTAL MATERIALS’2007” (ICCM’2007), Ukraine, Kharkov, 17-20 September – 2007. - P26.
8. **Lukienko O.A.** Совершенство структуры монокристаллов лейкосапфира, выращенных методом ГНК в восстановительной среде, в участка захвата газовых включений / **О.А. Лукиенко** // II-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Украина , Харьков, 14-17 сентября. – 2008. – С.18.
9. **Lukienko O.A.** Применение эффекта аномального прохождения рентгеновских лучей для анализа совершенства структуры кристаллов сапфира / **О.А. Лукиенко**. В.Ф. Ткаченко // Школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Украина , Харьков, 13-16 сентября. – 2009. – С.14.

10. Non-destructive methods of the analysis of bulk and nearsurface layers structural perfection of sapphire substrates / V.F. Tkachenko, **O.A. Lukienko** A.T. Budnikov, E.A. Vovk, S.I. Krivonogov, A.Ya. Dan'ko // Abstracts Books of International Conference "CRYSTAL MATERIALS'2010" (ICCM'2010), Ukraine, Kharkov, May 31-June 03 – 2010/ P71b.
11. Ткаченко В.Ф. Неразрушаючі методи аналізу совершенства структури об'єма і приповерхностних шарів монокристалічних підложок із сапфіра / В.Ф. Ткаченко, **О.А. Лукиєнко** // IV-я Міжнародна школа-семинар молодих учених «Рост кристалів», Україна, Харків, 15-18 вересня. – 2010. – С.31.
12. **Лукиєнко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с различной кристаллографической ориентацией поверхности / **О.А. Лукиєнко** // V-я Міжнародна школа-семинар молодих учених «Рост кристалів». Україна, Харків, 11-14 вересня. – 2011. – С.30.
13. **Лукиєнко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с ориентацией поверхности (0001) / **О.А. Лукиєнко** // Міжнародна школа-семинар молодих учених «Функциональные материалы для науки и техники». Україна, Харків, 10-13 вересня. – 2012. – С.28.
14. **Лукиєнко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК / **О.А. Лукиєнко** // VII Міжнародна школа-семинар молодих учених «Рост кристалів». Україна, Харків, 18-20 вересня. – 2013. – С.18.

АНОТАЦІЯ

Лукиєнко О.О. Дефектна структура лейкосапфіру, вирощеного методом горизонтальної спрямованої кристалізації, яка утворюється при збільшенні розмірів кристала - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство, Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2021.

Робота присвячена встановленню та характеристиці дефектів кристалічної структури, які утворюються в лейкосапфірі великої площини, вирощеному методом ГСК при переході з розміру $200 \times 200 \times 30$ мм³ на $300 \times 230 \times 30$ мм³. Встановлено, що в кристалах розміром до $300 \times 230 \times 30$ мм³, вирощеному методом ГСК, утворюються області з величинами внутрішніх напружень 4 МПа та більше, які випадково розподілені в об'ємі та обумовлені існуванням малокутових дислокаційних границь крутіння, розорієнтованих в межах 5-50 кутових секунд. Кути розорієнтації між блоками у вирощених кристалах становлять від 1 до 5 градусів, що призводить до формування структурно неоднорідних областей перерізом ~ 1

мм і довжиною до декількох сантиметрів. Отримані залежності інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів від густини дислокацій ρ для кристалографічних площин (0001) , $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}2)$.

Вперше показано, що в лейкосапфірі вирощеному методом ГСК, розміром до $300 \times 230 \times 30$ мм³ спостерігається аномальне проходження (ефект Бормана) рентгенівських променів та експериментально визначена область товщин (0,45-1,50 мм), для якої розсіювання рентгенівських променів описується динамічною теорією.

Дані про дефектну структуру лейкосапфіру були використані технологіями для вдосконалення теплових вузлів, що підвищило вихід кінцевого продукту до 70-80%.

Ключові слова: лейкосапфір, метод ГСК, дефекти кристалічної структури, рентгенівська дифракція.

АННОТАЦІЯ

Лукиенко О.А. Дефектная структура лейкосапфира, выращенного методом горизонтальной направленной кристаллизации, которая формируется при увеличении размера кристалла - Рукопись.

Диссертация на получение научной степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение, Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2021.

Работа посвящена установлению и характеристике дефектов кристаллической структуры, образующихся в лейкосапфире большой площади, выращенном методом ГНК, при переходе с размера $200 \times 200 \times 30$ мм³ на $300 \times 230 \times 30$ мм³. Установлено, что в кристаллах размером до $300 \times 230 \times 30$ мм³ выращенных методом ГНК образуются области с величинами внутренних напряжений 4 МПа и более, случайно распределенные в объеме. В одном случае увеличенные значения внутренних напряжений обусловлены существованием малоугловых дислокационных границ кручения, разориентированных в пределах 5-50 угловых секунд. В другом случае – блоками с углами разориентации от 1 до 5 градусов. Это приводит к формированию структурно-неоднородных областей сечением ~ 1 мм и длиной до нескольких сантиметров. Данные структурно-неоднородные области формируют полосчатую структуру в поляризационно-оптическом изображении. Получены зависимости интегральной мощности отражения рентгеновских лучей от плотности дислокаций ρ для кристаллографических плоскостей (0001) , $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}2)$.

Впервые показано, что в лейкосапфире выращенном методом ГНК, размером до $300 \times 230 \times 30$ мм³ наблюдается аномальное прохождение рентгеновских лучей (эффект Бормана), экспериментально определены

значение интегрального коэффициента поглощения аномально пройденного рентгеновского пучка μ_i и область толщин (0,45-1,50 мм), для которой рассеяния рентгеновских лучей описывается динамической теорией.

Данные о дефектной структуре лейкосапфира были использованы технологами для совершенствования тепловых узлов, что повысило выход конечного продукта до 70-80%.

Ключевые слова: лейкосапфир, метод ГНК, дефекты кристаллической структуры, рентгеновская дифракция.

ABSTRACT

Lukienko O.A. Defect structure of sapphire grown by the of horizontal directed crystallization method, which is formed at increasing the crystal dimensions - Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences (the speciality 05.02.01 – materials science). – Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine, Kharkov, 2021.

The work is devoted to the establishment and characterization of crystal structure defects, which are formed in sapphire of grown by the horizontal directed crystallization method (HDC) at transition from the size of $200 \times 200 \times 30 \text{ mm}^3$ to $300 \times 230 \times 30 \text{ mm}^3$. It is established that in $300 \times 230 \times 30 \text{ mm}^3$ crystals grown by the (HDC) method contain randomly distributed regions with values of internal stresses of 4 MPa and more. These regions are caused by the existence of small angular dislocation torsion boundaries mismatched within 5-50 arc seconds. The angles of mismatching between the blocks in the grown crystals are ranged 1 to 5 degrees, which leads to the formation of structurally inhomogeneous regions with a cross section of $\sim 1 \text{ mm}$ and a length of few cm. The dependences of the integrated X-ray reflection intensity on the dislocation density ρ for the crystallographic planes (0001), $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}2)$ are obtained.

An anomalous X-ray propagation (Bormann effect) in $300 \times 230 \times 30 \text{ mm}^3$ sapphire grown by the HDC method was observed for the first time. The integral absorption coefficient of an abnormally X-ray beam μ_i and the thickness of sapphire (0,45-1,50 mm) where X-ray scattering is described by dynamic theory, were experimentally determined.

Data on the defect structure of $300 \times 230 \times 30 \text{ mm}^3$ sapphire were used by technologists to improve crystallization units. It increased the yield of the perfect crystals to 70-80%.

Keywords: sapphire, horizontal directed crystallization method, defects of crystal structure, X-ray diffraction.