

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ**

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Лукієнко Олег Олександрович

УДК 548.734:679.822.001.891.5

ДИСЕРТАЦІЯ

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

05.02.01 – матеріалознавство

Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело.

О.О. Лукієнко

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник - Шеховцов Олексій Миколайович,
доктор технічних наук

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Лукієнко 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 характеризації 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 технологами для вдосконалення теплових вузлів, що підвищило вихід кінцевого продукту до 70-80%.

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

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 epitaxial growth 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. – P.26.

8. **Lukienko O.A.** Совершенство структуры монокристаллов лейкосапфира, выращенных методом ГНК в восстановительной среде, в участках захвата газовых включений / **O.A. 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 / **O.A. 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 near surface 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. Неразрушающие методы анализа совершенства структуры объема и приповерхностных слоев монокристаллических подложек из сапфира / В.Ф. Ткаченко, **O.A. Лукиенко** // IV-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Украина, Харьков, 15-18 сентября. – 2010. – С.31.

12. **Лукиенко O.A.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с различной кристаллографической ориентацией поверхности / **O.A. Лукиенко** // V-я Международная школа-

семинар молодых ученых «Рост кристаллов». Украина , Харьков, 11-14 сентября. – 2011. – С.30.

13. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с ориентацией поверхности (0001) / **О.А. Лукиенко** // Международная школа-семинар молодых ученых «Функциональные материалы для науки и техники». Украина , Харьков, 10-13 сентября. – 2012 . – С.28.

14. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК / **О.А. Лукиенко** // VII Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов». Украина , Харьков, 18-20 сентября. – 2013 . – С.18.

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 300×230×30 mm³ 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 300×230×30 mm³ 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.

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 epitaxial growth 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 участках 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. Неразрушающие методы анализа совершенства структуры объема и приповерхностных слоев монокристаллических подложек из сапфира / В.Ф. Ткаченко, **О.А. Лукиенко** // IV-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Украина, Харьков, 15-18 сентября. – 2010. – С.31.

12. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с различной кристаллографической ориентацией поверхности / **О.А. Лукиенко** // V-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов». Украина, Харьков, 11-14 сентября. – 2011. – С.30.

13. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с ориентацией поверхности (0001) / **О.А. Лукиенко** // Международная школа-семинар молодых ученых «Функциональные материалы для науки и техники». Украина, Харьков, 10-13 сентября. – 2012. – С.28.

14. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК / **О.А. Лукиенко** // VII Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов». Украина, Харьков, 18-20 сентября. – 2013. – С.18.

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ТРД – трьох кристальний рентгенівський дифрактометр
- ГСК – горизонтально спрямована кристалізація
- КНС - кремній на сапфірі
- КДВ – крива дифракційного віддзеркалення
- КХ – крива хитання
- ФКДВ – форма кривої дифракційного віддзеркалення
- МО - механічна обробка
- ХМП – хіміко- механічне полірування
- ФК - фронт кристалізації
- НЕМ - heat-exchanger method
- ρ - щільність дислокацій
- β – півширина кривої хитання
- R - інтегральна потужність відбиття рентгенівських променів
- I_0 – інтенсивність падаючого рентгенівського пучка
- E – енергія віддзеркалена кристалом
- ω - кутова швидкість повороту зразка
- АСМ - атомно-силова мікроскопія
- $\rho_{кр}$ - критична щільність дислокацій
- R_i – інтенсивність рентгенівського променя віддзеркаленого в геометрії Лауе
- T_i – інтенсивність аномально пройденого рентгенівського променя
- μ_i - інтегральний коефіцієнт інтерференційного поглинання
- y_i - інтегральна характеристика, що дорівнює відрізку, який відсікається продовженням прямої від осі ординат

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 ВЛАСТ	
ИВОСТІ ЛЕЙКОСАПФІРУ.....	11
1.1 Кристалічна будова та типи дефектів кристалічної решітки лейкосапфіру.....	11
1.2 Области застосування.....	14
1.2.1 Вимоги до підкладки з лейкосапфіру.....	19
1.3 Методи вирощування сапфіра із розплава.....	21
1.3.1 Метод Вернейля.....	22
1.3.2 Метод зонної плавки.....	24
1.3.3 Метод Кіропулоса.....	25
1.3.4 Метод теплообміну.....	27
1.3.5 Метод Чохральського.....	29
1.3.6 Метод Степанова.....	30
1.3.7 Метод горизонтально спрямованої кристалізації (ГСК).....	32
Висновок до розділу 1.....	34
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ВИКОРИСТАНІ В РОБОТІ.....	35
2.1 Вирощування лейкосапфіра з розміром прямокутної частини 300x230x30 см ³ методом ГСК.....	35
2.2 Трьохкристальний рентгенівський дифрактометр для дослідження монокристалічних матеріалів.....	37
2.3 Вивчення дислокаційної структури методом хімічного травлення.....	40
2.4 Атомно-силова мікроскопія.....	40
2.5 Полярізаційно-оптичний метод.....	41
2.5.1 Приготування зразків для вимірювання залишкових напружень.....	43

2.6 Методика видалення спотвореного шару на поверхні зразків лейкосапфіру.....	44
РОЗДІЛ 3 ПРИРОДА СТРУКТУРНИХ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ ЛЕЙКОСАПФІРУ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ПЕРЕХОДІ З РОЗМІРУ ПРЯМОКУТНОЇ ЧАСТИНИ $200 \times 200 \times 30$ мм ³ НА $300 \times 230 \times 30$ мм ³	
3.1 Розподіл напружень в об'ємі лейкосапфіру з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ мм ³	47
3.2 Оптичні неоднорідності лейкосапфіру з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ мм ³	52
3.3 Ідентифікація структурних дефектів, які призводять до деформації полярizaційно-оптичної картини кристалів.....	53
Висновки до розділу 3.....	62
РОЗДІЛ 4 РОЗПОДІЛ ДИСЛОКАЦІЙ В ОБ'ЄМІ ЛЕЙКОСАПФІРУ, ВИРОЩЕНОГО МЕТОДОМ ГСК З РОЗМІРОМ ПРЯМОКУТНОЇ ЧАСТИНИ ДО $300 \times 230 \times 30$ мм ³ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КРИСТАЛОГРАФІЧНОЇ ПЛОЩИНИ.....	
4.1 Механізми утворення дислокацій в лейкосапфірі вирощеного різними методами.....	63
4.2 Критична щільність дислокацій в кристалах лейкосапфіра, вирощених різними методами.....	66
4.3 Розподіл дислокацій в об'ємі лейкосапфіру, вирощеного методом ГСК в залежності від кристалографічної площини.....	67
4.4 Дефекти кристалічної структури лейкосапфіру отриманого методом Степанова.....	71
4.4.1 Вирощування лейкосапфіру методом Степанова.....	72
4.4.2 Блочна та дислокаційна структура лейкосапфіру вирощеного методом Степанова.....	73
4.5 Досконалість структура лейкосапфіру вирощеного методом Чохральського.....	84

4.6. Рентгенівська методика неруйнівного контролю дефектності поверхні та об'єму (глибина до 1,5 мм) заготовок і елементів із лейкосапфіру.....	85
Висновки до розділу 4.....	89
РОЗДІЛ 5 ЕФЕКТ АНОМАЛЬНОНИЗЬКОГО ПОГЛИНАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ (ЕФЕКТ БОРМАНА) В ЛЕЙКОСАПФІРІ.....	90
5.1 Ефект Бормана.....	90
5.2 Ефект Бормана в лейкосапфірі, вирощеного методом ГСК з розміром прямокутної частини 300×230×30 мм ³	91
Висновки до розділу 5.....	102
Висновки.....	103
Список використаних джерел.....	106
Додатки.....	115

ВСТУП

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% розплав 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 $300 \times 230 \times 30$ мм³, 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 $200 \times 200 \times 30$ мм³ на $300 \times 230 \times 30$ 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 $200 \times 200 \times 30$ мм³ на $300 \times 230 \times 30$ 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 $300 \times 230 \times 30$ 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.

Апробація результатів дисертації.

Результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наступних наукових 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).

Публікації.

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

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.

РОЗДІЛ 1

ВЛАСТИВОСТІ ЛЕЙКОСАПФІРУ

1.1 Кристалічна будова та типи дефектів кристалічної решітки лейкосапфіру

Монокристали лейкосапфіру відносять до дитригонально-скаленоедричного класу тригональної симетрії з наступними елементами симетрії:

- дзеркально-поворотною віссю шостого порядку (вісь інверсії третього порядку);
- трьома вісями другого порядку, які перпендикулярні до неї;
- трьома площинами симетрії, які перпендикулярні до осей другого порядку та перетинаються по вісі вищого порядку;
- центром симетрії.

Цей клас симетрії має сім граней, які по класифікації Браве для гексагональної системи, можна описати наступними символами:

- пінакоїд, символ (0001) ;
- гексагональні призми $\{10\bar{1}0\}$ та $\{11\bar{2}0\}$;
- дігексагональна призма $\{hki0\}$;
- ромбоєдр $\{h0\bar{h}l\}$;
- гексагональна біпіраміда $\{hh2\bar{h}l\}$;
- дитригональний скаленоєдр $\{\bar{h}kil\}$.

Треба зазначити, що згідно [15] ромбоєдр по своєму положенню відносно гексагональних кристалографічних осей може мати індекси, які різняться $\{10\bar{1}1\}$ та $\{01\bar{1}1\}$.

Кристалічна решітка лейкосапфіру складається з іонів Al^{3+} і O^{2-} . Данну структуру можна уявити у вигляді кульок (рис. 1.1), які утворюють гексагональну кристалічну решітку з щільною упаковкою.

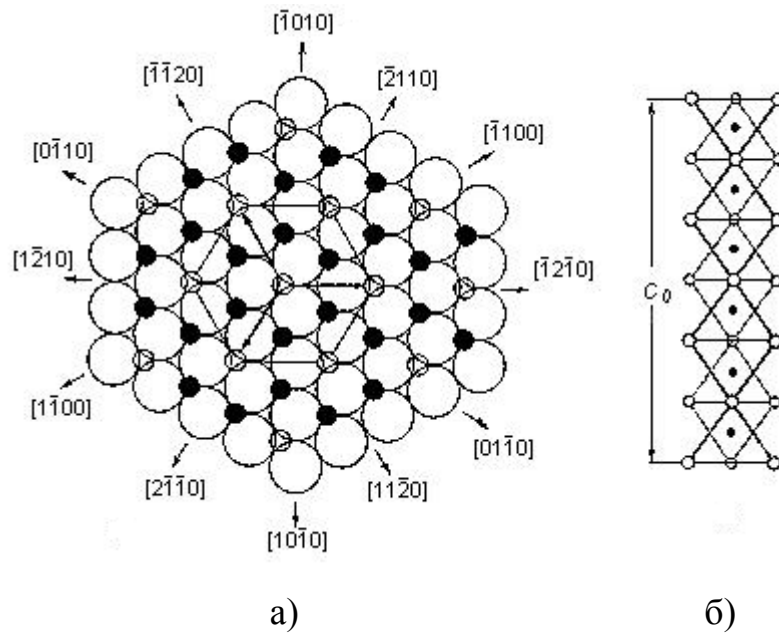


Рисунок 1.1 – а) схема розташування Al^{3+} (кульки чорного кольору) та октаедричних порожнин (малі світлі кульки) між двома шарами O^{2-} (великі світлі кульки) в базисній площині. \mathbf{A}_1 , \mathbf{A}_2 , \mathbf{A}_3 – вектори $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ трансляції гексагональної комірки сапфіра для базисної площини; б) схема упаковки іонів O^{2-} (світлі кульки) і Al^{3+} в напрямку осі C_3 [16].

Катіони Al^{3+} знаходяться в кристалічному полі, який не має центра симетрії (через викривлення решітки) та знаходяться в октаедричних пустотах між щільно упакованими іонами O^{2-} , заповнюючи $2/3$ пустот. Співвідношення іонних радіусів O^{2-} та Al^{3+} дозволяє катіонам розташовуватись в пустотах упаковки аніонів, при цьому трішечки викривляючи решітку, але не виходячи при цьому зі стійкої октаедричної рівноваги.

Структурні одиниці розташовані в напрямку осі третього порядку повторюються через $12,97 \text{ \AA}$ – період ідентичності гексагональної

решітки. Тобто, період повторення усієї структури складає шість слоїв O^{2-} і шість проміжних структур Al^{3+} (рис. 1.2).

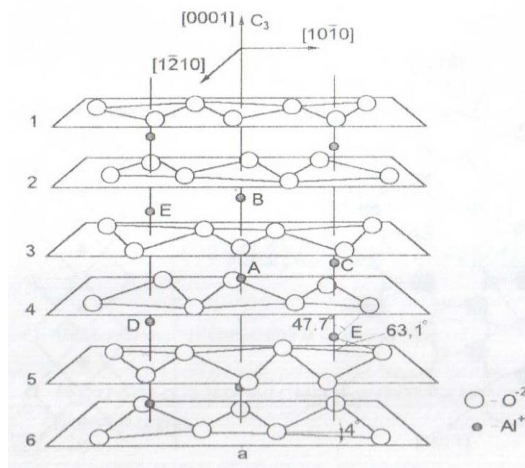


Рисунок 1.2 – Схема розташування Al^{3+} та шарів O^{2-} (чорні кульки).

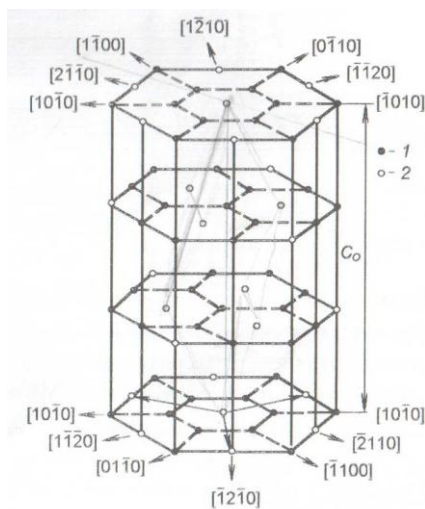


Рисунок 1.3 – Гексагональна комірка. 1 – іони алюмінія;
2 – октаедричні пустоти.

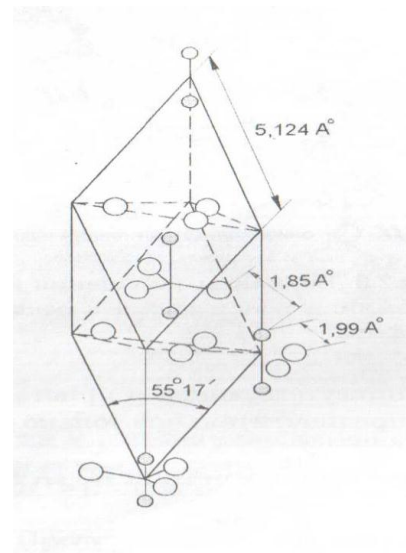


Рисунок 1.4 – Ромбоєдрична елементарна комірка.

Структуру з дитригонально-скаленоедричним класом тригональної симетрії можна також розглядати, як трішки викривлену гексагональну щільну упаковку іонів кисню. Кристалічну решітку сапфіра можна розглянути, як дві елементарні комірки: гексагональної рис. 1.3 та ромбоедричної рис. 1.4.

1.2 Области застосування

На теперішній час кристали сапфіру мають широкий спектр застосування. Застосування сапфіра в ювелірній промисловості [17, 18]. Сучасні технології вирощування лейкосапфіру дозволяють отримати кристали з яскравими кольорами та різними відтінками, що дозволяє використовувати їх як дешевий замітник дорогоцінного каміння.

Одне з найдавніших застосувань – це каміння в часових механізмах. Завдяки своїм фізичним властивостям, зносостійкості, кристали сапфіра використовуються в якості підшипників в часових механізмах. Головна вимога до підшипника із сапфіра – це однорідність та зносостійкість. Цій вимозі можуть відповідати тільки лейкосапфір, так як в природі дуже важко знайти кристали такої ж однорідності, як штучні. Неоднорідність кристалів сапфіра призводить до підвищеного зносу пари тертя, тому ресурс штучного сапфіра більш високий. Також, лейкосапфір використовується, як захисне скло у годинників. На теперішній час ця тенденція екстраполювалась на різні мобільні пристрої.

Зносостійкі деталі із сапфіра широко використовуються в техніці. На автоматизованих лініях по виготовленню різноманітних деталей, розміри яких контролюються спеціальними щупами, які повинні бути зносостійкими та витривалими. В залежності від форми щупа, його виготовляють із сапфіра різної геометричної форми: конуса, сфери чи напівсфери. Для контролю діаметра дротів, які виготовляються із золота, срібла, алюмінію використовуються фільтери, які виготовляються із

сапфіра. Сопла потужних піскоструйних машин, які виготовлені із сапфіра мають, строк експлуатації в десятки разів перевищуючий аналоги зі сталі.

Станки, які використовуються для електроерозійної обробки твердих сплавів мають у своїй основі сапфірові направляючі. Якщо постає необхідність у точінні міді, алюмінію, чи їх сплавів різцям виготовленим із сапфіра немає рівних. На відміну від твердосплавних аналогів, різці із сапфіра дозволяють забезпечити велику точність та чистоту обробки. Такі різці, але в зменшеному виконанні, широко використовуються в мікроприборобудівництві.

Завдяки своїй високій корозійній та ерозійній стійкості, сапфір використовується для виготовлення хімічного посуду: тиглі, мензурки, лодочки і т.п. (рис. 1.5).

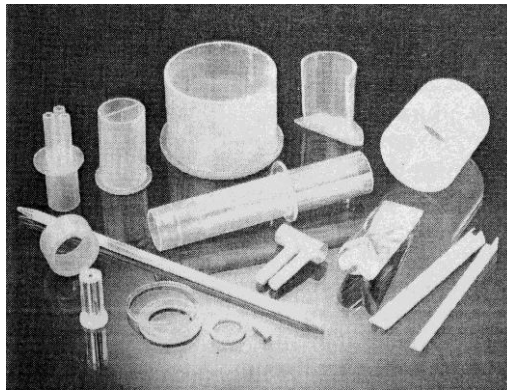


Рисунок 1.5 – Сапфіровий хімічний посуд.

Сапфірові волокна використовуються для виготовлення композиційних матеріалів. Основна їх функція – це зміцнення металічних та керамічних композитів.

Застосування сапфіра в оптиці.

Вікна виготовлені із сапфіра, які мають діаметр від декількох до сотень міліметрів використовується у пристроях, що працюють у космосі, під водою. Ці вироби працюють у широкому інтервалі тиску та температур.

Призми та лінзи виготовлені із сапфіра з успіхом замінюють аналоги зі скла в агресивних умовах. В лазерній техніці вироби із сапфіра використовуються в якості призм чи відбиваючих дзеркал.

Використання сапфіра у якості світловода застосовується в установках для контролю температури. Установки на основі сапфірових світловодів можуть експлуатуватися в різних розплавах сталі, в агресивних розплавах та витримувати температуру, при якій інші матеріали не зберігають оптичні якості.

Завдяки механічній міцності та оптичному пропусканню в діапазоні 3-5 мкм, сапфір у формі напівсфери використовується у воєнній промисловості, як головка самонаведення ракет у ІЧ – випромінюванні.

Рентгенівський інтерферометр типу Фабрі-Перо на початку використовував рентгенівські решітки, виготовлені із кристалів кремнію [19]. В подальшому постала необхідність в кристалах, які б мали стабільність широкому діапазоні температур та тиску, і в цьому випадку вибір пав на кристали сапфіра. Є надія, що створення такого класу інтерферометрів, стане початком нової генерації рентгенівських оптичних приладів, а саме рентгенівських годинників, фільтрів. А найголовніше, нового способу виміру атомних шкал, тобто, високопрецизійного стандарту довжини [20].

Сапфірові сцинтилятори використовуються для реєстрації α та γ -частинок, а також для реєстрації низько енергетичного рентгенівського випромінювання [21].

Люмінофорні екрани із легованого сапфіра розроблені для прискорювачів та використовуються для реєстрації параметрів інтенсивних пучків цифровою телевізійною технікою [22]. Люмінофорні екрани із легованого сапфіра забезпечують більший світловихід, ніж кераміка та ZnS.

Імплантати із сапфіра не вступають в реакцію з органічними кислотами та тканинами тіла. За своєю інертністю сапфір перевершує всі

відомі конструкційні матеріали, із яких виготовляються імплантати. Кристали сапфіра – діелектрики, тому у вологому середовищі організму між ними не утворюється електрохімічний потенціал, вони не утворюють між іншими матеріалами гальванічної пари. На рисунку 1.6 зображені імплантати, які використовуються в ортопедії, травматології, риносептопластиці, пластиці хребта та суглобів, стоматології

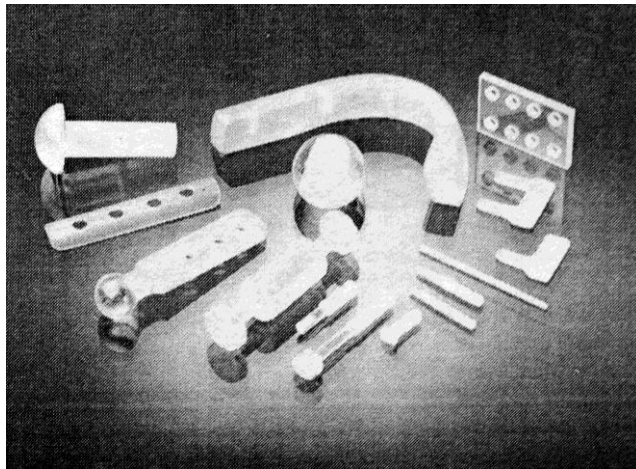
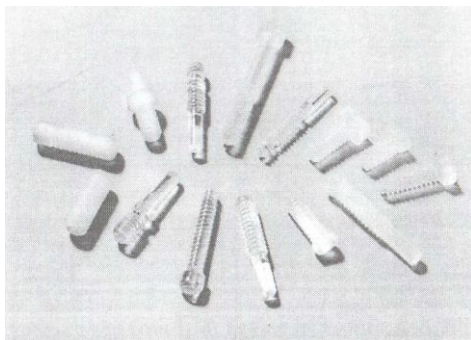
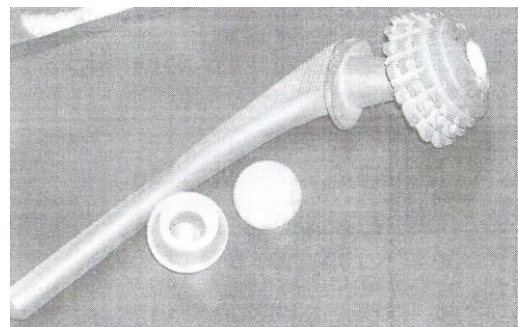


Рисунок 1.6 – сапфірові імплантати.



а)



б)

Рисунок 1.7 – Сапфірові імплантати: а) різьбові імплантати для стоматології; б) тазостегновий суглоб з сапфіровими головами.

Скальпелі із сапфіра мають високу гостроту ріжучої кромки, менш травматичні, ніж металічні аналоги, потребують меншого тиску для

здійснення різки, застосовуються в загальній хірургії та мікрохірургії. Хірургічний інструмент із сапфіра можна стерилізувати різними способами, ріжуча кромка зберігає гостроту набагато довше, ніж металічні аналоги. Зовнішній вигляд скальпелів із сапфіра зображено на рисунку

Прозорість та гострота сапфіра дозволила вченим поєднати ці характеристики та створити унікальний хірургічний інструмент, який виконує функції скальпеля та світловода. Це дозволило вводити промінь одномодового лазера через гнучкий світловод безпосередньо в зону різки. Дана можливість дозволяє краще відображувати ріжучу кромку скальпеля, визначати місце розташування капелярів та нервових закінчень – виникає ефект внутрішньої підсвітки. Крім того, використання лазера викликає терапевтичний ефект.

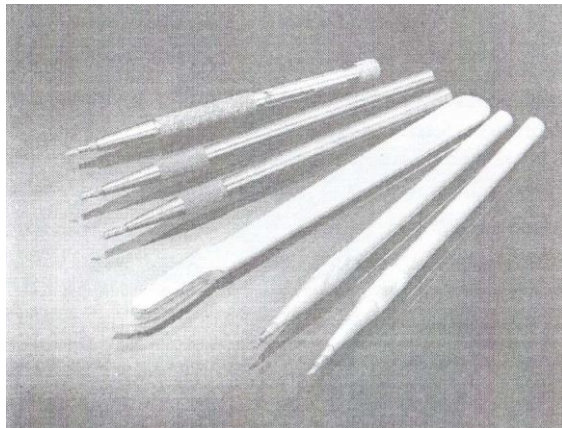


Рисунок 1.8 – Сапфірові скальпелі.

З розвитком мікроелектроніки кристали сапфіра почали активно застосовуватися в якості підкладок для епітаксії напівпровідникових (Si, GaN, AlGaN та ін.) плівок та виготовлення інтегральних мікросхем. Перевага підкладок із сапфіра полягає в їх інертності, можливості працювати при високих температурах та значних механічних навантаженнях. На рисунку 1.9 зображені підкладки з лейкосапфіру.

C-площина використовується для нанесення з'єднань типу CdS, CdSe, GaN, SiC, InAlGaN, а також для епітаксії оксидів ZnO і металів Fe₍₁₁₀₎;

A- площина використовується для виготовлення гнучких мікросхем, приладів з високотемпературною надпровідністю на сполуках Co, Fe₍₁₁₀₎, W₍₁₁₀₎, Au₍₁₁₁₎. R-площина використовується для гетероепітаксiального нанесення MgO, α-ZnO, Si.

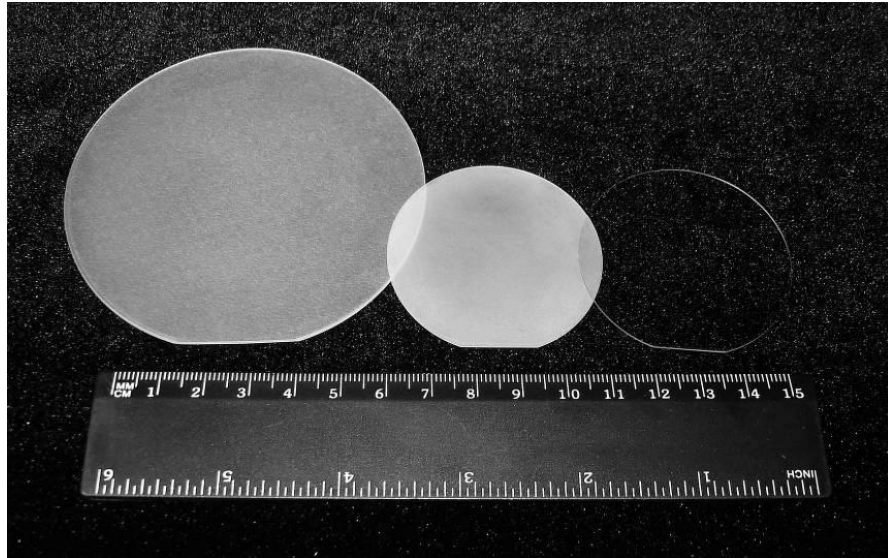


Рисунок 1.9 – Підкладки з сапфіра для епітаксії електролюмісцентних структур, кристалографічна орієнтація поверхні (0001)

При виготовленні КНС-структур (кремній на сапфірі) використовують площину типу R, на яку безпосередньо або через буферний шар наносять кремній n-типу.

Наразі набирають актуальність енергозберігаючі освітлювальні технології, в яких використовуються світлодіоди з різною яскравістю та кольором світіння.

1.2.1 Вимоги до підкладки з лейкосапфіру

В розділі у вигляді таблиці приведені вимоги до підкладок з лейкосапфіру, які використовуються у наступних галузях: світлодіодна техніка, структури КНС (кремній на сапфірі), комплектуючі приладів опто-та мікроелектроніки, комплектуючі радіотехніки.

Таблиця 1.1 – Технологічні вимоги до підкладок з лейкосапфіра, кристалографічною орієнтацією поверхні (0001) та $(10\bar{1}2)$.

Показники	Норма
Розміри підкладки, мм	
діаметр D, мм	50,80
товщина H, мм	0,30-0,50
Точність виготовлення	
по діаметру, мм	0,05
по товщині, мм	0,02
Кристалографічна орієнтація (0001)	
кут відхилення від опт. осі, кут.хв.	≤ 6
орієнтація базового зрізу, кут.хв.	≤ 18
Кристалографічна орієнтація $(10\bar{1}2)$	
кут відхилення від опт. осі, кут.хв.	≤ 30
орієнтація базового зрізу	Під кутом 45° до проекції осі $C \pm 1^\circ$
Шорсткість поверхні R_a	
робочої сторони, нм	$\leq 0,3$
неробочої сторони, мкм	$\leq 0,4$
Клас чистоти робочих поверхонь за стандартом USA MIL-0-13830	20/10
Площинність, мкм	≤ 5

Блоки, двійники, малокутові границі, які помітні у поляризаційному світлі	Не допускаються
Тріщини, бульбашки, скупчення бульбашок та інші сторонні включення*	Не допускаються
Відколи на циліндричній поверхні	Не допускаються

* – сторонні включення у підкладці прирівнюються до бульбашок. Скупчення бульбашок – ділянка, в якій знаходиться не менше 5 бульбашок, розташованих одна від одної на відстані 0,1 мм. [23].

1.3 Методи вирощування сапфіра із розплаву

Методи вирощування сапфіра із розплаву дозволяють отримати кристали великих розмірів та при великих швидкостях росту. Ці методи використовують, в основному для отримання кристалів із одно- чи дво-компонентних систем.

Хотілося б зауважити, що кристалізація із розплаву є досить складний процес на який впливають безліч факторів. Фазовий перехід рідина → тверде тіло супроводжується структурними змінами, які можуть змінювати в'язкість, густину чи навіть електропровідність розплаву. Різна розчинність домішок, які знаходяться в розплаві та кристалі призводить до перерозподілу елементів матриці і домішок між розплавом і кристалом. Незважаючи на всю складність процесів, які відбуваються під час вирощування кристалів, вони є досліджені, існують фізичні моделі та безліч інженерних рішень, які дозволяють отримувати кристали високої якості.

Методи вирощування із розплаву розділяються на дві групи:

- методи вирощування із великого об'єму розплаву: методи горизонтально-спрямованої кристалізації (ГСК), Кіропулоса, Чохральського, Стокбаргера-Бріджмена;

- методи вирощування із малого об'єму розплаву: методи Вернейля і зонної плавки.

В залежності від того де, відбувається процес кристалізації в тиглі чи без нього, методи вирощування можна розділити на: безтигельні: метод Вернейля, метод зонної плавки. Тигельні: методи Кіропулоса, Чохральського, НЕМ, горизонтально-спрямованої кристалізації, Бріджмена- Стокбаргера, зонної плавки, Степанова.

1.3.1 Метод Вернейля

Метод Вернейля – перший метод масового промислового вирощування лейкосапфіра [16, 24]. Ім'я методу дав вчений Огюст Вернейль, француз за національністю. Він розробив технологію та апаратуру, яка дозволила вирощувати лейкосапфір масою до 30 карат. На той час це було видатним досягненням та показало перспективність даної галузі [25, 26].

Метод Вернейля ґрунтується на вирощуванні кристала в шахтній печі із дрібнодисперсного порошку, який подається в полум'я горючого газу на керамічний кристалоутримувач. Кристалоутримувач знаходиться в нижній частині печі (рис. 1.10).

Частинки шихти, які пролітають через полум'я, частково плавляться і попадають на торець кристалоутримувача. Утворюється конус, вершина якого потім підплавляється та розрощується до потрібного діаметра. У випадку, коли на кристалоутримувач помістити затравочний кристал, процес розрощування значно прискориться.

Кристали вирощені методом Вернейля, мають форму буль або стрижнів. На якість вирощеного кристала впливає якість затравки. Для отримання структурно-досконалих кристалів необхідно використовувати бездефектні та зорієнтовані згідно кристалографічним площинам затравки.

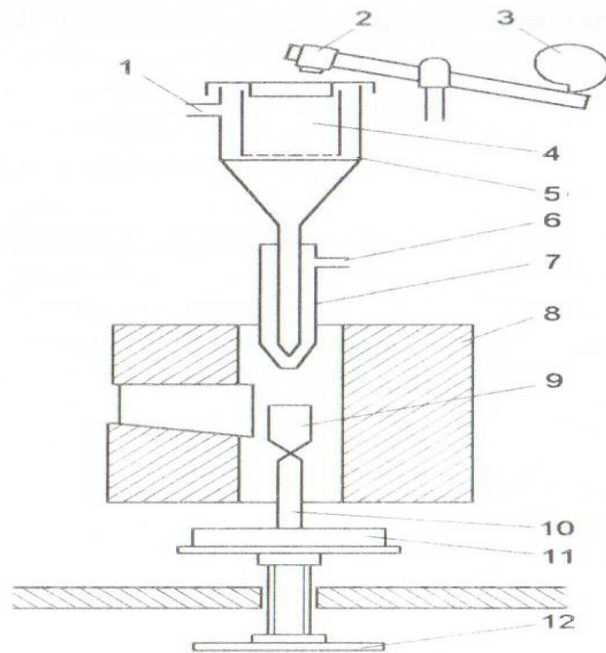


Рисунок 1.10 – Схема апарата Вернейля: 1 – подача кисню; 2 – молоточок; 3 – кулачковий вал; 4 – посуд з ситовидним дном; 5 – бункер; 6 – подача водню; 7 - двусопловий пальник; 8 – муфель; 9 - зростаючий кристал; 10 – вогнетривкий кристалоутримувач; 11 – стіл з вогнетривким покриттям; 12 – механізм для установки кристала по висоті.

Переваги метода Вернейля: відсутність контейнера, наявність якого викликає певні проблеми; однорідність розподілу легованих домішок по довжині кристала; можливість введення в кристал великої кількості легуючих домішок і можливість вирощувати кристал, частини якого мають різний уміст домішок; кристалізація у відкритому муфелі, що дає можливість регулювати окислювально-відновний потенціал атмосфери кристалізації; низька собівартість вирощених кристалів, технічна та технологічна простота метода.



Рисунок 1.11 – Лейкосапфір, вирощений методом Вернейля.

Одним із основних недоліків методу є високі температурні градієнти в зоні кристалізації (30-100 град/мм), що призводить до утворенню в кристалах залишкових напружень, величина яких становить 10-15 кГ/мм². Це основна причина утворення структурних неоднорідностей в кристалах.

1.3.2 Метод зонної плавки

Метод зонної плавки вперше був застосований Пфанном в 1952 році [27], як спосіб очистки матеріалів. Дослідник звернув увагу на той факт, що при процесі очистки утворюються монокристали, цей факт і став початком застосування метода для вирощування кристалів. Роль зони розплаву зводиться до утворення градієнта температур на фронті кристалізації (ФК). Перевагою метода є можливість одночасно з вирощуванням регулювати вміст домішок.

Схематичний вигляд установки для вирощування методом зонної плавки зображено на рисунку 1.12. Метод зонної плавки можна застосовувати не тільки для вирощування кристалів лейкосапфіра, а також для вирощування кристалів ітрій-алюмінієвого граната, вольфрама, молібдена та ін. [28,29]

1.3.3 Метод Кіропулоса

Метод був розроблений Кіропулосом [30] в 1926-1930 роках. Суть метода пролягає в тому, що кристали вирощуються шляхом повільного зниження температури розплаву та зміною тепловідводу від кристала за допомогою охолоджуючого штока. На початку росту розплав розігрівують приблизно на 150°C температури плавлення. Потім поступово вводять охолоджувальну металічну трубку, так званий холодильник.

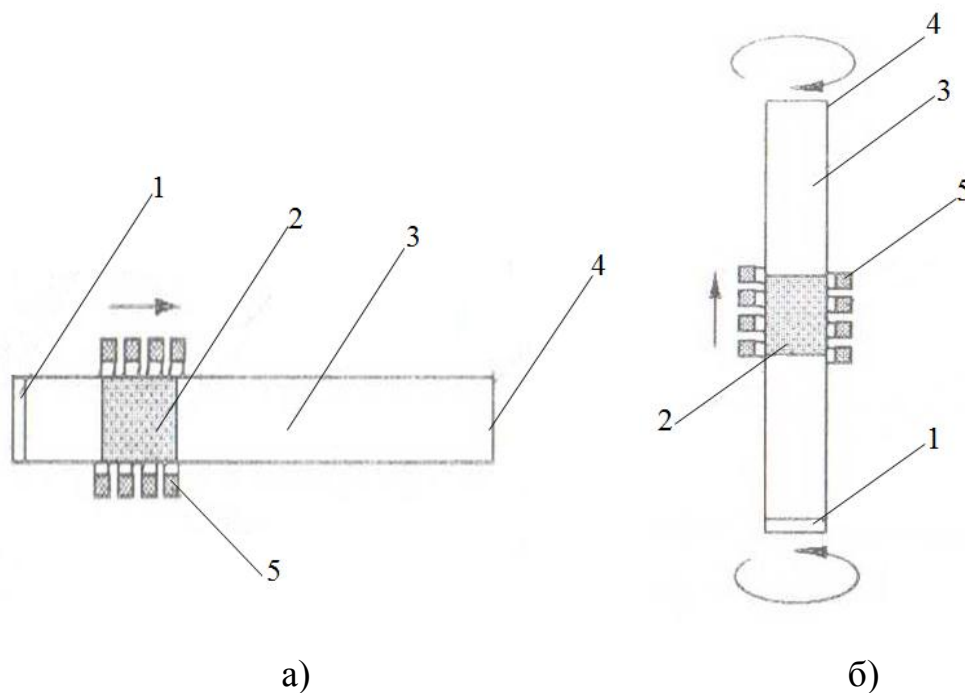
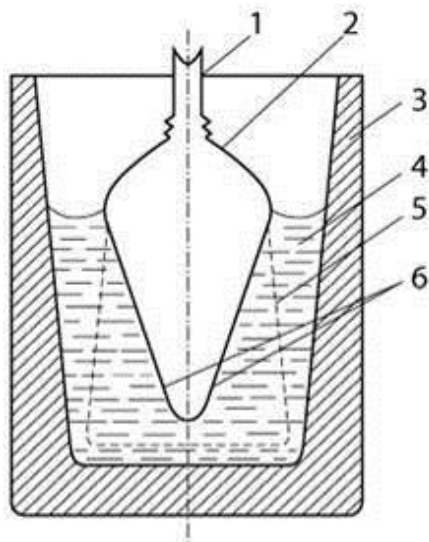


Рисунок 1.12 – Конфігурації, які використовуються при методі зонної плавки: а) горизонтальна; б) вертикальна. 1 – затравка; 2 – розплав; 3 – кристал; 4 – човник; 5 – нагрівач.

В подальшому при повільному охолодженні розплаву, холодильник продувається повітрям. Як наслідок вище описаних процесів, на кінці холодильника починається процес кристалізації з утворенням полусфероліта. Сфероліт піднімають із розплаву настільки, щоб частина, яка залишилася у розплаві приблизно співпадала з діаметром холодильника. В подальшому виникають сприятливі умови для росту

монокристала. Для цього методу є характерним малий температурний градієнт, який не перевищує 7-10 рад/см. Схема установки для вирощування монокристалів методом Кіропулоса та вирощений кристал зображені на рисунку 1.13.

Метод досить простий, не потребує складних технологічних переміщень. Перевагою метода є можливість вирощування крупних кристалів (80 кг та більше) з великим співвідношенням діаметра до висоти, характеризується не високою густиною дислокацій. Основний недолік – низький вихід готових виробів (<30 %), що пов'язано з неможливістю вирощувати кристали в напрямку, перпендикулярному базисній площині.



а)



б)

Рисунок 1.13 - Метод Кіропулоса: а) схема установки для вирощування монокристалів: 1 – затравка; 2 – кристал, що росте; 3 – тигель; 4 – розплав; 5 – межа кристалу; 6 – фронт кристалізації; б) вирощений кристал [31, 32].

Для кристалів, вага яких перевищує 80 кг. існує проблема утворення газових включень та розтріскування.

1.3.4 Метод теплообміну

Метод теплообміну (heat-exchanger method - НЕМ) [33] – являє собою видозмінений метод Кіропулоса. Вперше цим методом лейкосапфір був вирощений в 1967 році, це зробили розробники методу Шмід і Вічнівський [34]. Особливістю метода є відсутність технологічних переміщень. Рушійною силою процесу кристалізації слугує зміна теплового поля, а саме, прецизійно сформовані температурні градієнти які регулюються нагрівачем і теплообмінниками. Тепло відводиться газами з великою теплоємністю або рідинами. Керування градієнтами в твердій та рідкій фазах здійснюється за рахунок зміни температури печі та варіюванням охолоджувального потоку, який проходить через теплообмінник [35]. Схема вирощування кристалів методом НЕМ зображено на рисунку 1.13. Методом теплообміну вирощують сапфір діаметром до 340 мм та масою до 65 кг [36]. Рекордний кристал, який вдалося виростити цим методом мав масу 84 кг і діаметр 380 мм [38].

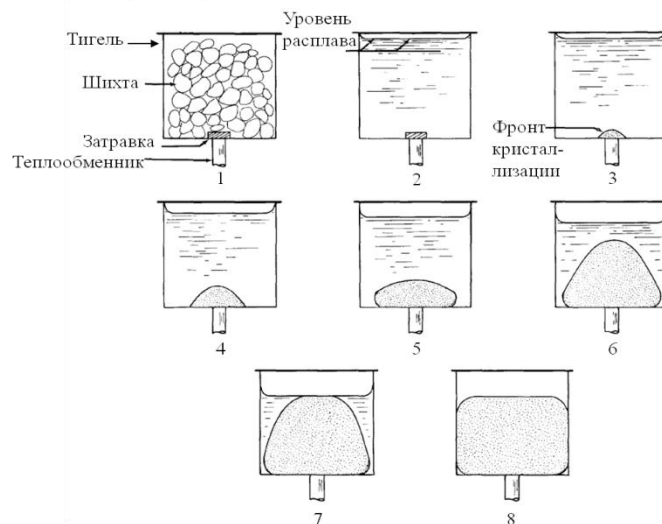


Рисунок 1.14 - Ріст кристала методом НЕМ; 1 - тигель, шихта і затравка перед початком плавлення; 2 - початок процесу; 3 - затравка частково підплавляється для кращого зародкоутворення; 4 - початок росту кристалу; 5 - кристал покриває дно тигля; 6 - межа розділу фаз приймає еліпсоїдну форму; 7 - зростаючий кристал досягає поверхні розплаву; 8 - зростання завершено [32, 37].

Недоліком метода є складність автоматизації процесу вирощування і утворення підвищеної концентрації газових кульок, що може стати причиною утворення блочної структури. До недоліків метода можна віднести складність отримання із вирощених кристалів виробів із кристалографічною орієнтацією поверхні (0001), яка на сьогодні має великий попит в оптиці та оптоелектроніці.

Перевагою метода є можливість вирощування кристалі великого діаметра (≥ 300 мм), можливість уникнути проблем пов'язаних з вібрацією та переміщенням. Низькі температурні градієнти, і як наслідок, низька щільність дислокацій.

На рисунку 1.15 зображена принципова схема печі для вирощування кристалів методом НЕМ, та вигляд вирощеного кристала.

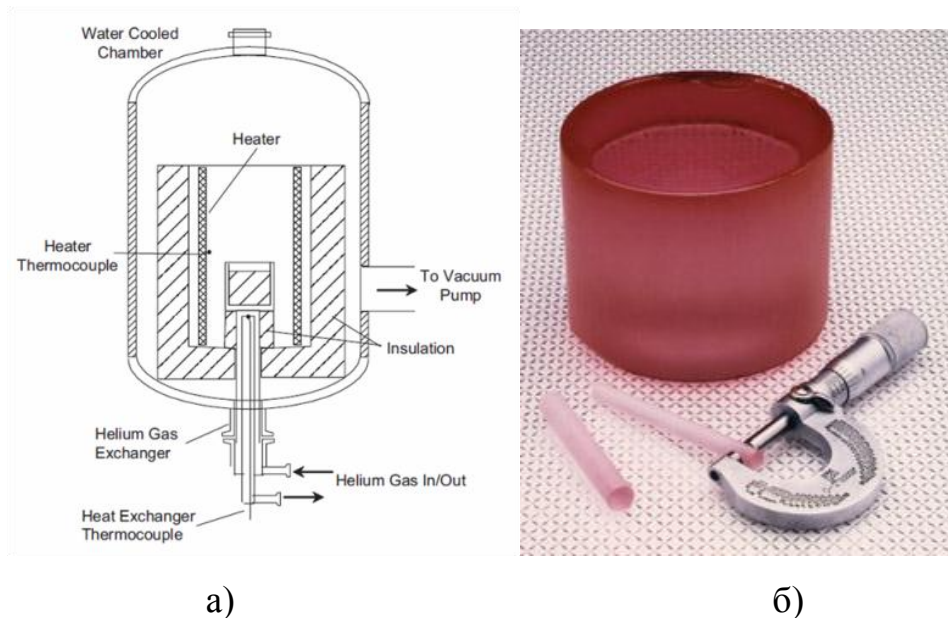


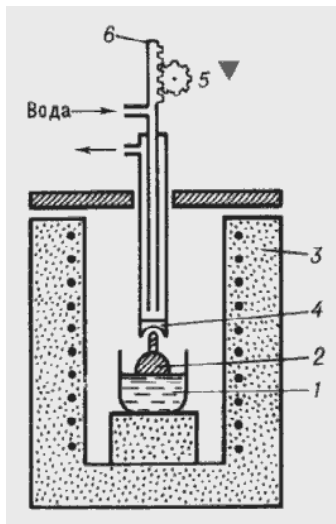
Рисунок 1.15 - Метод НЕМ – принципова схема печі (а), елементи кристала $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ (б) [32, 39].

1.3.5 Метод Чохральського

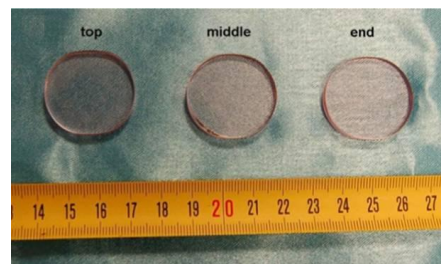
Метод Чохральського був розроблений в далекому 1916 році. Принцип вирощування кристалів цим методом полягає в тому, що кристал вирощують на затравку, шляхом поступового витягування останнього із розплаву. Температура розплаву може бути постійною або змінюватися (рис. 1.16).

Сучасна установка для вирощування кристалів методом Чохральського в своїй комплектації має тигель із вольфрама, молібдена, або у виняткових випадках, із іридію. Термоізоляцію виготовляють із вольфрама, молібдена, графіту чи оксиду цирконію, яка повинна бути стійкою до різного роду атмосфери.

Це може бути інертний газ або вакуум. Установка має механічну стійкість до різного роду навантажень: це може бути переміщення витягування, обертання. Для нагріву застосовують резистивний чи індукційний методи.



а)



б)

Рисунок 1.16 - а) схема установки для вирощування монокристалів по методу Чохральського: 1 – тигель з розплавом, 2 – кристал, 3 – піч, 4 – холодильник, 5, 6 – механізм витягування; б) вирощений кристал і вироби [32, 40].

Одним із основних чинників, які впливають на якість кристалів – це фронт кристалізації (ФК). У випадку коли ФК має пласку форму, утворюються найменші радіальні температурні градієнти. Такий ФК утворюється, коли тепловий потік направлений знизу до вирощуваного кристала, а радіальний тепловий потік має незначну величину [41]. В такому випадку вирощені кристали будуть мати малу кількість дефектів.

Недоліком метода є наявність тигля, а точніше, матеріалу з якого він виготовлений. Саме матеріал тигля і впливає на якість отриманих кристалів.

Труднощі вирощування лейкосапфіра з кристалографічною орієнтацією поверхні (0001) такі, що при вирощуванні можуть утворюватись відносно високі температурні градієнти, що впливає на якість кристалів, а саме, утворення високої щільності дислокацій.

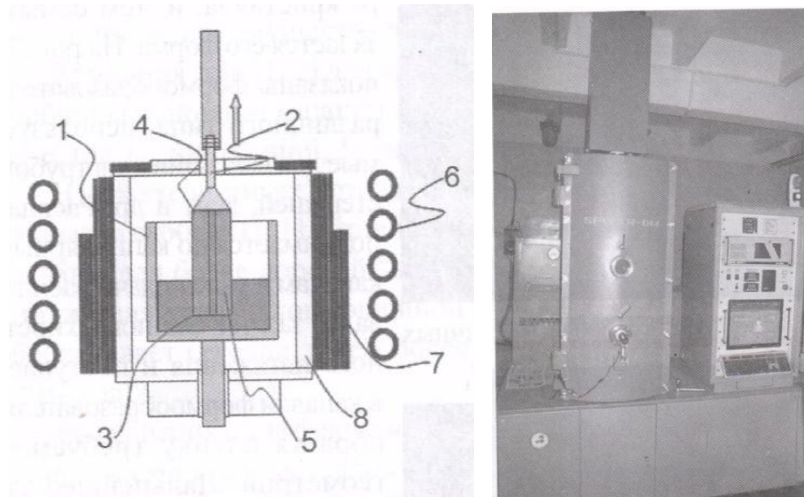
Переваги методу: можливість повної автоматизації процесу росту та можливість забезпечити постійність ФК, що позитивно впливає на якість вирощених кристалів.

Методом Чохральського можна вирощувати лейкосапфір діаметром ~150 мм і довжиною до 400 мм.

1.3.6 Метод Степанова

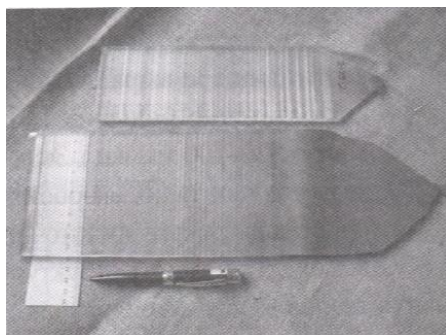
Проблема отримання кристалів із розплаву, які б по своїй формі та розмірам були б близькими до кінцевого виробу, турбувала науковців ще з середини минулого століття. А.В. Степанов в 1938 році розробив методику отримання профільованих виробів із металів і напівпровідників, яка ґрунтувалася на використанні сили тяжіння, електромагнітної взаємодії, гідродинамічних явищ, тобто, фізичних величин, які формують меніск розплаву при витягуванні кристала. Принципи метода були сформовані його автором наступним чином: форма чи елемент форми, яку потрібно отримати, створюються спочатку в рідкому стані, фізичні сили, ефекти та взаємодії, що дозволяє рідині зберігати форму. Наступним кроком є

перетворення рідини в твердий стан, за рахунок кристалізації. Схема кристалізаційного вузла для вирощування кристалів методом Степанова зображено на рисунку 1.17.

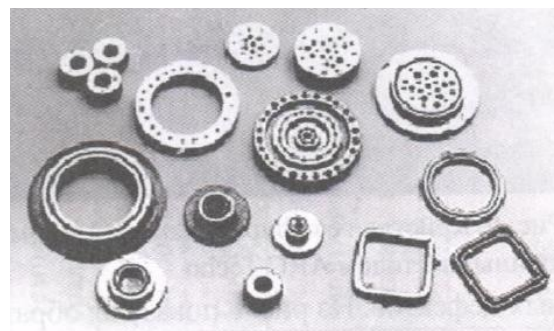


а)

б)



в)



г)

Рисунок 1.17 – а) Кристалізаційний вузол для вирощування кристалів методом Степанова: 1 – тигель (W); 2 – затравка; 3 – розплав; 4 – формоутворювач; 5 – вузол подачі розплава до формоутворювача; 6 – нагрівач; 7 – термоізоляція; концентратор тепла; б) зовнішній вигляд установки; в) сапфірова стрічка; г) формоутворювачі для вирощування кристалів у формі трубок, стрижнів, стрічок.

Специфікою метода є швидкість відводу тепла від зони кристалізації, яка забезпечується великим співвідношенням площі випромінюючої поверхні до об'єму кристала.

Основну роль в методі відіграє формоутворювач, який задає форму плівки розплаву. Розплав, за рахунок сил поверхневого натягу, по капілярним каналам піднімається у вузол подачі розплаву, потім поступає у канавки формо утворювача. Як наслідок, утворюється плівка потрібної геометрії, в подальшому затравлення та ріст кристала відбувається на поверхні плівки, яка постійно підпитується .

Недоліком метода є висока густина структурних дефектів, що пов'язано с достатньо високими швидкостями вирощування (20-100 мм/год).

Головною відмінністю метода Степанова [42] від метода Чохральського – формоутворюючий пристрій на поверхні розплаву.

1.3.7 Метод горизонтально спрямованої кристалізації (ГСК)

Існує безліч модифікацій методів спрямованої кристалізації: метод Бріджмена-Стокбаргера [43,44], інколи цей метод називають методом Таммана [45] або Обреїмова і Шубнікова [46]. В методі Бріджмена-Стокбаргера вертикально переміщується тигель чи температурний градієнт. В методі Чалмерса тигель та температурний градієнт переміщуються в горизонтальному напрямку.

Для вирощування лейкосапфіру великого розміру значного розвитку набув метод ГСК. Цей метод бере свій початок з 1970-х років, минулого століття. Методика вирощування кристалів була розроблена Х.С. Багдасаровим [47]. Кристал вирощується в тиглі, так званому «човнику», який виготовлений з тонкостінного молібдену та заповнюється сировиною.

Вирощування кристалів цим методом відбувається зі швидкістю 4-12 мм/год., переміщенням тигля через зону нагріву, яка утворюється за рахунок вольфрамового нагрівача (рис. 1.18).

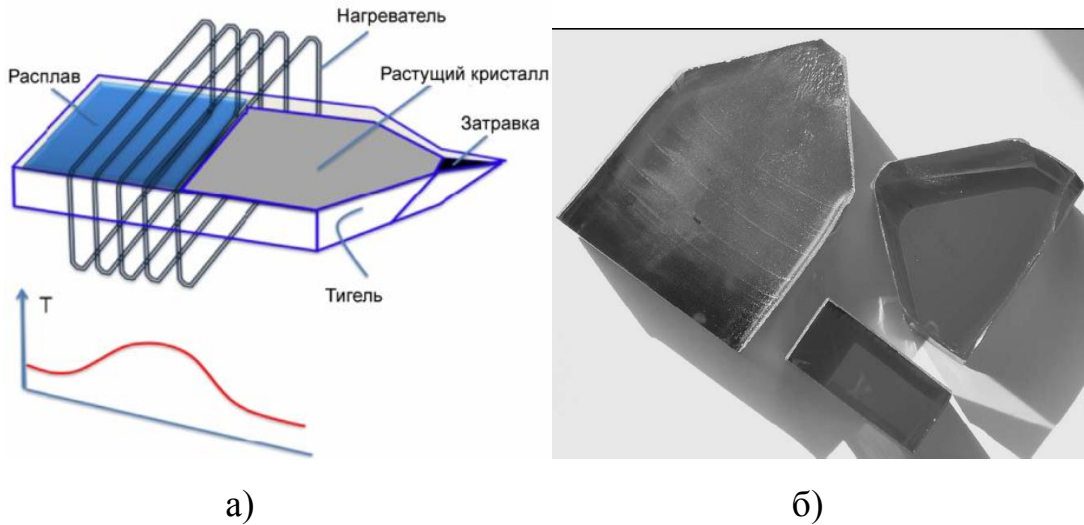


Рисунок 1.18 – Схема методу ГСК (а) та лейкосапфір, вирощений методом ГСК (б) [32, 48].

Для отримання кристала з необхідною кристалографічною орієнтацією, вирощування починається з орієнтованої затравки, яка знаходиться в передній частині тигля.

Кристали, вирощені методом ГСК мають форму пластин. Форма та розміри вирощених кристалів мають важливе значення, так як, дозволяють отримати кінцеву продукцію великих розмірів.

Перевагою метода є відтиснення домішок фронтом кристалізації, які в подальшому випаровуються. Можливість візуального контролю за процесом затравлення та при необхідності, можливістю вносити корективи в процесі росту кристала. Для метода характерним є відносно не високі температурні градієнти. Завдяки товщині стінок тигля, яка складає 0,5 мм, при охолодженні та взаємодії стінок тигля з кристалом не призводить до утворення значних напружень в кристалі. Метод дозволяє вирощувати лейкосапфір великих розмірів і з різноманітною кристалографічною орієнтацією.

Висновок до розділу 1

Таким чином, метод ГСК є одним із найбільш перспективних методів вирощування лейкосапфіру для отримання пластин великих розмірів для використання в мікроелектроніці в якості підкладок. В той же час, актуальним залишається питання отримання кристалів відповідної якості та собівартості для цього застосування.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ВИКОРИСТАНІ В РОБОТІ

2.1 Вирощування лейкосапфіра з розміром прямокутної частини 300x230x30 см³ методом ГСК

Для вирощування лейкосапфіра з розміром прямокутної частини 300x230x30 см³ був використаний метод ГСК [49, 50]. Для теплового вузла були використані вуглеграфітові теплоізоляційні матеріали, які мають, крім високих теплоізоляційних властивостей, високу міцність при температурі експлуатації. Вирощування проводилося в відновлювальному середовищі з тиском CO 0,2-0,3 торр. Таке середовище не призводить до окислення вольфраму та молібдену (матеріалів нагрівача і тигля) та дозволяє значно знизити їх масоперенос і втрати в процесі кристалізації. Це суттєво підвищує термін використання теплового вузла [49].

Дослідження швидкості випаровування твердої фази Al₂O₃ показали, що вже при температурах близько 1750 К величина швидкості випаровування при тиску CO + CO₂ близько 0,3 торр може перевищувати швидкість випаровування розплавленого Al₂O₃ в вакуумі.

Низьке випаровування Al₂O₃ в середовищі CO низького тиску дозволяє обґрунтовувати перспективність використання такого середовища для високорентабельного вирощування кристалів сапфіра. Таким чином, присутність в середовищі навіть малих концентрацій CO призводить до зниження парціального тиску кисню (відновний потенціал середовища при цьому стає більш високим), а ефективність відведення продуктів реакцій підвищує присутність в зоні розплаву графіту, який сприяє при високих температурах ефективної регенерації CO і H₂. [51]

Дослідження швидкості випаровування твердої фази Al₂O₃ показали, що вже при температурах близько 1750 К величина швидкості

випаровування при тиску $\text{CO} + \text{CO}_2$ близько 0,3 торр може перевищувати швидкість випаровування розплавленого Al_2O_3 в вакуумі.

Високу ефективність захисного середовища на основі CO , підтвердили і результати хімічного аналізу вирощених монокристалів Al_2O_3 (таблиця 2.1).

З таблиці видно, що монокристали, отримані в середовищі CO , мають найбільш низьку концентрацію вольфраму - матеріалу, з якого виготовлений нагрівач і найближчі до розплаву теплові екрани. Отже, масоперенос конструкційних матеріалів в цих умовах практично пригнічений. Більш того, як показали дослідження, в цих умовах, можуть бути отримані кристали, прозорість яких не поступається прозорості вакуумних кристалів і значно перевершує прозорість кристалів, вирощених, наприклад, в Ar при атмосферному тиску. Вирощування сапфіра в газовому середовищі CO при тисках 0,2-0,3 торр з використанням вуглеграфітових матеріалів і вольфрамових нагрівачів забезпечує отримання великогабаритних кристалів високої оптичної якості з високою стійкістю до УФ опромінення. Підвищена концентрація аніонних вакансій в цих кристалах не робить помітного впливу на їх структуру і оптичну прозорість. Відсоток виходу оптичних кристалів за даною технологією досягає 70% [51.]

Таблиця 2.1 - Концентрація (мас. %) W в кристалах сапфіра, вирощених в різних газових середовищах [51].

Умови вирощування	Концентрація W в кристалах, мас. %
Вакуум $7,5 \cdot 10^{-3} - 2,25 \cdot 10^{-2}$ торр	$6 - 8 \cdot 10^{-3}$
Середовище Ar , 0,3 торр	$3 - 5 \cdot 10^{-3}$
Середовище N_2 , 0,3 торр	$3 - 5 \cdot 10^{-3}$
Середовище $\text{CO} + \text{CO}_2$, 0,3 торр	$1 - 3 \cdot 10^{-4}$



Рисунок 2.1 - Загальний вид вирощеного кристала.

2.2 Трьохкристальний рентгенівський дифрактометр для дослідження монокристалічних матеріалів

Трьохкристальний рентгенівський дифрактометр (ТРД) реалізує можливості, які відмічені в [52, 53] та дозволяє досліджувати монокристали широкого класу. ТРД було створено на основі стандартного рентгенівського апарата ДРОН-2. ТРД дозволяє реалізувати практично всі відомі схеми установки монохроматорів та зразка для дослідження, проводити зйомки в геометріях Бреґґа, Лауе і також по змішаній схемі. Схема ТРД зображена на рисунку 2.2.

Гоніометри ГУР-5 встановлено на несучій плеті, яка розташована на джерелі живлення ВІП 2-50-60. Рентгенівська трубка в захисному кожусі змонтована на кронштейні одного з гоніометрів. На тому ж кронштейні розташовано блок кріплення монохроматора №1. Для прецезійної реєстрації кривих віддзеркалення встановлено додатковий редуктор, який дозволяє обертати кристал-аналізатор та детектор реєстрації рентгенівського випромінювання зі швидкостями, які в 50 разів менші, ніж дозволено технічними можливостями.

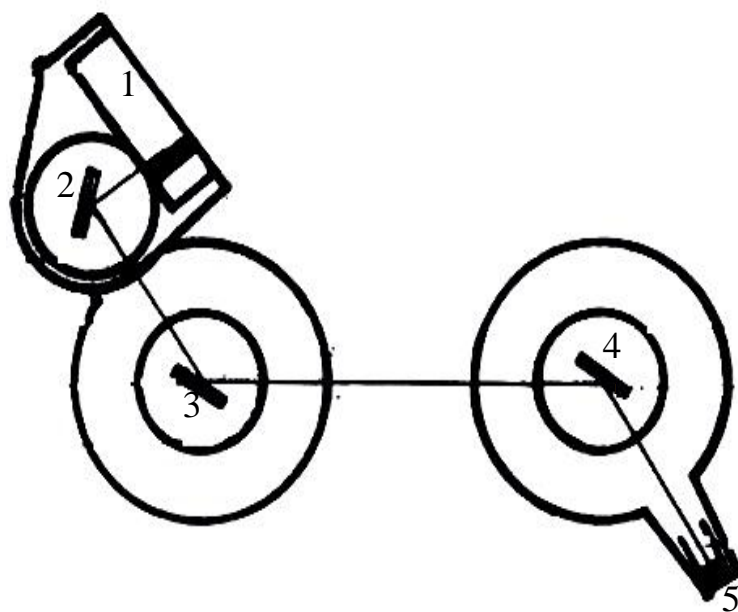


Рисунок 2.2 - Схема трьохкристального рентгенівського дифрактометра (ТРД). 1 - рентгенівська трубка; 2 - монохроматор №1; 3 - монохроматор №2; 4 - досліджуваний зразок; 5 – детектор.

Деякі технічні рішення дозволили розширити кутовий інтервал реєстрації дифракційного випромінювання до $\pm 172^\circ$ за шкалою детектора. Роздільна здатність прибору для кристалів, які мають досконалу структуру може становити $1''$.

В якості перших двох монохроматорів використовувалися кристали германію (щільністю дислокацій $\rho \leq 10^2 \text{ см}^{-2}$) відзеркаленням (333), для якого кут Брегга $\theta = 45^\circ$, по схемі розташування (n, n). Для цих кутів відзеркалення ($\theta \approx 45^\circ$) монохроматичний рентгенівський пучок, що падає на досліджуваний кристал за схемою (n, n, -m) практично повністю поляризований (частка паралельної складової поляризації $< 0.5\%$). Відзеркалення від двох монохроматорів в положенні (n, n) створює монохроматичний пучок $\text{Cu K}\alpha_1$ з кутовою розходимістю в площині падіння на досліджуваний зразок в межах $0.1-0.05''$. Криві дифракційного відбиття (КДВ) від досліджуваного кристала при такій монохроматизації

практично не вимагають виправлення на інструментальне розширення у всій області кутів відзеркалення. Тому, можливо безпосереднє зіставлення експериментальних КДВ з розрахованими в динамічному і кінематичному наближенні розсіювання рентгенівського випромінювання [54]. Параметри відхилення експериментальної КДВ від розрахункових значень, пов'язані повністю зі структурними порушеннями в досліджуваному кристалі. Площа опроміненої поверхні на досліджуваних зразках складає $\sim 0,4 \text{ мм}^2$, $\sim 0,6 \text{ мм}^2$ при горизонтальних щілинах 2 мм і 4 мм, а значення інтенсивності $I_0 \approx 2200$ імп/сек та $I_0 \approx 4300$ імп/сек відповідно. Ширина падаючого монохроматичного пучка ~ 50 мкм. При цьому коливання інтенсивності I_0 становить $\sim 0.5\%$, а визначення інтегральної інтенсивності E_{int} , півширини β , КДВ можна довести до похибки $\pm 1\%$. Для усунення похибок, пов'язаних з поворотом зразка з малою кутовою швидкістю ω , запис КДВ проводився від менших кутів θ до більших, і в зворотному напрямку. Результати вимірювань потім усереднювалися. Гоніометрична головка дозволяла змінювати положення зразків в екваторіальній площині гоніометра по відношенню до падаючого пучка. Переміщаючи досліджуваний зразок щодо падаючого рентгенівського пучка з кроком сканування $L = 0,1875\text{-}15$ мм можна отримати характеристики: КДВ, $\beta(L)$, $R(L)$. R - інтегральна потужність відбиття рентгенівських променів, визначається за формулою:

$$R = \frac{E \cdot \omega}{I_0} \quad (2.1)$$

де E – енергія відзенкалена кристалом; ω - кутова швидкість повороту зразка; I_0 – інтенсивність падаючого рентгенівського пучка.

Перераховані вище параметри з високою надійністю характеризують ступінь досконалості структури досліджуваних монокристалів.

2.3 Вивчення дислокаційної структури методом хімічного травлення

Для дослідження дислокаційної структури застосовували мікроскоп Zeiss Axioskop 40 A POL, який було з'єднано з комп'ютером. Дислокації виявляли методом хімічного травлення. Поверхня кристалів без додаткового шліфування та полірування була протравлена в ортофосфорній кислоті при 325° С протягом 15 хв. Виявлені фігури травлення підраховували на ділянках площею $\sim 0,50 \text{ мм}^2$ на різних відстанях. За отриманими даними оцінювали розподіл щільності дислокацій ρ . [16]

2.4 Атомно-силова мікроскопія

Морфологію поверхні зразків вивчали методом скануючої атомно-силової мікроскопії (АСМ). Дослідження проводили за допомогою атомно-силового мікроскопа Solver-Pro фірми NT-MDT.

Метод АСМ ґрунтується на реєстрації сил взаємодії (міжатомна відштовхування, ван-дер-ваальсові сили, кулонівської взаємодії та ін.) Атомів зонда і поверхні досліджуваного об'єкта. Тому АСМ дозволяє досліджувати морфологію як проводять, так і непровідних зразків. Зонд являє собою гостру голку довжиною 1-2 мкм і діаметром не більше 10 нм, яка встановлюється на тонкій балці (кантильверамі). Під дією сили взаємодії, в залежності від відстані між зондом і поверхнею відбувається відхилення зонда від положення рівноваги, яке і фіксується оптичною системою (лазер-фотодіод) [55, 23].

На початку взаємодії вістря зонда і поверхню розділені великою відстанню, тому вони слабо притягуються один до одного. По мірі зближення вони все сильніше притягуються, сила тяжіння зростає до тих пір, поки атоми зонда і поверхні не зблизяться настільки, що їх електронні оболонки почнуть відштовхуватися під дією електростатичних сил. Сумарна сила звертається в нуль на відстані порядку довжини хімічного

зв'язку (~ 0.2 нм), і при менших відстанях домінує відштовхування. Це означає, що атоми вступили в контакт. Діапазони відстаней від зонда до поверхні, що використовуються для отримання АСМ-зображень, визначають режими роботи мікроскопа: контактний режим, безконтактний режим і напівконтактний режим (*tapping mode*).

2.5 Поляризаційно-оптичний метод

Дослідження так званих «ортоскопічних картин» дозволяють спостерігати аномальне подвійне променезаломлення, що з'являється в кристалах завдяки наявності в них слідів пластичної деформації, внутрішньої напруги та інших дефектів будови кристалів. По оптичним аномаліям можна стверджувати про присутність в кристалах розорієнтованих областей (блоків), що утворюються при рості, тобто виявляти його мозаїчну будову. Об'ємні і локалізовані в слідах ковзання напруги можуть бути виміряні при використанні спеціальних приладів. Неоднорідності в кристалах, що викликають появу оптичних аномалій (аномального подвійного променезаломлення і аномальної двуосності), можуть бути досліджені як за допомогою поляризаційного мікроскопа, так і інших приладів при спостереженні кристалів в паралельному поляризованому світлі.

Для вимірювання залишкових внутрішніх напружень в паралельному поляризованому світлі нами використовувався прилад полярископ-поляриметр ПКС-125. Він призначений для визначення різниці ходу світлових променів, що викликає подвійне променезаломлення в прозорих зразках. Певна різниця ходу характеризує залишкові внутрішні напруження в зразку, оцінка яких проводиться двома способами:

1. Приблизною оцінкою по інтерференційному забарвленню картини спостереження (вимір за принципом полярископа).

2. Кількісною оцінкою різниці ходу звичайного і незвичайного променів за допомогою компенсатора Сенармона (вимір за принципом поляриметра).

До початку вимірювань на приладі проводиться точна установка кристала по коноскопичній фігурі, що забезпечує перегляд кристала уздовж його оптичної осі, коли власне двузломлення в кристалі відсутнє та спостерігається оптична різниця ходу обумовлена внутрішніми напруженнями в кристалі. Визначення напружень проводиться за допомогою вимірювання різниці ходу в різних ділянках кристала.

Джерелом монохроматичного світла служить ртутна лампа, з спектра якої за допомогою світлофільтру виділяється лінія з довжиною хвилі $\lambda=546$ нм.

При вимірах кристал попередньо встановлюють на підйомному столику між поляроїдами (поляризатором та аналізатором). Розглядаючи кристал в паралельному поляризованому світлі, обирають ділянку в якій необхідно визначити напруження. Переміщаючи зразок в горизонтальному і вертикальному напрямках, фіксують його в положенні, при якому обрана ділянка кристала знаходиться в полі зору.

Для визначення різниці ходу за допомогою компенсатора Сенармона він встановлюється між зразком і аналізатором. Компенсатор складається з обертового поляроїда - аналізатора з відліковим лімбом і пластини $\lambda/4$. Пластина знаходиться в положенні згасання щодо схрещених поляризатора і аналізатора і розташована між кристалом і аналізатором. Спостереження ведеться через лупу з точковою діафрагмою для фіксації ока спостерігача. Зразок обертають перпендикулярно до напрямку спостереження до максимального просвітлення вибраної ділянки. Потім для вимірювання різниці ходу в обраній ділянці повертають аналізатор на деякий кут θ до потемніння досліджуваної області кристала і беруть відлік по лімбу аналізатора. Різницю ходу визначають за формулою:

$$\Gamma = 3 \cdot \theta \text{ (нм)} \quad (2.2)$$

де θ – кут повороту аналізатора в градусах.

По зміні різниці ходу Γ вираховують величину середніх вздовж напрямку спостереження залишкових напружень:

$$\bar{\sigma} = \frac{\Gamma}{d \cdot C} \quad (2.3)$$

де d – товщина зразка;

C – фото пружна постійна (для сапфіра $C=2,06 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ [56.]).

2.5.1 Приготування зразків для вимірювання залишкових напружень

З монокристалів лейкосапфіра, вирощених методом горизонтальної спрямованої кристалізації (ГНК) вздовж напрямку $(10\bar{1}0)$, вирізалися зразки розмірами $20 \times 20 \times 3 \text{ мм}^3$ з орієнтацією (0001) на поверхні. Орієнтацію визначали рентгенівським методом на дифрактометрі "Дрон 1.5". Потім зразки шліфували і полірували мікропорошками карбїду бору і синтетичного алмазу. Далі, щоб прибрати порушений алмазним порошком поверхневий шар, застосовувалося хіміко-механічне полірування. Для цього експериментально підбиралася суспензія з аеросилу і поверхнево активних речовин. В результаті такої підготовки зразків залишаються тільки напруження, утворені в процесі вирощування. Зразки перед виміром перевірялися на плоскопаралельність. Клин становив не більше однієї кутової хвилини, що враховувалося при розрахунку похибки вимірювання. Товщину зразків вимірювали цифровим мікрометром (точність вимірювання складав $\pm 2 \text{ мкм}$).

Перед початком вимірювання поверхню зразків промивали дистильованою водою і протирали м'якою ганчіркою, змоченою чистим спиртом. Вимірювання проводили при температурі $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ в чистому вентильованому приміщенні.

2.6 Методика видалення спотвореного шару на поверхні зразків лейкосапфіру

Полірування виконується на верстаті типу ЗШП-350 або ЗПД-320 алмазними порошками 40/28÷10/7 та основою алмазної пасти "Л", втертими в капрон (ТПП2), натягнутий на сталевий полірувальник. При необхідності вологість пасти збільшують додаванням в неї годинникового масла. Полірувальник перевіряється на відхилення від площинності за допомогою лекальної лінійки. При наявності зазору між лінійкою і поверхнею полірувальника, його необхідно виправити. Виправлення виконують на верстаті типу ШП, використовуючи алмазний шліфувальник, або карбідом бору № 6-8 на чавунному шліфувальнику.

На перевірених полірувальник натягається капрон та встановлюється на шпіндель верстата. Далі дерев'яною лопаткою в капронову тканину втирають основу алмазної пасти і рівномірно розподіляють 10 карат алмазного порошку певної зернистості. Встановлюють зусилля повідця на планшайбу 0,05-0,15 МПа, частоту обертання полірувальника 40-60 об/хв, розмах повідця в межах полірувальника.

Перед поліруванням та в процесі полірування кожні 25-30 хв контролюють лекальною лінійкою відхилення підкладок від площинності, і, якщо треба, вносяться виправлення в режими полірування. Також візуально контролюється якість полірування. Контроль здійснюється при денному або електричному освітленні. Полірування закінчують при відсутності слідів попередньої обробки на поверхні та відсутності зазору між лекальною лінійкою і полірованою поверхнею.

Полірування виконують при включеній загальній приточно-витяжній вентиляції. Після полірування планшайбу з підкладками протирають ватним тампоном, змоченим спочатку ацетоном, а потім спиртом, та передають знову на операцію полірування з послідовним використанням

алмазного порошку 40/28, 28/20, 14/10, а потім 10/7. Полірування проводиться доти, доки клас чистоти поверхні досягне РІV.

Після полірування планшайбу з підкладками промивають теплим мильним розчином за допомогою губки та витирають насухо бяззю. Потім поверхню протирають ватним тампоном, змоченим спочатку спиртом, а потім ацетоном.

Фінішна обробка полягає у хіміко-механічному поліруванні сапфірових підкладок полірувальною суспензією на основі діоксиду кремнію. Хіміко-механічне полірування здійснюється на установці типу "Камертон-500-Д-1", яка складається з блоку доведення з полірувальною ванною та захисним боксом, обладнаним системою термостабілізації полірувального розчину та полірувальника. Принцип роботи установки "КАМЕРТОН-500Д-1" полягає у виконанні однобічного хіміко-механічного полірування на м'якому притирі пластин, наклеєних на металічну планшайбу.

В якості полірувального розчину використовують 5% колоїдну суспензію аеросилу у воді. Перед початком полірування на сталевий полірувальник натягається полірувальна тканина (капрон). Утворення зморшок на тканині є неприпустимим. Полірувальна суспензія повинна бути свіжоприготованою. Для приготування суспензії у скляну склянку обсягом 1,5л, встановлену у пристрій для механічного перемішування, засипається порошок аеросилу, додається деіонізована вода, розчин натрієвої солі карбоксиметилцелюлози, гідроксид натрію та здійснюється перемішування компонентів протягом 2-4 годин.

1л свіжоприготованої полірувальної суспензії заливається в полірувальну ванну. Система подавання суспензії в зону полірування встановлюється таким чином, щоб полірувальне полотно було покрито полірувальною суспензією. У полірувальну ванну міститься планшайба з наклеєними підкладками. Швидкість обертання полірувальника та амплітуда осциляцій повідця підбираються таким чином, щоб забезпечити

швидке та безперервне обертання планшайби при поліруванні, зазвичай в діапазоні 20-40 об/хв і 15-45 хв⁻¹, відповідно. Фінішне полірування відбувається протягом 2-4 год у закритому боксі, який охороняє зону полірування від попадання пилу та інших абразивних часток, здатних вплинути на якість підкладки. Контроль якості поверхні здійснюється візуально та під лупою у відбитому світлі [57, 23].

РОЗДІЛ 3**ПРИРОДА СТРУКТУРНИХ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ
ЛЕЙКОСАПФІРУ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ПЕРЕХОДІ З
РОЗМІРУ ПРЯМОКУТНОЇ ЧАСТИНИ $200 \times 200 \times 30$ мм³ НА
 $300 \times 230 \times 30$ мм³****3.1 Розподіл напружень в об'ємі лейкосапфіру з розміром
прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ 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 роботи було вивчення розподілу внутрішніх напружень в об'ємі кристала.

Спроби вирощування сапфіру великих розмірів стикаються з труднощами створення рівномірного теплового поля уздовж фронту кристалізації. Це призводить до збільшення термопружних напружень при вирощуванні і, таким чином, до збільшення кількості дислокацій та виникненню границь блоків. Оскільки існує залежність між розподілом теплового поля і величиною залишкових напружень, то, вимірюючи останні, можна визначити області порушення рівномірного розподілу теплового поля.

Для встановлення відмінності теплових умов на фронті кристалізації при вирощуванні кристалів різних розмірів були проведені вимірювання розподілу напружень в обсязі кристалів розмірами $300 \times 230 \times 30$ мм³. Результати проведених вимірювань наведені в таблиці 3.1-3.2 (σ_{cp1} , σ_{cp2}) - напруження у верхній і нижній частині кристала, відповідно; r_1 і r_2 -

відстань від центру до краю кристала по ширині і від початку до кінця по довжині кристала, відповідно).

Таблиця 3.1 - Розподіл залишкових напружень по ширині кристала розмірами 300x230x30мм³

σ_{cp1}	σ_{cp2}	r1, мм
4.45	2.79	-70
3.34	3.35	-40
3.34	3.34	-10
3.33	3.89	10
3.89	3.89	40
3.89	2.78	70

Вимірювання кута θ на кожній обраній ділянці проводилось 3-5 разів. З цих вимірювань вираховується середнє арифметичне значення і підставлялося в формулу (2.2). Для розрахунку похибки вимірювань бралася різниця між максимальною виміряною величиною кута θ і середнім значенням, яка підставлялась в робочу формулу (2.2) і за формулою (2.3) обчислювалося $\Delta\sigma_1$. Розрахунок похибки вимірювання також включає облік порушення плоскопаралельності зразка ($\Delta\sigma_2 \approx 0.01$ МПа) і апаратну похибку ($\Delta\sigma_3 \approx 0.01$ МПа).

Для наочності за результатами вимірювань були побудовані графіки розподілу напружень по ширині (рис. 3.1) і довжині (рис. 3.2) кристалів з урахуванням похибки вимірювання ± 0.28 МПа. Позитивний знак величини залишкових напружень показує, що середні за обсягом напруження вздовж напрямку спостереження є розтягуючими.

Таблиця 3.2 - Розподіл залишкових напружень по довжині кристала 300x230x30мм³

σ_{ср1}	σ_{ср2}	r2, мм
3.87	2.78	110
3.31	3.32	140
3.86	3.31	170
4.41	3.85	200
3.39	3.90	220
3.84	3.91	250
4.40	3.33	270
3.31	3.87	290
3.89	3.87	310
3.89	3.29	330

Виходячи з класичної теорії утворення блочної структури, можна припустити, що під дією термопружних напруг відбувається спотворення і зміщення площин кристалічної решітки, в результаті чого утворюються дислокації, границі блоків і залишкові напруги. Спотворення решітки також призводять до утворення блоків, тобто разорієнтація окремих ділянок одна відносно одної на кілька десятків кутових секунд або хвилин. При більшій розорієнтації (від 0.5° і вище) буде утворюватися блокова структура. Межі блоків можуть також виникнути при полігонізації дислокацій і вибудовуванні їх в стінки. Однак якщо цього не відбувається, а величина термопружних напруг недостатня для утворення блоків, то буде відбуватися їх релаксація за рахунок створення дислокацій і залишкових напруг. Причому величина залишкових напруг буде тим менше, чим більше сталася релаксація.

З рисунків 3.1 і 3.2 видно, що форма кривих розподілу залишкових напружень у верхній частині кристалів (криві 1) збігається. У нижній частині (криві 2) при збільшенні розмірів вирощуваних кристалів спостерігаються відмінності в розподілі напружень на периферичних ділянках. Тенденція до збільшення напружень ближче до краю кристала як у верхній, так і в нижній частині може свідчити про сильніше порушення

рівномірності розподілу теплового поля в цих місцях в порівнянні з кристалами меншого розміру.

Також було відмічено, що в кристалах спостерігається періодичне коливання величини залишкових напружень, що вказує на чередування між накопиченням і релаксацією термопружних напружень, наприклад, за рахунок утворення дислокацій і блоків. Майже асинхронна зміна величини напружень у верхній і нижній частині кристала пояснюється наступним чином.

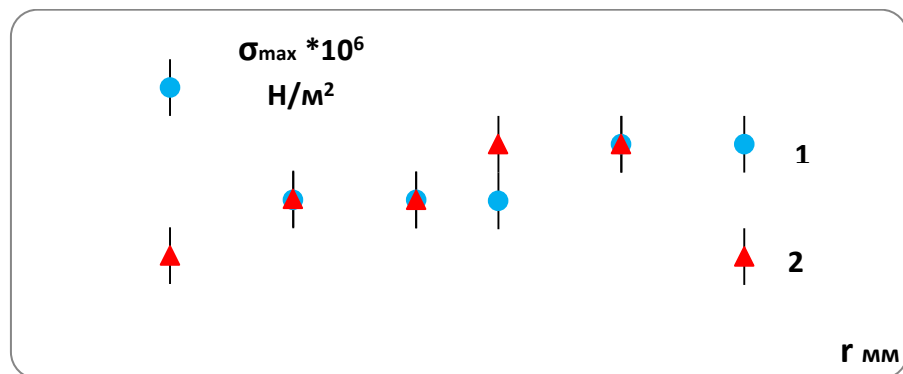


Рисунок 3.1 - Розподіл залишкових напружень по ширині кристала розмірами $300 \times 230 \times 30 \text{ мм}^3$ на довжені 100 мм (1 – верхня частина, 2 – нижня частина кристалла).

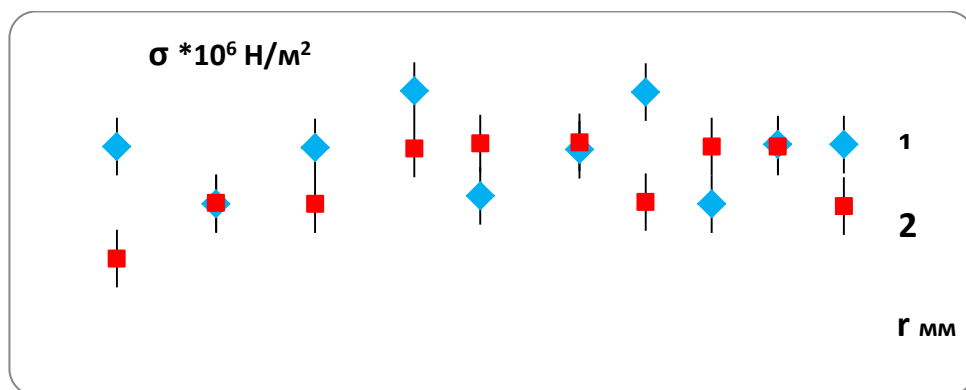


Рисунок 3.2 - Розподіл залишкових напружень по довжині кристала (вздовж напрямку) розмірами $300 \times 230 \times 30 \text{ мм}^3$ (1 – верхня частина, 2 – нижня частина кристалла).

Нахил фронту кристалізації до поверхні розплаву при вирощуванні за даною технологією складає $\approx 45^\circ$. Зразки ж з верхньої та нижньої частини кристала вирізалися один над іншим (як показано на рисунку 3.3). Тому проходження кордону розділу фаз в цих місцях зміщується. Якщо цим знехтувати, то піки максимумів і мінімумів величини залишкових напружень повинні співпасти. Це означає, що релаксація термопружних напружень відбувається в даному кристалі одночасно уздовж всього фронту кристалізації за висотою.

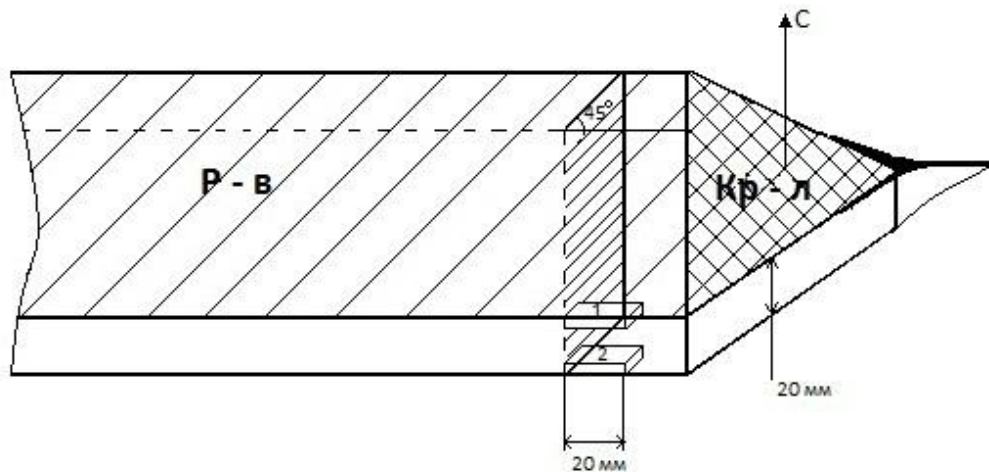


Рисунок 3.3 - Схематичне зображення зростаючого кристала з розташуванням границь розділу фаз і вирізаних з вирощеного кристала сапфіра зразків.

Підвищене значення напружень на початку кристала та нижній його частині, особливо на периферичних ділянках, можливо, пов'язано з порушенням однорідності теплового поля в цьому місці, а значить зі збільшенням імовірності утворення дислокацій і границь блоків.

3.2 Оптичні неоднорідності лейкосапфіру з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ мм³

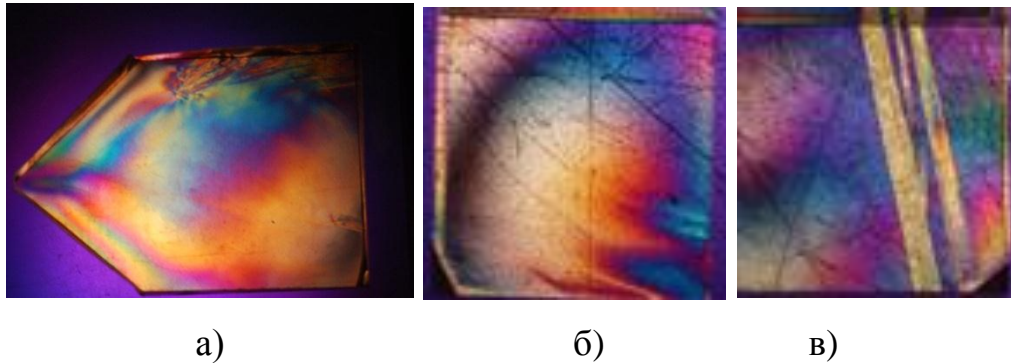


Рисунок 3.4 - Загальний вид поляризаційно-оптичної картини лейкосапфіру з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ мм³ (а); б – фрагмент області кристала з деформованою поляризаційно-оптичною картиною; в - смугаста структура поляризаційно-оптичної картини.

На рис.3.4 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. 3.4 б) та деформацію зі смугастою структурою (Рис. 3.4 в).

Наявність такої картини свідчить про структурну неоднорідність, а саме про можливе існування блоків в кристалі. Біля структурних неоднорідностей завжди спостерігаються високі значення залишкових напружень і підвищена щільність дислокацій. Це пов'язано з спотвореннями кристалічної ґратки. Нами були виміряні значення залишкових напружень в таких областях (рис. 3.5).

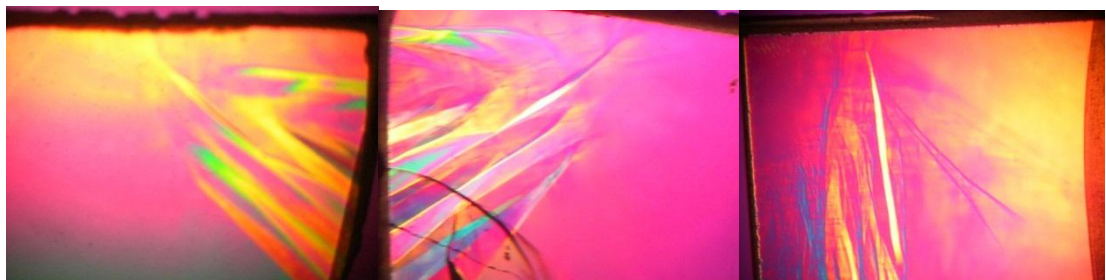


Рисунок. 3.5 - Спотворення поляризаційної картини.

Результати вимірювань наведені в таблиці 3.3 ($\sigma_{\max 1}$, $\sigma_{\max 2}$, $\sigma_{\max 3}$ - максимальні значення залишкових напружень в різних областях кристалів).

Таблиця 3.3. - Величини залишкових напружень біля границь блоків

Величина залишкових напружень	Кристал 300×200×30мм ³
$\sigma_{\max 1}$, МПа	4,41
$\sigma_{\max 2}$, МПа	4,40
$\sigma_{\max 3}$, МПа	4,42

Як бачимо, величина залишкових напружень в таких областях завжди вище 4,4 МПа. Тому можна припустити, що в кристалах сапфіру, вирощених методом ГСК за даною технологією, величина залишкових напружень $\sigma = 4.4$ МПа є критичною при формуванні блоків.

3.3 Ідентифікація структурних дефектів, які призводять до деформації поляризаційно-оптичної картини кристалів

Для ідентифікації структурних дефектів, які призводять до утворення таких областей, був використаний метод трьох кристальної рентгенівської дифрактометрії (ТРД) [53]. Для дослідження були вирізані зразки із областей зі спотвореною поляризаційно-оптичної картини кристалу розміром 25×25×25 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.

Мірою досконалості структури служили такі параметри: форма кривої дифракційного відбиття (ФКДВ), кутове положення КДВ (θ), напівширина кривої хитання (β), інтегральна потужність відбиття (R).

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 характеру розподілу дислокаційних структур, які утворюються при рості-відпалюванні кристала є такий самий, як у випадку пластичної деформації кристалів [58]. Відомо, що лейкосапфірі можуть утворюватися краєві, гвинтові та гелікоїдальні дислокаційні структури [59].

Аналіз ФКДВ, отриманих для різних площин та в різних кристалографічних напрямках, показує розмиття КДВ (Таблиця 3.4), що обумовлено в основному наявністю впорядкованих дислокаційних структур, які в подальшому при високотемпературному відпалі в процесі росту кристала

Таблиця 3.4 – Характеристики досконалості структури зразків лейкосапфіра

Рефлекс, θ	Поверхня зразка	Напря- мок сканува ння	$\bar{\beta}$, сек	$\bar{R}_{\text{exp}} \cdot 10^5$, рад	$R_d \cdot 10^5$, рад	$R_k \cdot 10^5$, рад	R_k/R_d	$\bar{\beta}$, сек		$\bar{R}_{\text{exp}} \cdot 10^5$, рад	
								Після відпалу			
(00012) 45°20'	верх	[10 $\bar{1}$ 0]	12,5	1,94							
		[11 $\bar{2}$ 0]	7,2	1,90							
	низ	[10 $\bar{1}$ 0]	11,7	1,84	0,568	4,076	7,18	6,2	0,95		
		[11 $\bar{2}$ 0]	10,7	1,81							
(30 $\bar{3}$ 0) 34°6'	ближче до затравки	[0001]	22,9	6,98							
		[11 $\bar{2}$ 0]	21,5	6,85							
	далі від затравки	[0001]	25,6	6,85	2,135	33,151	15,53	12,8	3,52		
		[11 $\bar{2}$ 0]	22,0	7,06							
(22 $\bar{4}$ 0) 40°21,5'	ближче до центру	[0001]	10,6	1,91							
		[11 $\bar{2}$ 0]	14,8	1,64				8,2	0,99		
	ближче до краю	[0001]	11,0	2,18	0,58	4,043	6,97				
		[10 $\bar{1}$ 0]			15,2	1,94					

можуть утворювати характерні полігонізаційні границі з малими кутами розворотів 1-5 сек, які дають на КДВ дроблення (від 2 до 10 шт.) при повороті зразка поблизу бреггівського кута (метод хитання).

На рис.3.6 (а) зображена характерна КДВ від рефлексу (00012). Дроблення кривої хитання з напівшириною $\beta \sim 18''$ на 12 піків в основному обумовлено наявністю полігональних границь з кутами розорієнтації $\Delta\theta \sim 2''$.

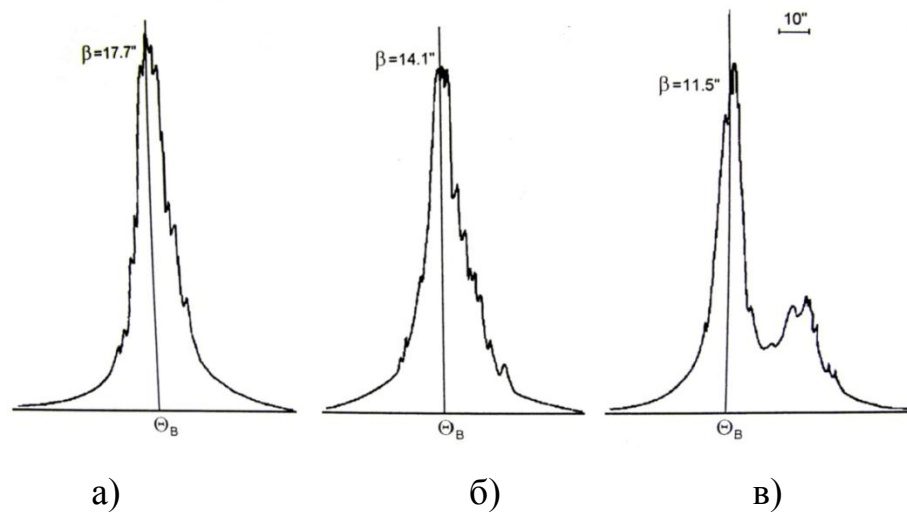


Рисунок 3.6 - Криві хитання рентгенівського дифракційного відбиття зразків сапфіру, виміряні в різних точках деформованої поляризаційно-оптичної картини, рефлекс (00012), напрямок сканування $[10\bar{1}0]$. а – поблизу деформації, б - на початку деформації, в – у центрі деформації поляризаційно оптичної картини.

Знаючи величину вектора Бюргерса ($4.758 \cdot 10^{-4}$ мкм), можна оцінити відстань між дислокаціями за формулою:

$$l = \frac{b}{\Delta\theta} \quad (3.1)$$

Розрахунок відстані між дислокаціями показав величину ~ 50 мкм. Знаючи переріз пучка на зразку, і порахувавши кількість піків кривій хитання, можна оцінити як відстань між полігональними дислокаційними

стінками (в досліджуваних зразках вони складають ~ 10 мкм), так і щільність дислокацій ($\rho \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$).

Аналіз ФКДВ, величин R та β дозволяє оцінити не тільки щільність дислокацій, а й характер їх розподілу в різних кристалографічних площинах і напрямках по перерізу кристала. Найбільше розмиття КДВ спостерігається при скануванні зразка в напрямках $[10\bar{1}0]$ для рефлексів (00012) , $(22\bar{4}0)$ і $[0001]$ для рефлексу $(30\bar{3}0)$ (табл.3.4). Спостережуване незначне збільшення R на $\sim 5\%$ для верху кристала і на $\sim 4\%$ для краю кристала, характеризує відносну однакову щільність дислокацій, як на площині (0001) , так і $(11\bar{2}0)$. Однак по ФКДВ та з даних таблиці 3.4 можна зробити висновок, що найбільше значення напівширини кривих спостерігається для напрямків $[10\bar{1}0]$ для рефлексів (00012) , $(22\bar{4}0)$ та для напрямку $[10\bar{1}0]$ для рефлекса $(30\bar{3}0)$. Це свідчить про упорядкування дислокаційних границь кручення, які складаються з трьох складових.

Таким чином, усереднені по 10 вимірам значення ФКДВ $\beta(L)$, $R(L)$ для різних кристалографічних площин (0001) , $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ в різних напрямках $[10\bar{1}0]$, $[11\bar{2}0]$, $[0001]$ для всіх шести поверхонь зразків дають чітку характеристику досконалості структури вирощених кристалів без його руйнування.

При дослідженні локальних ділянок кристалів, де спостерігались деформація поляризаційно-оптичної картини, сканування дефектної частини зразка щодо падаючого монохроматичного рентгенівського пучка перерізом $8 \times 0,05$ мм проводили з кроком $0,75$ мм. В якості стартової області, була обрана точка поблизу оптичної неоднорідності.

На рис.3.6 представлені криві хитання від рефлексу (00012) при скануванні в напрямку $[10\bar{1}0]$ через область з деформацією поляризаційно-оптичної картини. Як показано на рис. 3.6 (а), поблизу деформації поляризаційно-оптичної картини спостерігається дроблення КДВ з напівшириною $\beta \sim 18''$ на 12 піків, що свідчить про наявність полігональних

границь з кутами розорієнтації $\sim 2''$ і відстанню між стінками ~ 6 мкм. При частковому попаданні рентгенівського пучка в область з деформацією поляризаційно-оптичної картини спостерігається асиметрія КДВ (рис. 3.6 (б)), зменшення β до $\sim 14''$ і кількості дроблень на КДВ. При подальшому переміщенні спостерігається малокутова границя мікроблока з кутом розвороту $\Delta\theta \sim 30''$ на відстані 3,75 мм від початку сканування (рис. 3.6 (г)). При подальшому скануванні $\Delta\theta$ зростає до $40''$. Залежність зміни кута розорієнтації $\Delta\theta$ між мікроблоками при скануванні зразків в напрямку $[10\bar{1}0]$ в області з деформацією поляризаційно-оптичної картини зображено на рисунку 3.7.

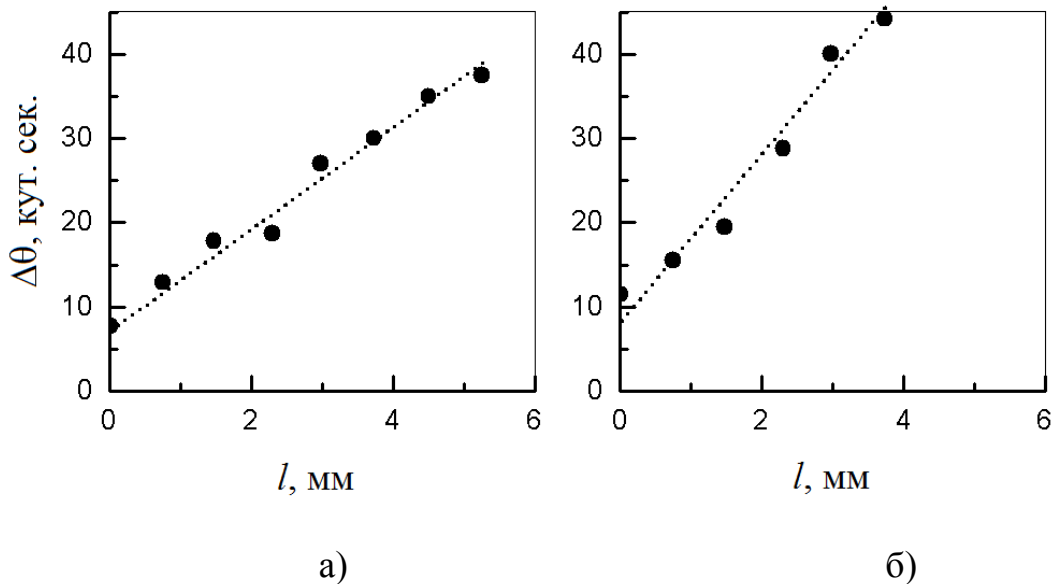


Рисунок 3.7 - Залежність зміни кута розорієнтації $\Delta\theta$ між мікроблоками при скануванні зразків в напрямку $[10\bar{1}0]$ в області з деформацією поляризаційно-оптичної картини; а – верх кристала; б – низ кристала.

Друга складова розвороту між мікроблоками при повороті зразка на 90° в своїй площині досягає такої ж величини розвороту. Є і третя складова розвороту під час запису КДВ від площини $[10\bar{1}0]$, яка становить з площиною (0001) кут 90° .

Таким чином, причиною деформацією поляризаційно-оптичної картини, що спостерігається в поляризованому світлі, є малокутова дислокаційна границя крутіння між мікроблока з кутами розорієнтації від $10''$ до декількох десятків кутових секунд. Малокутові границі крутіння спостерігаються, як правило, по всьому об'єму кристала, в якому щільність дислокацій становить $\geq 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Основною причиною утворення границь крутіння є процеси пластичної деформації в результаті релаксації термопружних напружень на ФК і подальшої еволюції частково впорядкованих дислокаційних стінок полігонального типу в процесі росту-відпалу кристала. Величина і розподіл залишкових напружень залежить як від характеру термопружного поля, так і від особливостей пластичних властивостей вирощуваного кристала. Слід підкреслити, для виду і характеру розподілу дислокаційних структур, що виникають при зростанні-відпалі кристалів, характерні ті ж закономірності, що й для випадку пластичної деформації кристалів [58]. Рентгенографічні дослідження [59] підтверджують наявність крайових, гвинтових, спіральних дислокаційних структур в кристалах сапфіру, вирощених методами ГНК. Слід зазначити, що при вирощуванні кристала методом ГСК зі швидкістю протягання до 8 мм/год., в зоні підвищеної ($> 1800^\circ\text{C}$) температури вирощий кристал перебуває ~ 10 годин і надалі, протягом більше 60 годин, в зонах градієнтного високотемпературного поля. У цих умовах інтенсивно йдуть еволюційні процеси дислокаційних скупчень, які призводять до утворення малокутової границі крутіння, протяжністю кілька міліметрів.

Дослідження зразків які мали смугасту структуру поляризаційно-оптичної картини виконували по рефлексу (00012) при скануванні верхньої і нижньої поверхні кристала в напрямках $[11\bar{2}0]$ та $[10\bar{1}0]$ і по рефлексу $(30\bar{3}0)$ при скануванні поверхонь зразків перпендикулярних напрямку росту кристалів, в напрямках $[0001]$ та $[11\bar{2}0]$.

Виміряні кути (θ) і кути розорієнтації ($\Delta\theta_B$) між основною поверхнею кристала і першою границею, другою і так далі, при скануванні верхньої і нижньої поверхні кристалів в напрямку $[11\bar{2}0]$ представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Характеристики блочної структури зразка сапфіра

№	Верх кристала				Низ кристала		
	θ	$ \Delta\theta_t $	між блоками	l , мм	$ \Delta\theta_b $	між блоками	l , мм
1к	44°56'36"						
2	48°35'42"	3°39'6"	1к - 2	1,0	3°37'55"	1к - 2	1,0
3	44°33'36"	4°2'6"	2 - 3	1,5	4°14'38"	2 - 3	1,5
4	43°12'18"	1°21'19"	3 - 4	0,5	1°24'22"	3 - 4	0,5
5	44°31'30"	1°19'12"	4 - 5	2,0	1°22'37"	4 - 5	2,0
6	40°32'42"	3°58'48"	5 - 6	1,0	3°53'10"	5 - 6	1,0
7к	44°44'31"	4°11'49"	6 – 7к		3°44'24"	6 – 7к	

Як видно з таблиця 3.5, кути розворотів між блоками з перерізом ~ 1 мм і довжиною кілька сантиметрів становлять $\sim 1-4^\circ$. Характер зміни кутів розорієнтації між блоками на перерізі кристала $L \sim 8$ мм зображено на рисунку 3.8. Суттєвої відмінності в розмірах (перерізах) і кутах розвороту між блоками для верхньої і нижньої частини 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 $(30\bar{3}0)$ дають величини $\Delta\theta_{\max} \sim 18'$.

Таким чином, максимальна розорієнтація між блоками спостерігається в напрямку $[11\bar{2}0]$. У той же час основна частина кристала зліва і праворуч від місця макроблоків має незначну відмінність (між 1к – 7к) $\Delta\theta \sim 12'$.

Природа утворення області шириною ~ 6 мм, що містить блоки з великими кутами розворотів між собою, зовсім інша, ніж утворення малокутових границь крутіня. Основною причиною утворення таких блоків є локальні спотворення температурного поля на ФК, які можуть призвести до утворення тривимірних зародків (дендритів) перед ФК в розплаві і подальшого їх зростання разом з основною масою кристала

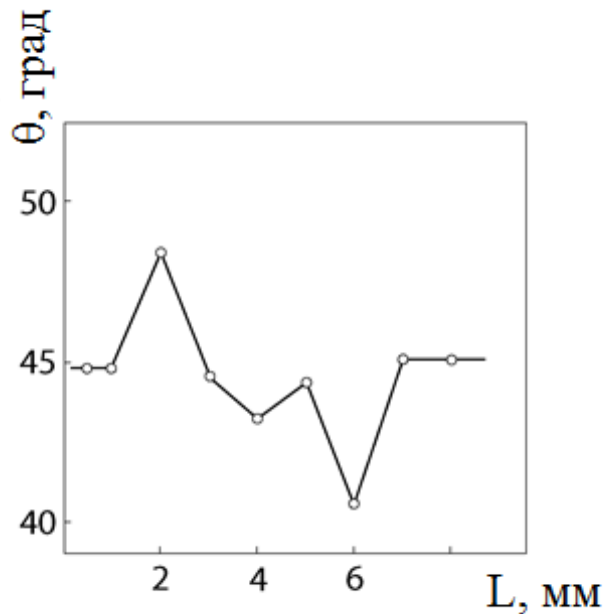


Рисунок 3.8 - Характер зміни кутів розорієнтації між блоками при скануванні зразків в напрямку $[11\bar{2}0]$.

Такі локальні спотворення ФК, призводять до того, що в основній масі вирощеного кристала може утворитися пакет блоків тієї чи іншої ширини, кількості і, як правило, проходить на всю довжину вирощеного кристала.

Досконалість структури всередині таких блоків характеризується наявністю малокутових границь крутіня між блоками і підвищеною щільністю дислокацій.

Для виготовлення підкладок, які задовольняють вимогам використання їх в оптоелектроніці, мікроелектроніці необхідні зразки

сапфіру з щільністю дислокацій $\leq 10^4$ см⁻², відсутністю малокутових границь крутіння між блоками і відсутністю блокової структури.

Висновки до розділу 3

Визначені величини залишкових напружень та досліджено розподіл залишкових напружень по об'єму лейкосапфіру з розміром прямокутної частини 300x230x30мм³, вирощеного методом ГСК.

Встановлено, що в лейкосапфірі з розміром прямокутної частини 300x230x30мм³, вирощеного методом ГСК спостерігаються області з величинами залишкових напружень 4 МПа та більше, які випадковим чином розподілені по об'єму кристала. Ці області спостерігаються на поляризаційно - оптичній картині кристала в вигляді деформації поляризаційно - оптичної картини та деформації зі смугастою структурою.

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.

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.

Результати данного розділу опубліковані в роботах [1, 6, 13]

РОЗДІЛ 4

РОЗПОДІЛ ДИСЛОКАЦІЙ В ОБ'ЄМІ ЛЕЙКОСАПФІРУ, ВИРОЩЕНОГО МЕТОДОМ ГСК З РОЗМІРОМ ПРЯМОКУТНОЇ ЧАСТИНИ ДО 300×230×30 мм³ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КРИСТАЛОГРАФІЧНОЇ ПЛОЩИНИ

Однією із вимог до кристалів сапфіру, які використовуються в якості підкладок світлодіодів підкладок є густина дислокацій, яка не повинна перевищувати величину $\rho \leq 10^4 \text{ см}^{-2}$. 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.

4.1 Механізми утворення дислокацій в лейкосапфірі вирощеного різними методами

Із літератури відомо [60] п'ять можливих механізмів утворення дислокацій в кристалах, які розглянуто у роботах [61]. Це наступні механізми: пророщування дислокацій із розплаву у вирощуваний кристал; утворення та розмноження дислокацій у процесі пластичної деформації під дією термічних напружень; “захлопування” вакансійних дисків з утворенням призматичних вакансійних петель; неправильне стикування гілок дендрита; утворення дислокацій під дією напружень, обумовлених неоднорідним розподілом домішок.

В залежності від метода та умов вирощування, роль кожного із перерахованих механізмів буде різною. Розглянемо детально вплив кожного із механізмів [62].

Пророщування дислокацій із розплаву у вирощуваний кристал. Якщо зазатравочний кристал містить дислокації, які перетинають границю

розділу кристал-росплав, в подальшому ці дислокації будуть проникати в ростучій кристал.

Утворення та розмноження дислокацій у процесі пластичної деформації під дією термічних напружень. Наявність осьового і радіального градієнтів температури при вирощуванні та охолодженні кристала до кімнатної температури призводить до нерівномірного розширення параметрів кристалічної решітки на різних ділянках кристала, і як наслідок, до появи стискаючих і розтягуючих напружень. Якщо напруження перевищують межу плинності, це призводить до пластичної плинності, і як наслідок, утворенню дислокацій.

“Захлопування” вакансійних дисків з утворенням призматичних вакансійних петель. На ділянках кристала поблизу границі розділу тверде тіло-рідина, завжди існує надлишок вакансій. Для утворення рівноважної концентрації вакансій при зниженні температури необхідно руйнування цього надлишку. Одним із можливих механізмів зменшення концентрації вакансій є утворення дислокацій шляхом захопування вакансійних дисків.

Неправильне стикування гілок дендрита. Дислокації можуть утворюватися також при некогерентному зростанні шарів в умовах не повної відповідності. Це можливо при зрощенні зародків, шарів роста, гілок дендритів, макросходинок з нависаючими торцями. Таке утворення дислокацій при порівнянні гілок дендритів спостерігав Леммлейн [63].

Утворення дислокацій під дією напружень, обумовлених неоднорідним розподілом домішок за рахунок мікросегрегації домішки. При вирощуванні можливий локальний захват підвищеної концентрації домішки, який проявляється у вигляді ячеїстої, шарової та інших видів субструктур. В місцях скупчення домішки, параметр решітки може суттєво відрізнятись від параметра нової речовини, що призводить до появи напружених областей та дислокацій, якщо ці напруження достатньо великі.

Утворення мало кутових границь. Малокутові границі в кристалах лейкосапфіра являються суттєвим дефектом. Якщо при вирощуванні методом Чохральського, вони практично не з'являються, то в кристалах, вирощених методами Вернейля, Степанова та ГСК їх наявність значно погіршує якість кристалів.

Процеси, які пов'язані з утворенням і структурою дислокаційних границь до кінця не зрозумілі [64], однак запропоновано три основних механізми їх утворення. Згідно [65], утворення малокутових границь є результатом полігонізації, яка здійснюється шляхом переповзання дислокацій, причому при наявності напружень дислокації шикуються в границі при досягненні критичної щільності дислокацій [66].

Згідно [67], малокутові границі утворюються безпосередньо в процесі кристалізації. За певних умов на поверхні розділу кристал-розплав утворюються декілька двомірних зародків, які знаходяться у різних місцях, при цьому шари, що ростуть від різних зародків стикнуться розорієнтованими, в наслідок чого і утворюються малокутові границі.

При вирощуванні монокристалів складного типу можливе утворення малокутових границь при відхиленні від стехіометрії. В цьому випадку відбувається порушення умов чистоти гладкого фронту кристалізації, внаслідок концентраційного переохолодження. Як наслідок, сусідні шари кристала можуть бути розорієнтованими [64].

Як було показано в роботі [68], початкові стадії утворення блоків можуть бути пов'язані з сторонніми частинками. Через локальне скупчення продуктів дисоціації та домішок на деяких ділянках фронту кристалізації відбувається зниження швидкості росту, і як наслідок, утворюються заглиблення, які заповнені домішками, тому вони не заростають. При охолодженні кристала ділянки, які розділені границею, зазнають, у зв'язку з неоднорідним температурним полем відмінну по величині деформацію. В результаті кристалографічна орієнтація їх відрізняється одна від одної.

Дослідження блочної структури в кристалах лейкосапфіра, вирощених методом ГСК було проведено в роботі [69]. Автори вважають, що збільшення щільності дислокацій та відповідно, збільшення блочності пов'язано з температурною залежністю пластичності кристалів лейкосапфіра.

4.2 Критична щільність дислокацій в кристалах лейкосапфіра, вирощених різними методами

Як відомо, кристали корунда вирощені різними методами відрізняються щільністю ростових дислокацій. Треба зауважити, що є також відмінність і в значенні величини щільності дислокацій при якій починають утворюватись границі блоків, тобто, критична щільність дислокацій.

Вираз для оцінки критичної щільності дислокацій був отриманий з припущення, що довжина вільного пробігу дислокацій порівняна з діаметром кристала [70]. Однак, для кристалів з вузькою зоною пластичності, до яких належить лейкосапфір, довжина вільного пробігу дислокацій описується формулою:

$$l = \frac{h}{\sin \varphi} \quad (4.1)$$

де h – ширина зони пластичної деформації, φ – кут між напрямком ковзання дислокацій та площиною, перпендикулярною осі вирощування кристала [71].

В цьому випадку рівняння для оцінки критичної щільності дислокацій, при якій утворюються малокутові дислокаційні границі матиме вигляд:

$$\rho_{kp} = \left(\frac{4}{d \cdot h}\right) \cdot \sin \varphi \quad (4.2)$$

де d – відстань між дислокаціями в мало кутовій границі.

З виразу слідує, що величина критичної щільності дислокацій при вирощуванні монокристалів із одного й того ж матеріалу повинна змінюватись при зміні метода вирощування, оскільки ширина зони пластичності, в першу чергу, визначається градієнтом температур. Як видно з даних таблиці 4.1, величини критичної щільності дислокацій лейкосапфіра, вирощеного різними методами, суттєво різняться.

Таблиця 4.1 - Величини критичної щільності дислокацій кристалів лейкосапфіра, вирощених різними методами, площина (0001).

Метод вирощування	$\rho_{кр}$, $см^{-2}$, площина (0001)
Метод Вернейля	$(3 - 6) \cdot 10^5$
Метод Чохральського	$(5 - 7) \cdot 10^4$
Метод ГСК	$(2 - 3) \cdot 10^4$
Метод Степанова	$(1 - 2) \cdot 10^5$

Можна зробити наступний висновок, що критична щільність дислокацій, при якій утворюються малокутові дислокаційні границі для різних методів вирощування різняться. Вона залежить від ширини зони пластичності, яка в свою чергу визначається осьовим градієнтом температури, та від часу перебування кристала в зоні пластичності.

4.3 Розподіл дислокацій в об'ємі лейкосапфіру, вирощеного методом ГСК в залежності від кристалографічної площини

Проведені раніше дослідження дислокаційної структури вирощених монокристалів сапфіра обмежувалися, як правило, дослідженнями кристалів отримані тим або іншим методом, для тієї чи іншої кристалографічної орієнтації та площини [16,72]. Для отримання більш повної інформації про дислокаційну структуру кристалів, вирощених

методом ГСК, необхідно проведення досліджень для різних кристалографічних площин вирощеного кристала.

Зразки для дослідження були вирізані із вирощених кристалів з різною кристалографічною орієнтацією ростової поверхні: (0001) та $(10\bar{1}2)$. Зразки мали форму куба з розмірами $15 \times 15 \times 15$ мм³ та кристалографічну орієнтацією граней (0001) , $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, з відхиленням поверхні від заданої кристалографічної площини до 10 кутових хвилин. Зразки для досліджень пройшли фінішну механічну обробку та хіміко-механічної полірування зі зняттям до 3 мкм спотвореного приповерхневого шару. Контроль оптичної чистоти і шорсткості досліджуваних зразків проводилося за допомогою оптичного мікроскопа МИИ-4 і атомно-силового мікроскопа Solver P47H RRO. Після ХМП шорсткість поверхні досліджуваних зразків становила 0,2-0,3 нм і не містила спотвореного приповерхневого шару. Зразки з кристалографічною орієнтацією поверхні $(10\bar{1}2)$ були отримані в результаті розтріскування вирощених кристалів, через високі залишкові термопружні напруження кристала по площині перпендикулярній і паралельній поверхні росту. Поверхня скола таких зразків становила від 80-10 см² в якій був відсутній спотворений приповерхневих шар, що утворюється в результаті механічної обробки поверхні кристала.

Рентгендифрактометричні дослідження проводилися в геометрії Бреґга. на трьохкристальному рентгенівському дифрактометрі (ТРД) в $\text{Cu K } \alpha_1$ випромінюванні [53].

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 4.2).

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.

При зйомці в геометрії Бреґга були експериментально отримані залежності інтегральної потужності відбиття рентгенівських від густини дислокацій в напів логарифмічній залежності (рис. 4.1) для наступних рефлексів: (00012), (30 $\bar{3}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (20 $\bar{2}$ 4).

Таблиця 4.2 - 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}_{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

Як видно рис. 4.1 спостерігається істотне збільшення експериментально отриманого значення інтегральної потужності відбиття зі зростанням щільності дислокацій в кристалі. Відносно низька чутливість $R_{\text{екс}}$ спостерігається при малих щільності дислокацій в кристалі і значний підйом кривої спостерігається при $\rho > 10^3$ см⁻². Чутливість цього методу

залежить також і від кристалографічної орієнтації зразка в силу різних значень величини структурної амплітуди $F(hkl)$ [54].

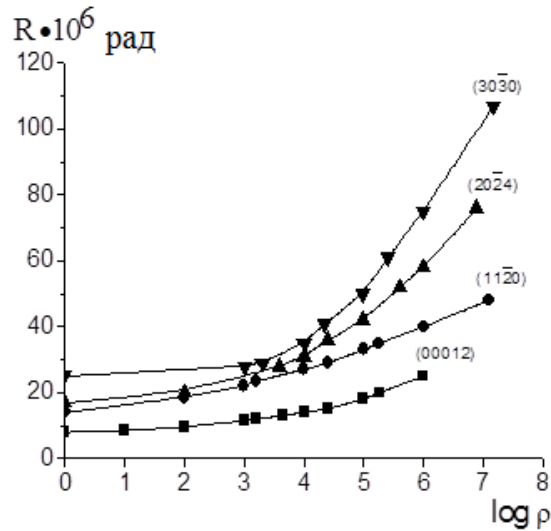


Рисунок 4.1 - Залежності інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів від густини дислокацій для різних рефлексів.

Дані про густину дислокацій для різних серій зразків отримані методом рентгенівської дифракції (таб. 4.3) співпадають з даними, отриманими методом хімічного травлення .

Таблиця 4.3 - Середня густина дислокацій для відповідних кристалографічних площин

Кристалографічна площина	Густина дислокацій ρ , см^{-2}
(0001)	$4 \cdot 10^3$
$(10\bar{1}0)$	$8 \cdot 10^3$
$(11\bar{2}0)$	$8 \cdot 10^3$
$(10\bar{1}2)$	$4 \cdot 10^3 - 10^5$

Із літератури відомо, що величина інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів чутлива до структурних дефектів і може бути використана для визначення густини дислокацій в кристалах [73]. Як

видно із побудованих залежностей інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів від густини дислокацій (рис. 4.1), мінімальна густина дислокацій в лейкосапфірі, яку можна визначити цим методом, становить 10^2 см^{-2} . Різні кристалографічні напрямки в лейкосапфірі 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 $300 \times 230 \times 30 \text{ мм}^3$ 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.

4.4 Дефекти кристалічної структури лейкосапфіру отриманого методом Степанова

Стрічки сапфіра з базисної гранню, паралельні широкій стороні (базисногранені), є перспективним об'єктом при виробництві підкладок для епітаксії напівпровідникових плівок і виготовлення інтегральних схем на їх основі. Стрічки даної орієнтації застосовують в оптичних і оптоелектронних приладах: як заготовок для виготовлення лінз без двулучепреломлення, фільтрів і інших виробів. Базисногранені кристали володіють дзеркально-гладкою поверхнею, що зводить до мінімуму необхідність їх дорогої механічної обробки.

В останні роки, поряд з традиційними галузями застосування, триває робота зі створення на основі лейкосапфірових стрічок ефективної прозорого захисту від високошвидкісного удару. Експериментально

показано [74, 75], що при екстремальних ударних навантаженнях сапфір володіє в два рази більшою міцністю в порівнянні зі стандартним матеріалом для прозорої броні - склом. Однак блокова структура, яка б знизилася міцності базисногранених стрічок, обмежує їх застосування в складі багат шарової захисту.

4.4.1 Вирощування лейкосапфіру методом Степанова

Базисногранені стрічки лейкосапфіра шириною 50 мм, товщиною 15 мм і довжиною 450 мм вирощували методом Степанова на установці «Спектр ДМ» при надмірному тиску аргону в камері 0,12-0,15 бар. Використовували «стандартну» теплову зону з вуглеграфітові екранами і з графітовим нагрівачем, розрахованим на тигель діаметром 120 мм. Була обрана комбінована конструкція тигля [76, 77] - капілярна система монтована всередині тигля, формоутворювач виготовлений як змінна насадка. Для надійної подачі розплаву в формоутворювач в масивній торцевої пластині було встановлено кілька капілярних систем, на верхніх торцях якої розташовувався формоутворювач. Така конструкція дозволяє збільшити обсяг розплаву за рахунок зменшення обсягу капілярної системи в тиглі. Характерним дефектом для стрічкових профілів є приповерхневі дефектний шар, наявність якого пов'язано з тим, що в ході вирощування газові включення відтісняються до бічних поверхонь кристала. Масивна торцева пластина сприяє вирівнюванню температури по робочій поверхні формоутворювача. Стрічки вирощували з формоутворювачів, які мали кут робочої поверхні 90, 120, 130 і 150 град.

Гradient температури по висоті тигля не перевищував 2 град/см. Це забезпечує мінімальний перегрів розплаву в тиглі, що позитивно впливає на зниження його газонасиченості. Однак в зоні, яка знаходиться над тиглем, швидкість відводу тепла висока ($\Delta T_r = 40$, $\Delta T_z = 50$ град / см), і це може призвести до виникнення значних термопружних напружень в зростаючому кристалі.

Для отримання оптимального розподілу температури конструкція теплової зони була вдосконалена. Система плоских і циліндричних молібденових екранів, встановлених близько до формоутворювача захищала кристал від прямого випромінювання нагрівача, що дозволило знизити радіальний градієнт температури в зоні росту і істотно зменшити осьовий градієнт в зоні пластичної деформації.

При виході стрічки за межі області кристалізації тепловідвід з поверхні зростаючого кристала посилюється. Використання додаткового циліндричного графітового екрану з горизонтальними екранами з пористого вуглецевого матеріалу також сприяли зменшенню градієнтів температури в зоні формування кристала ($\Delta T_r = 30$, $\Delta T_z = 40$ град / см).

4.4.2 Блочна та дислокаційна структура лейкосапфіру вирощеного методом Степанова

Відмінною особливістю отримання базисногранених стрічок є складність попередження утворення блоків, тоді як при вирощуванні стрічок іншої орієнтації (призматичної, ромбоєдричної) така проблема не виникає. Дослідження базисногранених кристалів перетином 30x1,5 і 50x1,5 мм методом рентгенівської дифракційної топографії показали, що, причиною утворення границь блоків є взаємодія дислокацій призматичних систем ковзання, які перетинають поверхню [78, 79]. Було встановлено також, що в стрічках інших орієнтацій, діє базова система легкого ковзання, в якій дислокації границь блоків не утворюють. Автори показали, що для отримання безблочних базисногранених кристалів необхідно домагатися зниження термічних напружень. Оскільки зі збільшенням ширини рівень термічних напружень в кристалах збільшується, ширші стрічки чутливіші до теплових умов отримання, і при однакових умовах вирощування дефектність таких стрічок вище.

Автори [80] на підставі дослідження температурного поля і чисельного розрахунку термопружних напружень висловили припущення,

що починаючи з деякої товщини (~ 5 мм і більше), значення максимальних дотичних напружень в базиснограненій стрічці стає достатнім для активації базисної системи ковзання, що сприяє зняттю напружень в зростаючому кристалі. Генерації дислокацій які належать до жорсткої призматичної системи у відносно товстих стрічках не відбувається, характерна блокова структура не утворюється. Проте, завдання отримання безблочних профільованих кристалів у вигляді стрічок великої товщини з виходом базисної межі на широкі поверхні, на сьогоднішній день ще не вирішена.

Дефектність будови стрічкових кристалів, вирощених в стандартній (заводській) і модернізованій теплових зонах, вивчали в поляризованому світлі за допомогою універсального конометра ПКС-125.

Для дослідження дислокаційної структури застосовували мікроскоп Zeiss Axioskop 40 A POL. Дислокації виявляли методом виборчого хімічного травлення. Виявлені фігури травлення підраховували на ділянках площею $\sim 0,50$ мм² уздовж ширини стрічки на різних відстанях від затравки. За отриманими даними оцінювали розподіл щільності дислокацій (ρ) по поверхні стрічки.

Для опису макроблочної структури використовувався рентгенівський дифрактометр ДРОН-1, більш тонка мікроблочна структура досліджувалася на трьохкристальному рентгенівському дифрактометрі в $\text{Cu K}\alpha 1$ випромінненні.

Термопластичні напруження в кристалах досліджували методом коноскопії в сходящомуся поляризованому світлі за допомогою мікроскопа МІН-8. За результатами вимірювань аномальної двуосності були розраховані залишкові внутрішні напруження відповідно до [81, 82].

Кристали правильної геометричної форми з мінімальним приповерхневим дефектним шаром, що не перевищує 150 мкм, були отримані на формоутворювачах з кутом робочої поверхні 120 і 130 град. На формоутворювачі з кутом 90 град, через його велику глибину (більшою,

ніж 8 мм), а також внаслідок значного температурного градієнта вздовж напрямку витягування мали місце складності в процесі затравлення. У разі, коли кут робочої поверхні складав 150 град, поряд з вrostанням кристала в капілярний канал спостерігалася також втрата їм форми, що задається формоутворювачем.

Після травлення на поверхні базиснограненої стрічки спостерігали чіткі симетричні ямки травлення трикутної форми. Геометрія ямок травлення відповідала кристалографії досліджуваної грані. Вершини фігур травлення на площині (0001) були спрямовані вниз по відношенню до затравочного кристала, на площині (000 $\bar{1}$) - вгору. Отримані ямки травлення обумовлені виходом на поверхню дислокацій, що рухаються уздовж площин першої і другої призми, перпендикулярних базисної поверхні. На картині травлення спостерігали також трикутні ямки з вершинами, зміщеними від центру, відповідні дислокаціям, які ковзають паралельно площинах піраміди, похилим до базисної грані.

Особливістю структури базисногранених стрічок є неоднорідність розподілу, яка однаково властива всім стрічковим профілям і пов'язана з високою швидкістю відводу тепла від зони кристалізації, що обумовлено великим відношенням площі випромінюючої поверхні до об'єму кристала (для досліджуваного профілю $S/V \sim 1.8$). Відмінності в розподілі дислокацій по поверхні блокової стрічки виражені більш чітко, ніж на безблочній (рис. 4.2).

Щільність дислокацій на протилежних широких поверхнях кристалів різниться. Так, число ямок травлення на межі (0001) приблизно в 2-3 рази менше, ніж на площині (000 $\bar{1}$).

Аналогічну картину спостерігали на протилежних поверхнях тонких базисногранених стрічок перерізом 30x1,5 і 50x1,5 мм [79]. Ця аномалія поки не має задовільного пояснення.

Загальний вигляд кристала, вирощеного в стандартній тепловій зоні, дефектна структура і розподіл (ρ) на початковому його ділянці наведені на рисунку 4.3; 4.4. Як бачимо, щільність дислокацій в середній частині стрічки протягом усього дослідженого ділянки перевищує щільність дефектів в областях, прилеглих до бічної частини.

Фігури травлення шикуються в ланцюжки, витягнуті паралельно напрямку вирощування в центральній області вже на ділянці розрощування кристала при значенні $\rho = 8,7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Утворенню, розвитку і перебудові дислокацій в центральних ділянках сприяють максимальні термопружні напруження в цих областях, тому що в ході вирощування середина стрічки перебуває при найвищих температурах.

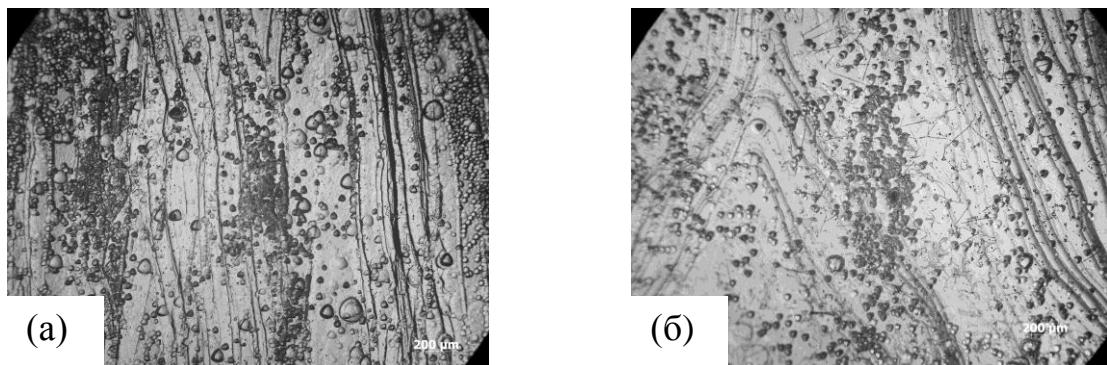


Рисунок 4.2 - Нерівномірність дислокаційної структури на початковій ділянці базиснограненої стрічки (на відстані 40 мм від затравки), (а) - стандартної, (б) - модернізованої теплових зонах.

У середній частині стрічки взаємодіють дислокації, що належать пересікаючимся призматичним і пірамідальним площинам ковзання. Наявність в малокутовій границі дислокацій з непаралельними площинами ковзання додатково її стабілізують.

Вивчення стрічки, отриманої в стандартній тепловій зоні, в поляризованому світлі показало, що при виході на розмір в центрі зростаючого кристала виникають оптичні неоднорідності у вигляді

смугастої структури, що розходяться далі віялоподібно по всій його площі (рис. 4.3). Як бачимо, в цій області спостерігаються скупчення дислокацій з щільністю до 10^6 см^{-2} , які збігаються зі скупченнями газових включень.

У місцях локального збільшення щільності дислокацій, де фігури травлення зливаються одна з одною, виникають кордони блоків. По мірі росту кристалу і збільшення кількості пір і напружень, ініційованих цими порами, спостерігається подальше зростання кількості дислокацій та поширення блоків на всю ширину стрічки. Щільність дислокацій в сусідніх блоках істотно розрізняється, причому при збільшенні довжини стрічки ця різниця збільшується.

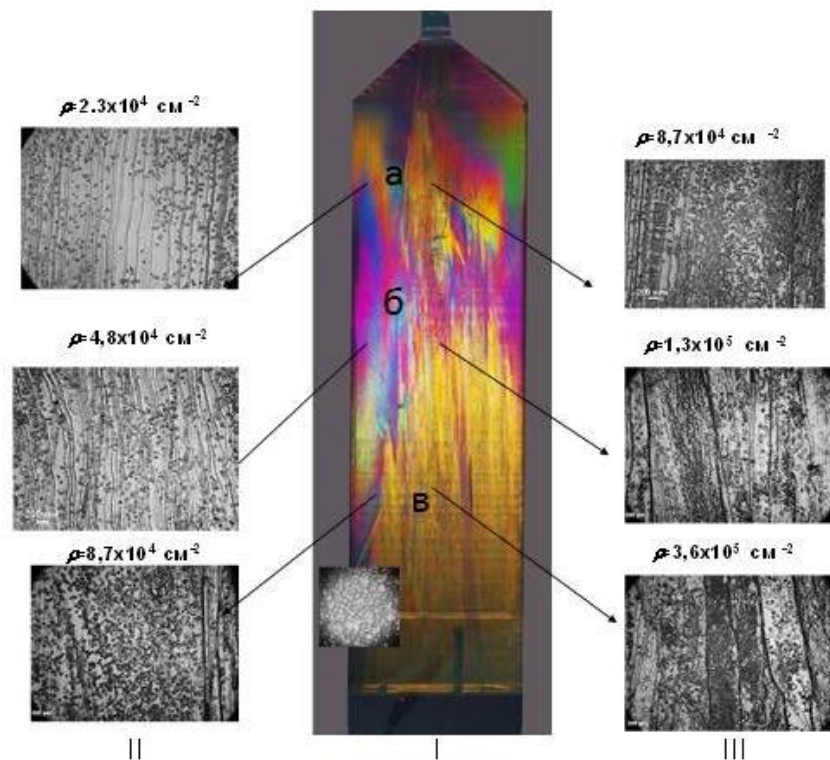


Рисунок 4.3 - Фото блочної базиснограненої стрічки в поляризованому світлі **I**, та дислокаційна структура в периферичній **II** і центральній **III** частинах на різній відстані від затравки: а) – 30 мм., б) – 60 мм., в) – 90 мм.

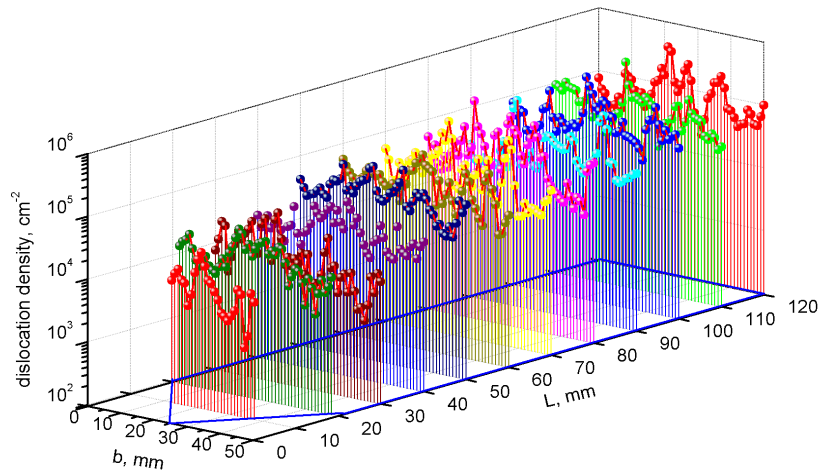
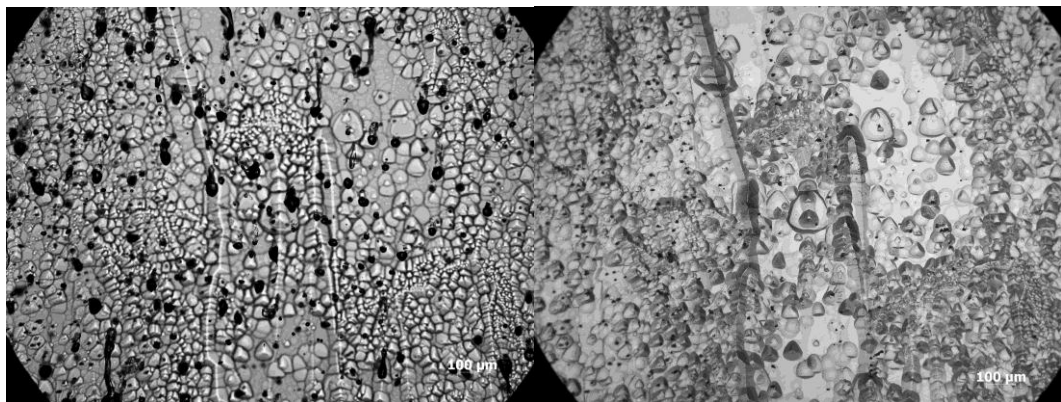


Рисунок 4.4 - Розподіл щільності дислокацій на поверхні базиснограненої блочної стрічки, де ρ - щільність дислокацій, b - ширина стрічки, L -довжина стрічки.



а)

б)

Рисунок 4.5 - Структура центральної частини стрічки, перші границі блоків: а) – проходяче світло, б) - відбите світло.

Так, на відстані від затравки 60 мм чисельність дефектів в областях, які розділені малокутовою границею, змінюється від $6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ до $(4-6) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. На ділянці, віддаленому від затравочного кристала на 90 мм різниця в щільності дислокацій змінюється в межах від $8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ до $(1-2) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. У центральних областях блокової стрічки спостерігаються також ділянки, орієнтація яких відхилялася від базисної площини, ширина таких областей збільшувалася по мірі збільшення довжини кристала (рис. 4.6).

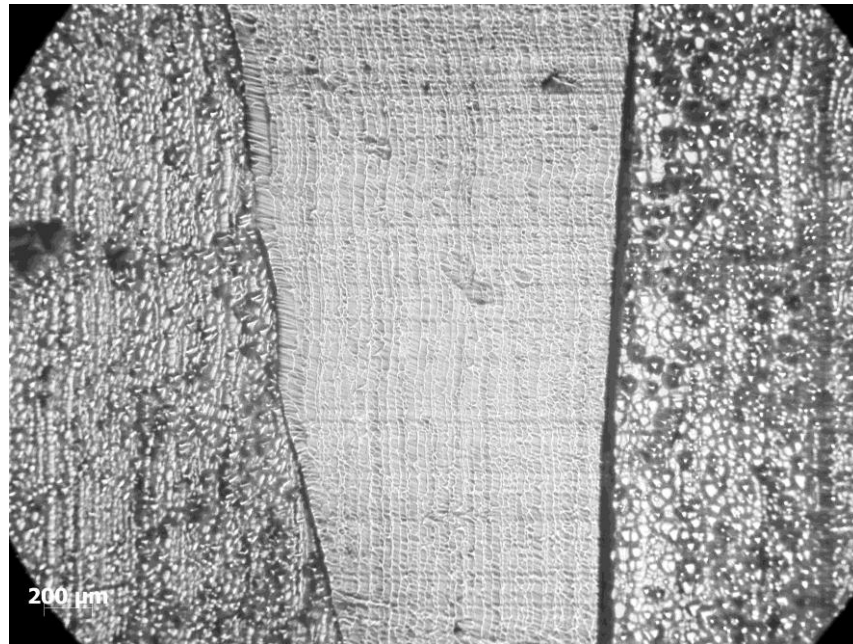


Рисунок 4.6 - Розорієнтовані ділянки на поверхні блокової стрічки на відстані від затравки 60 мм.

Як показали результати рентгендифрактометричного аналізу, максимальний розворот між макроблоками спостерігається в напрямку $(11\bar{2}0)$, перпендикулярному напрямку вирощування, при цьому кути розорієнтації збільшуються по мірі збільшення довжини кристала. Так, на відстані 30 мм від затравки кути розвороту між широкою бічною поверхнею кристала і межею блоку становили $\sim 1 - 4^\circ$, 60 мм - $\sim 1 - 6^\circ$, 90 мм - $\sim 2 - 9^\circ$. В кінцевих ділянках стрічки кути розорієнтація досягають $\sim 4 - 11^\circ$. У свою чергу структура макроблоків характеризується наявністю мікроблоків розорієнтувати на кути від декількох секунд в початковій ділянці стрічки, і до декількох десятків секунд в кінцевій її області. У напрямку $(10\bar{1}0)$, паралельному напрямку вирощування стрічки, кути розвороту між макроблоками істотно менше і знаходяться в межах $\sim 15 - 43'$.

На рисунку 4.7 наведені картини травлення і топограма розподілу щільності дислокацій по широкій поверхні стрічки (рис. 4.8), отриманої в модифікованої теплової зоні. В області розрощування кількість дислокацій

змінюється по ширині стрічки несуттєво. При виході кристала на постійний переріз розподіл дефектів стає більш нерівномірним, - щільність дислокацій в центральній частині досліджуваної стрічки, перевищує щільність дефектів в периферичних ділянках, проте в меншій мірі, ніж в блочній стрічці. Перші ділянки малокутових границь утворилися в середній частині кристала на відстані приблизно 200 мм від затравки в області з щільністю дефектів $7.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Критичне значення щільності дислокацій, при якій починаються процеси полігонізації в стрічці, отриманої в удосконаленій тепловій зоні, відповідає аналогічному значенню для стрічки, вирощеної в стандартній тепловій зоні.

У міру подальшого росту кристала щільність дефектів збільшувалася і в кінцевій ділянці стрічки становила близько 10^5 см^{-2} . Утворення блоків при зазначеній щільності дислокацій не спостерігалось.

На початковій ділянці безблочної стрічки довжиною близько 200 мм в поляризованому світлі в напрямку $[0001]$ спостерігали практично неспотворену коноскопічну фігуру. Утворення малокутових границь призвело до появи асиметрії форми і кольорової гама поляризаційно-оптичної картини цих ділянок. Смугастої структури, як у випадку блочної стрічки, в кристалах, вирощених у вдосконаленій тепловій зоні, не спостерігалось.

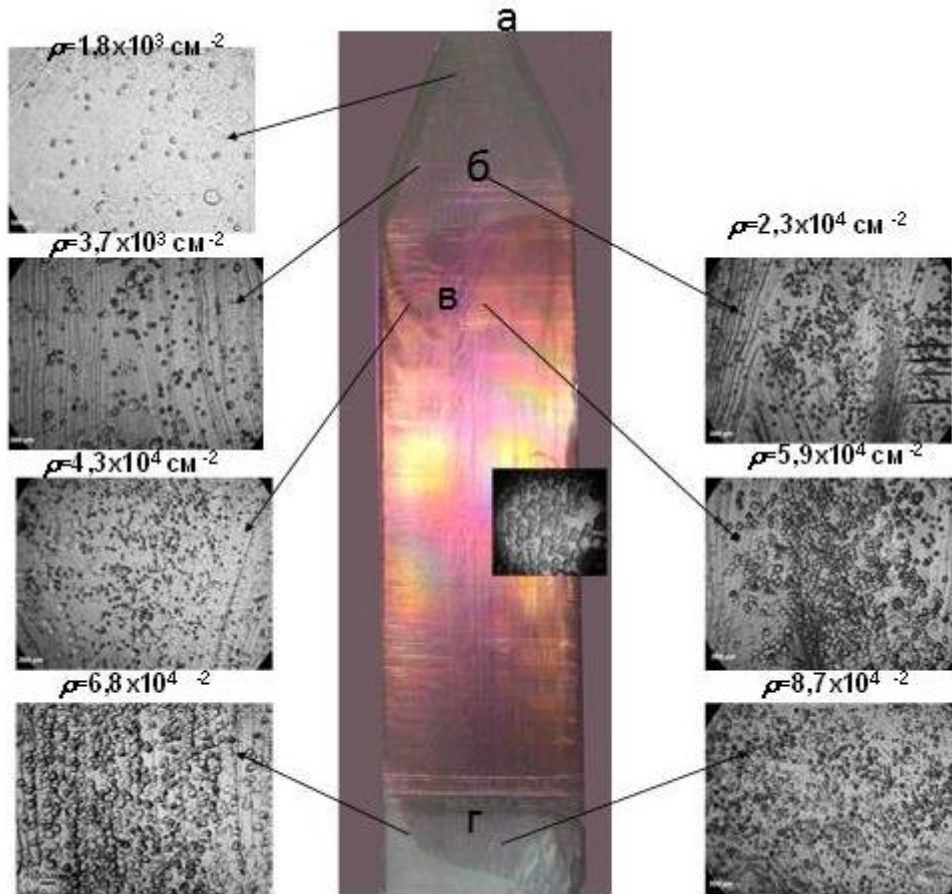


Рисунок 4.7. - Фотографія безблочної базиснограненої стрічки в поляризованому світлі І, і дислокаційна структура в периферичній ІІ і центральній ІІІ частинах на різних відстанях від затравки: а) 30 мм, б) 60 мм, в) 90мм, г) 200 мм.

Рентгендифрактометричні вимірювання підтвердив наявність мікроблоків в області неоднорідностей, які спостерігаються в поляризованому світлі, з розорієнтацією від 2 до 20 кутових секунд. При скануванні по довжині кристала спостерігається збільшення розворотів між блоками, які в кінці ділянки стрічки досягає 40 кутових секунд.

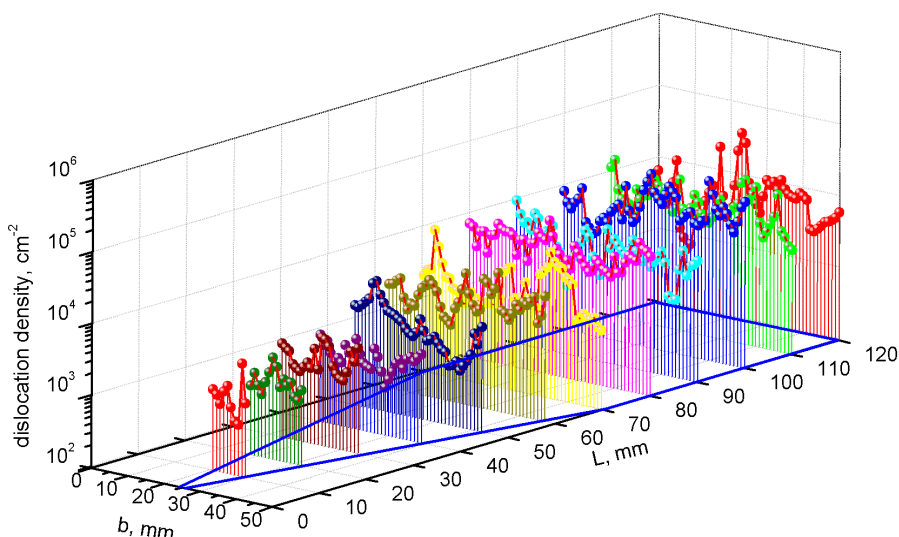


Рисунок 4.8 - Розподіл щільності дислокацій на поверхні базиснограненої безблочної стрічки, де ρ – щільність дислокацій, b – ширина стрічки, L – довжина стрічки.

Рентгендифрактометричні вимірювання підтвердив наявність мікроблоків в області неоднорідностей, які спостерігаються в поляризованому світлі, з розорієнтацією від 2 до 20 кутових секунд. При скануванні по довжині кристала спостерігається збільшення розворотів між блоками, які в кінці ділянки стрічки досягає 40 кутових секунд.

У вузьких областях близько 2,0 мм у края, як безблочної, так і блочної стрічок спостерігали збільшення щільності дислокацій протягом всієї дослідженої ділянки. Вивчення картини травлення показало, що поряд із скупченням дислокацій на краю кристалів формуються також окремі короткі ділянки малокутових кордонів. Блоки в цих вузьких областях на краях кристала не утворюються, навіть при щільності дислокацій, що перевищує кількість дефектів в середині стрічки.

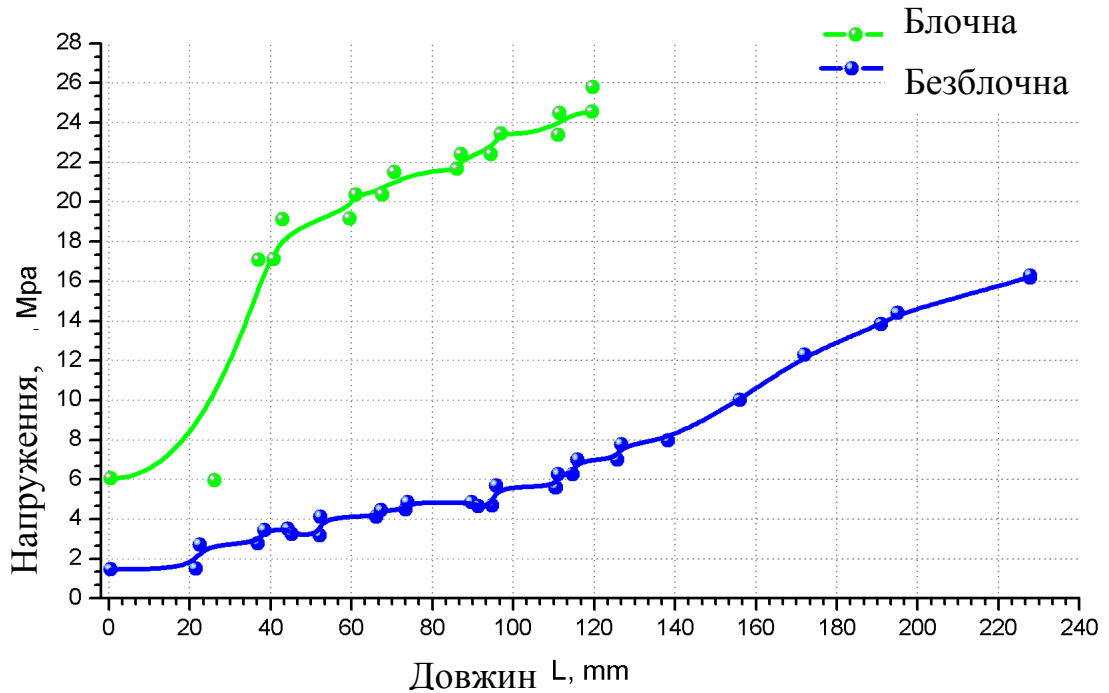


Рисунок 4.9 - Залишкові напруження на початкових ділянках блочних і безблочних базисногранених стрічок.

Це може бути пов'язано з тим, що пластична деформація у краю кристала відбувається при більш низьких температурах, ніж в центральній його частині. Спостережуване збільшення щільності дислокацій корелює зі збільшенням кількості пір у бічній поверхні кристала. Пори, будучи концентраторами напружень, сприяють збільшенню щільності дислокацій, в той же час домішки містяться в розплаві, які поряд з газовими включеннями також відтісняються до країв стрічки в процесі вирощування, перешкоджають руху дислокацій, ускладнюючи їх перебудову. На рисунку 4.9 наведено картина розподілу залишкових напружень в початкових ділянках базисногранених блочних і безблочних стрічок.

Як бачимо, рівень внутрішньої напруги в безблочній стрічці істотно нижче, ніж в блокової. В області розрощування стрічок сколювальні напруження в них складають, відповідно 2,5 і 7 МПа. У дефектному кристалі внутрішні напруження збільшуються в області появи блоків до 18

МПа. Далі зі збільшенням довжини кристала напруження наростають незначно, однак більшою мірою, ніж в безблочному кристалі. Особливості розподілу залишкових напружень в БГ блочних і безблочних стрічках корелюють з розподілом щільності дислокацій в даних кристалах і відображають процеси пластичної деформації під дією термічних напружень в процесі вирощування.

4.5 Досконалість структура лейкосапфіру вирощеного методом Чохральського

Дослідження досконалості структури проводились на ТРД в різних геометріях зйомки, з метою отримання інформації як з поверхні, так і об'єму вирощених кристалів. В таблиці 4.1 наведені усереднені значення характеристик досконалості структури. Аналіз ФКДВ отриманих в геометрії Брегга не показав суттєвої різниці в значеннях на півширини β та інтегральний потужності R.

Це свідчить про високу досконалість структури поверхні. Також була відсутня фрагментація КХ.

Дослідження кристалів в геометрії Лауе, яка дозволяє отримати інформацію з об'єму кристалів, показали фрагментацію КХ, що свідчить про наявність малокутових границь з кутами розорієнтації 2-5 кутових секунд. Середнє значення густини дислокацій для кристалів вирощених методом ГСК складає $\rho=2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, для кристалів, вирощених методом Чохральського $\rho=4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$. Наявність ефекту аномального проходження рентнівських променів свідчить про висрку досконалість структури, як поверхні, так і об'єму досліджуваних кристалів

Таблиця 4.1 – Характеристики досконалості структур кристалів вирощених методом ГСК та Чоохральського

	Геометрія Брега				Геометрія Лауе		Геометрія на проходження		Середня густина дислокацій ρ , см ⁻²
	Рефлекс (0006)		Рефлекс (00012)		Реф-лекс (30 $\bar{3}$ 0)	Реф-лекс (11 $\bar{2}$ 0)	Реф-лекс (30 $\bar{3}$ 0)	Реф-лекс (11 $\bar{2}$ 0)	
	$\bar{\beta}$, сек.	$\bar{R} \cdot 10^6$ рад.	$\bar{\beta}$, сек.	$\bar{R} \cdot 10^6$ рад.	$\bar{\beta}$, сек.	$\bar{\beta}$, сек.	$\bar{\beta}$, сек.	$\bar{\beta}$, сек.	
ГС К	6,7	4,83	6,5	13,09	6,9	6,9	6,7	6,8	$2 \cdot 10^4$
CZ	6,0	4,00	6,0	11,14	6,0	6,2	6,1	6,0	$4 \cdot 10^3$

4.6. Рентгенівська методика неруйнівного контролю дефектності поверхні та об'єму (глибина до 1,5 мм) заготовок і елементів із лейкосапфіру

На основі досліджень сапфіру вирощеного в різних теплових умовах була розроблена методика оцінки структурної якості кристалів і відбору зразків, які відповідають вимогам застосування їх в електронній техніці. Перед дослідженням кристалів, структурна якість заготовок оцінювалась по даним досліджувань зразків-супутників, вирізаних із різних ділянок великих сапфірових пластин.

Для визначення щільності дислокацій використовується метод трьох кристальної рентгенівської дифрактометрії. Підготовка зразків лейкосапфіру відбувається шляхом механічної обробки (МО) з наступним хіміко-механічним поліруванням (ХМП) для усунення впливу пошкодженого поверхневого шару. Для визначення щільності дислокацій в об'ємі необхідно використовувати зразки товщиною 0,45-1,50 мм, так як

при таких товщинах в кристалі працює динамічна теорія розсіювання рентгенівських променів. Орієнтація площини кристала відносно кристалографічної площини не повинна перевищувати 10 кутових хвилин. Для досліджень, також, можна використовувати зразки з дзеркальним сколом, у яких відсутній пошкоджений поверхневий шар.

Дослідження проводиться на ТРД в $\text{Cu K}\alpha_1$ випромінюванні. В якості перших двох монохроматорів використовувались кристали германію (щільністю дислокацій $\rho \leq 10^2 \text{ см}^{-2}$) з віддзеркаленням (333) для якого кут Бреґга $\theta = 45^\circ$, по схемі розташування (n, n). Для цих кутів віддзеркалення ($\theta \approx 45^\circ$) монохроматичний рентгенівський пучок, що падає на досліджуваний кристал за схемою (n, n, -n) практично повністю поляризований (частка паралельної складової поляризації $< 0.5\%$). Віддзеркалення від двох монохроматорів в положенні (n, n) створює монохроматичний пучок $\text{Cu K}\alpha_1$ з кутовою розбіжністю в площині падіння на досліджуваний зразок в межах 0,1-0,05^{''}. КДВ від досліджуваного кристала при такій монохроматизації практично не вимагають виправлення на інструментальне розширення у всій області кутів віддзеркалення.

Перед початком дослідження ТРД необхідно вивести в робочій режим, поступово підвищуючи напругу та струм. Дослідження відбувається при напрузі $U=40 \text{ кВ}$ і струмі $I=20 \text{ мА}$. Переміщення детектора рентгенівського випромінювання в нульове положення по шкалі гоніометра фіксується значення величини I_0 . З метою прецизійного виставлення детектора безпосередньо паралельно вихідному рентгенівському променю, необхідно використовувати щілину. Переміщенням детектора визначається максимум значення інтенсивності.

Зразок для дослідження кріпиться на гоніометричній приставці, яка дозволяє як переміщувати його в двох взаємоперпендикулярних напрямках, так і змінювати кут нахилу. При положенні «нуль» гоніометричного столика (досліджувана площина розташована паралельно

рентгенівському пучку) та нуль детектора, зразок переміщується таким чином, щоб отримати значення інтенсивності $\frac{I_0}{2}$. Крім переміщення зразка відносно рентгенівського променя, його необхідно обертати в екваторіальній площині (по ω), слідкуючи за показання інтенсивності. Виконуючи вище згадані дії, добиваємось значення інтенсивності $\frac{I_0}{2}$, це означає, що зразок знаходиться на головній осі гоніометра.

Знаючи кристалографічну орієнтацію площини досліджуваного кристала $\{hkl\}$, з'єднуємо детектор та столик гоніометра, переміщаємо їх на такий кут $\theta_{\{hkl\}}$, при якому відбувається дифракція рентгенівських променів:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

де θ – кут віддзеркалення, який дорівнює половині кута дифракції, тобто, куту між падаючим та дифрагованим пучком; n – ціле число; λ – довжина хвилі; d – міжплощинна відстань.

Роз'єднуємо детектор і столик, обертанням останнього по ω фіксуємо віддзеркалений пучок. Необхідно досягнути максимум інтенсивності. Для цього змінюємо кут нахилу зразка, переміщуємо зразок по ω , слідкуємо за показанням інтенсивності. Після знаходження максимуму за допомогою щілини, уточнюємо кутове положення детектора.

Виводимо кристал з положення віддзеркалення та при обертанні столика гоніометра за допомогою електродвигуна переміщенням по ω записуємо криві хитання (КХ). Від менших кутів θ до більших і в зворотному напрямку. Отриманні значення усереднюємо для усунення похибки. Отриманні данні підставляємо у формулу 2.1 та розраховуємо значення інтегральної потужності відбиття рентгенівських променів R . На основі порівняння експериментальних данних з графіком (рис. 4.1) робиться висновок про значення густини дислокацій. За даною методикою можна

визначати щільність дислокацій на поверхні зразків лейкосапфіру в інтервалі $10^2 - 10^7 \text{ см}^{-2}$ при точності визначення інтегральної потужності $\sim 2\%$.

Підготовка та розташування зразків для визначення густини дислокацій в об'ємі кристалів відбувається за вказаною вище методикою, відмінність лише в геометрії зйомки (геометрія Лауе). Аналізуючи криві хитання отримані при дифракції рентгенівського пучка, використовуючи значення перерізу пучка на зразку та підрахувавши кількість піків на КХ, можна оцінити густину дислокацій об'єму зразка. Середні значення густини дислокацій в об'ємі кристалів вирощених методами ГСК та Чохральського представлені в таблиці. 4.1.

Слід відмітити, що наявність ефекту аномального проходження рентгенівських променів, який спостерігається для зразків лейкосапфіру, свідчить про високу досконалість структури, як поверхні, так і об'єму досліджуваних кристалів і цей факт використовується як експрес метод оцінки якості зразків лейкосапфіру.

Розроблена методика неруйнівного контролю дефектності (поверхні та на глибині до 1,5 мм) елементів лейкосапфіру дозволяє вибрати зразки монокристалічних елементів лейкосапфіру, які відповідають вимогам до підкладок світлодіодів.

Висновки до розділу 4

Дослідження залежності густини дислокацій в лейкосапфірі, вирощеному методом ГСК у відновлювальному газовому середовищі, від кристалографічних площин показало, що мінімальна густина дислокацій відповідає площині (0001) $\rho \approx 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, максимальна $\rho \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$ площині (10 $\bar{1}2$).

Показано, що напівширина кривої хитання рентгенівського дифракційного відбиття, яка отримана в геометрії Брега, Лауе та геометрії на прорізок (ефект Бормана) для кристалів вирощених методом Чохральського лежить в межах 6,0-6,2 кут. сек., а для кристалів вирощених методом ГСК – 6,7-6,9 кут. сек.

Середня густина дислокацій в кристалах вирощених методом Чохральського та ГСК відрізняються в межах одного порядку, $4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ та $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ відповідно. За своєю якістю, кристали вирощені методом ГСК, лише незначно поступаються якості кристалам, вирощених методом Чохральського.

Розроблена методика неруйнівного контролю щільності дислокацій в лейкосапфірі для кристалографічних площин: (0001), (11 $\bar{2}0$), (10 $\bar{1}0$), (10 $\bar{1}2$)

Встановлено, що малокутові границі в досліджених профілях лейкосапфіру утворюються при щільності дислокацій $6-8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Утворення блоків відбувається в області скупчення пір в середині стрічки при виході її на розмір.

Отримані результати про дефектну структуру були використані для оптимізації технологічних параметрів росту для вирощування безблочних базисногранених кристалів корунду перерізом 50x15 мм та довжиною 450 мм.

Результати даного розділу опубліковані в роботах [2, 3, 5, 7, 12]

РОЗДІЛ 5**ЕФЕКТ АНОМАЛЬНОНИЗЬКОГО ПОГЛИНАННЯ
РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ (ЕФЕКТ БОРМАНА) В
ЛЕЙКОСАПФІРІ****5.1 Ефект Бормана**

Відкриття Борманом [83] Кемпбеллом [84] ефекту аномально низького поглинання рентгенівських променів досконалими кристалами дозволило експериментально досліджувати поширення хвильових полів всередині кристала та характеризувати більш повно досконалість структури.

Сутність ефекту Бормана полягає в аномально високій інтенсивності рентгенівського пучка, що пройшов через ідеальний кристал певної товщини, якщо той перебуває в відсекальовальному положенні. Монохроматичні рентгенівські промені, які падають на кристал, утворюють всередині нього дві стоячі хвилі (рис. 5.1), вузлові площини яких паралельні атомним площинам. Якщо кристал орієнтований так, що падаючий пучок I_0 становить бреггівським кут з сімейством площин $\{hkl\}$, то для одних стоячих хвиль вузли співпадуть з цими площинами. Якби атоми були нерухомими матеріальними точками, то хвиля проходила б без ослаблення. Але так як атоми мають кінцеві розміри, а в кристалах завжди є статичні і динамічні спотворення, то хвиля послаблюється. Однак відповідний коефіцієнт буде приблизно в 20 - 30 разів менше звичайного лінійного коефіцієнта поглинання μ .

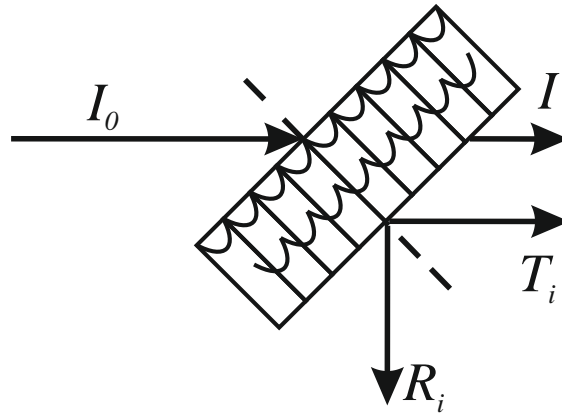


Рисунок 5.1. - Схематичне зображення ефекта Бормана, де I_0 – інтенсивність первинного монохроматичного рентгенівського променя; I – інтенсивність нормально ослабленого рентгенівського променя; T_i – інтенсивність аномально пройденого рентгенівського променя; R_i – інтенсивність рентгенівського променя віддзеркаленого в геометрії Лауе.

При виході з кристала монохроматична хвиля складається з аномально пройденого променя T_i і дифракційного R_i . Таким чином, на виході з кристала спостерігаються три променя: нормально ослаблений первинний I , аномально пройдений T_i і дифракційний R_i .

Експериментальні роботи, виконані на напівпровідникових монокристалах [85], на лужногалоїдних кристалах і кристалах Zn [86], показали високу чутливість цього методу навіть до незначних порушень в кристалічній решітці (наявності дислокацій, вакансій, домішок).

5.2 Ефект Бормана в лейкосапфірі, вирощеного методом ГСК з розміром прямокутної частини $300 \times 230 \times 30$ мм³

Слід зазначити, що більшість опублікованих до теперішнього часу робіт, пов'язаних з експериментальною перевіркою динамічної теорії, розвинутої Лауе і Захаріасеном, були виконані на двукристальних дифрактометрах. Як зазначається в [87], при таких вимірах не вдається одночасно отримати високу монохроматизацію і малу горизонтальну

росходимість рентгенівського пучка. Використання ТРД дозволило мінімізувати недоліки двухкристальних дифрактометрів, що дозволило отримати криві дифракційного віддзеркалення наближені до теоретичних, які описуються динамічною теорією розсівання рентгенівських променів.

В [85] було показано, що використання області наближення “товстого кристала”, коли з поверхні зразка виходить тільки одне хвильове поле, є найбільш оптимальним для дослідження найменших порушень в кристалічній решітці. Експериментально і теоретично було показано, що цій області відповідає прямолінійний хід залежності:

$$\ln i = -\mu_i t + y_i \quad (5.1)$$

де $i = T_i = R_i$, μ_i - інтегральний коефіцієнт інтерференційного поглинання, y_i - інтегральна характеристика, що дорівнює відрізку, який відсікається продовженням прямої від осі ординат.

Для досліджень з вирощених кристалів вирізалися зразки $\varnothing 20$ і 50 мм і прямокутні пластини 20×20 мм різної товщини з кристалографічною орієнтацією поверхні (0001) і відхиленням поверхні від кристалографічної площини $\Delta\theta \leq 0.25^\circ$. Бічні грані досліджуваних зразків орієнтувалися в напрямках $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ і з точністю $\Delta\theta \leq 0.5^\circ$. Ці зразки пройшли механічну обробку абразивом з різною зернистістю, а потім для видалення пошкодженого поверхневого шару проводилося фінішне хімічне полірування [57, 23]. Мірою відсутності спотвореного поверхневого шару на обох сторонах досліджуваного зразка служили рентгенодифракційні характеристики, зняті на ТРД: напівширина кривої коливання β , інтегральна потужність відбиття R , а також параметри шорсткості поверхні, зняті на атомно - силовому мікроскопі. Щільність дислокацій, отримана методом хімічного травлення і за величиною інтегральної

потужності відбиття рентгенівського пучка, в досліджуваних зразках складала $\rho \leq 10^4 \text{ см}^{-2}$. Вимірювання на ТРД проводилися в геометрії Бреґґа на відбиття для рефлексу (00012), і в геометрії Бреґґа - Лауе для рефлексу (30 $\bar{3}$ 0).

Область досліджуваних товщини складала $0,02 \leq t \leq 0,15 \text{ см}$, що відповідає зміні μt в межах $2,52 \leq \mu t \leq 18,90$. Розрахований для сапфіра лінійний коефіцієнт нормального фотоелектричного поглинання $\mu = 125,985 \text{ см}^{-1}$. Коефіцієнти масового поглинання μ/ρ для Al і O розраховувалися за даними [13] з внесенням поправки на Cu $K\alpha_1$ - випромінювання ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), так як в [13] наведено для $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$.

Експериментальні значення інтегральної потужності відбиття T_i та R_i для рефлексу (30 $\bar{3}$ 0), інтегральна потужність отримана в геометрії Бреґґа R_B для рефлексу (00012) та їх напівширини коливання β для зразків лейкосапфіру з різною товщиною наведені в таблиці 5.1.

Чисельні параметри, наведені в таблиці 5.1, показують, що для монокристалів сапфіра динамічне розсіювання рентгенівського пучка в наближенні товстого кристала справедливо для областей товщини $t = 0,45 - 1,50 \text{ мм}$. Напівширина кривих коливання β_{T_i} і β_{R_i} становить $\sim 7,3 \text{ кут. сек.}$, і ці значення трохи більше, ніж для зразків з нульовою щільністю дислокацій, для яких $\beta_{T_i}, \beta_{R_i} \sim 5,2 \text{ кут. сек.}$

Таблиця 5.1. Параметри відбиття рентгенівських променів, які характеризують досконалість структури лейкосапфіру для зразків різної товщини.

t , см	0,020	0,0287	0,045	0,054	0,081	0,110	0,150
μt	2,520	3,626	5,732	6,740	10,167	13,858	18,898
$R_B \cdot 10^6$ рад	10,20	9,98	9,80	9,87	9,85	9,84	9,90
$T_i \cdot 10^6$ рад	27,50	13,70	4,12	1,52	0,77	0,17	0,04
$R_i \cdot 10^6$ рад	18,50	10,60	3,73	1,52	0,771	0,171	0,036
T_i / R_i	1,49	1,29	1,10	1,00	1,00	1,00	1,00
$\bar{\beta}_{R_B}$, сек	6,2	6,0	5,8	5,9	5,8	5,5	5,7
$\bar{\beta}_{T_i}$, сек	7,8	7,4	7,3	7,4	7,3	7,3	7,4
$\bar{\beta}_{R_i}$, сек	7,7	7,4	7,3	7,4	7,2	7,2	7,3

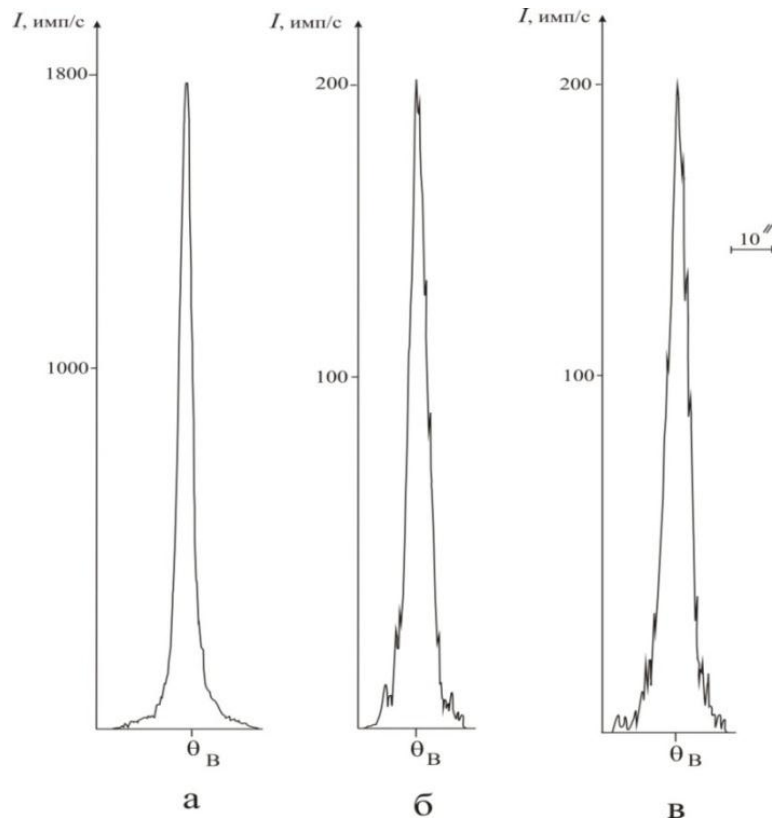


Рисунок 5.2 - Форми кривих дифракційного відбиття для зразків з товщиною $t = 1,10$ мм., отримані: а – в геометрії Брегга, рефлекс (00012); б – в геометрії Лауе, рефлекс $(30\bar{3}0)$; в - аномально пройдений (Борманівський) пучок, рефлекс $(30\bar{3}0)$.

Уширення КДВ для досліджуваних зразків в основному обумовлено наявністю малокутових дислокаційних границь і в меншій мірі - хаотичними дислокаціями. Загальна щільність дислокацій складає $\rho \leq 10^4$ см⁻².

Аналіз кривої коливання отриманої в геометрії Брегга (рис. 5.1.а) показує високу структурну досконалість поверхні. Натомість КДВ (рис. 5.1. б, в) відрізняються формою та на півшириною β , що в основному обумовлено наявністю малокутових дислокаційних границь і в меншій мірі - хаотичними дислокаціями. Загальна щільність дислокацій становить $\rho \leq 10^4$ см⁻². Основний внесок в ρ дають малокутові дислокаційні границі, які добре вирізняються на КДВ.

Аналіз форми КДВ, приведених на рисунку 5.2 б, в, дозволяє по фрагментації КДО розрахувати кількість піків, величину малокутових розворотів. Так, при ширині опромінюваної поверхні на зразку ~ 60 мкм і наявності п'яти піків з кутами розворотів $\Delta\theta=1-2$ кут. сек., відстань між блоками становить 5 - 15 мкм. Знаючи величину малокутових розворотів, можна розрахувати відстань між дислокаціями в границі виходячи з формули:

$$l = b / \Delta\theta \quad (5.2)$$

b - вектор Бюргерса.

У нашому випадку l змінюється в межах 50 - 100 мкм. Виходячи з цих даних можна оцінити щільність дислокацій, що знаходяться в малокутових границях блоків, яка становить $\rho = 1,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$. Слід зазначити, що КДВ, отримані в геометрії Лауе та Борманівська мають більш високу кутову роздільну здатність, ніж КДВ, записані в геометрії Бреґга. Це пов'язано з тим фактом, що в геометрії Бреґга в дифракції рентгенівського пучка бере участь поверхневий шар і має місце відмінність механізму розсіювання рентгенівського пучка в різних ділянках зразка з урахуванням різкого зменшення проникнення рентгенівського пучка в глибину кристала в області [8]. Наведені криві (рис. 5.2 б, в) більш повно характеризують досконалість структури об'єму зразка, так як в розсіянні бере участь вся товщина кристала.

Характер залежності інтегральної інтенсивності T_i і R_i в залежності від товщини досліджуваних зразків для кристалів сапфіра з $\rho \leq 10^4 \text{ см}^{-2}$ представлені на рис. 5.3. Як видно з рисунку, для товщини $t \leq 0,55$ мм спостерігається відхилення від лінійної залежності функцій $T_i = f_1(t)$ і $R_i = f_2(t)$ спостерігається перерозподіл енергії відбиття між T_i та R_i ($T_i \geq R_i$). Це є наслідком появи у поверхні виходу рентгенівського пучка двох хвильових полів, при цьому форми КДВ не змінюється у всій області

наближення кристала проміжної товщини в межах $t = 0,2 - 0,55$ мм. ($\mu t = 2,52 - 6,74$).

При товщині $t \leq 0,2$ мм, для яких $\mu t < 2,52$, слідує область наближення тонкого кристала з круто наростаючим ділянкою функції $T_i = f_1(t)$. Більш точно можна визначити області наближення тонкого, проміжного і товстого кристалів, побудувавши в напівлогарифмічному масштабі графіки залежності $\ln T_i = f_1(t)$ та $\ln R_i = f_2(t)$. Теоретичні обчислення μ_i, y_i , та експериментальні результати [6] показали наявність лінійної залежності:

$$\ln i = -\mu_i t + y_i \quad (5.3)$$

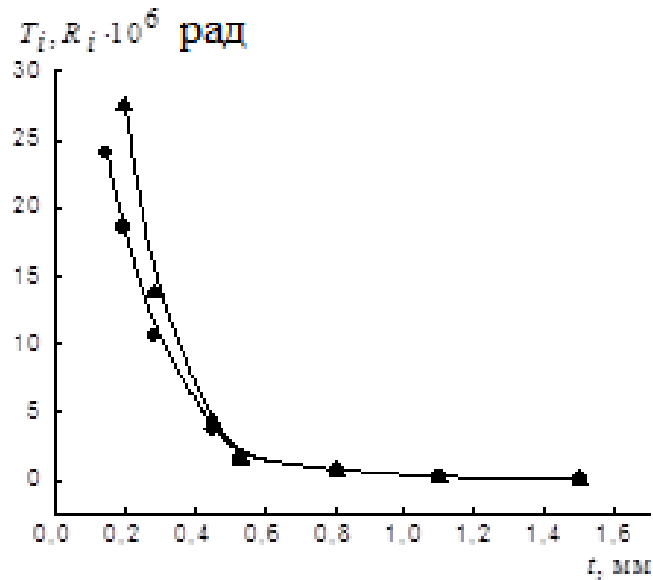


Рисунок 5.3 - Залежності інтегральної потужності віддзеркалення, отриманих в геометріях Лауе R_i (●) та аномально пройденого T_i (▲) рентгенівського пучка від товщини зразків.

для приближення толстого кристалла, когда $T_i = R_i = i$. Отримана експериментальна крива (рис. 5.3) підтверджує це і дозволяє експериментально визначити μ_i і y_i для монокристалів лейкосапфіра виходячи з формули:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\Delta \ln i}{\Delta t} \right) = -\mu_i \quad (5.4)$$

де μ_i можна розглядати як певний ефективний коефіцієнт поглинання, який характеризує область ($5,732 \leq \mu t \leq 18,898$) для наближення товстого кристала. Тому в області $\mu t > 5,72$ доцільно ввести поняття інтегральний коефіцієнт інтерференційного поглинання $\mu_i = 42,333 \text{ см}^{-1}$. Для монокристалів лейкосапфіру лінійний коефіцієнт нормального фотоелектричного поглинання $= 125,985 \text{ см}^{-1}$ і відношення:

$$\left(\frac{\mu_i}{\mu} \right) = (42.333/125.985) = 0.336, \quad (5.5)$$

Тобто, μ_i менше μ в три рази.

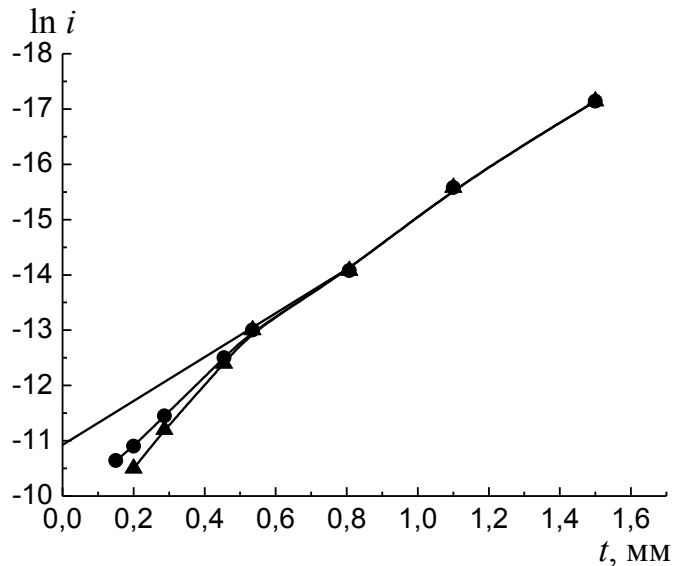


Рисунок 5.4 - Залежність інтегральної потужності відбиття $\ln R_i$ (●) та $\ln T_i$ (▲) від товщини кристала.

Так як продовження експериментальної прямої ($\ln i=f(t)$) перетинає вісь ординат не в нулі (рис. 5.4), то природно ввести другу інтегральну характеристику $= y_i - 10.8$, рівну відрізку, який відсікає пряма на осі ординат. Загалом μ_i і y_i слід розглядати як кількісні характеристики аномального проходження для випадку наближення «товстого» кристала. Слід зазначити, що область наближення «товстого» кристала, значення характеристик μ_i і y_i будуть відрізнятися в залежності від кристалів, відзеркалень [6, 7] і структурних дефектів в них. Проведено порівняння експериментально виміряних інтегральних інтенсивностей T_i та R_i з теоретичними [14]. Так, для R_i віддзеркалення

$$R_i = F_h (\mu t \varepsilon)^{-1/2} \exp[-\mu t (1 - \varepsilon)] \quad (5.6)$$

де F_h - дійсна частина структурного фактора, $\varepsilon = 1 - \left(\frac{\mu_i}{\mu} \right)$, отримана хороша відповідність. Величина $1 - \varepsilon$, де $\varepsilon \leq 1$, є одним з найважливіших параметрів динамічної теорії розсіювання.

З метою визначення чутливості різних рентгенодіфрактометричних методів дослідження до структурних дефектів і їх розподілу в кристалі на одному і тому ж зразку товщиною $t=0,807$ мм в геометрії Бреґга на відбиття і в геометрії Лауе на відбиття через об'єм кристала були записані криві хитання при скануванні досліджуваного зразка з кроком 1,5 мм в напрямку $[10\bar{1}0]$ відносно падаючого рентгенівського пучка. Аналіз ФКДВ, в залежності $\beta(l)$ та $R_B(l)$, для рефлексу (00012) на відбиття в геометрії Бреґга представлені на рис. 5.5. Не встановлено фрагментації КДВ, величина $\bar{\beta} = 5,7''$ і $\bar{R}_B(l) = 9.98 \cdot 10^{-6}$ рад., а зміна цих величин при скануванні не перевищило $\beta \leq \pm 2\%$ і $R_B \leq \pm 3\%$. Інструментальна похибка реєструючої системи при вимірюванні I_0 не перевищує 1%, вимірювані $R_B \sim 2\%$. Опромінена поверхня на досліджуваному зразку при вертикальній щілини на гоніометрі 2 мм становила $0,56 \text{ мм}^2$, при щілини 4 мм – $0,86 \text{ мм}^2$.

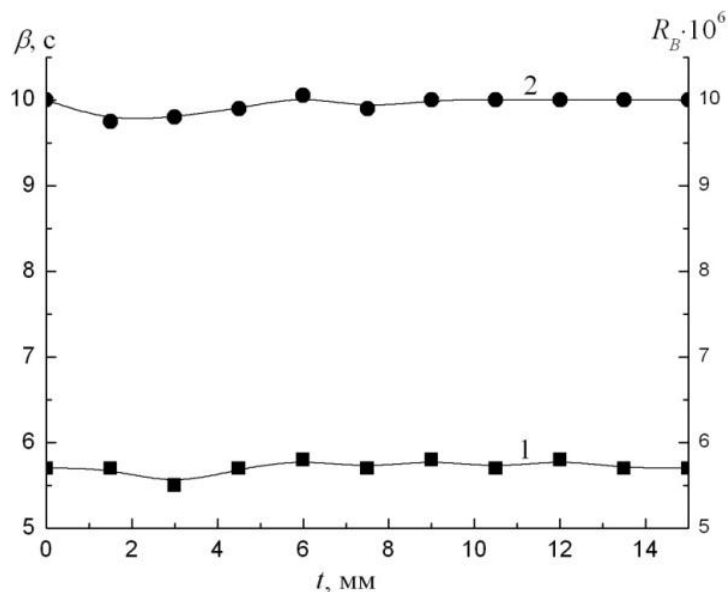


Рисунок 5.5 - Характер зміни напівширини кривої коливання β (1) і інтегральної потужності відбиття R_B (2) при скануванні по перерізу зразка, геометрія Брегга, рефлекс (00012).

Величина і характер зміни $\beta(l)$ і $R_B(l)$ підтверджують високу досконалість структури досліджуваного зразка.

Аналіз КДВ для рефлексу $(30\bar{3}0)$, отриманих в геометрії Лауе на, коли в відзеркаленні бере участь вся товщина кристала і інформація надходить з об'єму $V=0,39 \text{ мм}^3$ (опромінена поверхня $\sim 0,48 \text{ мм}^2$, $t=0,807 \text{ мм}$) при вертикальній щілині 2 мм і $V=0,58 \text{ мм}^3$ при вертикальній щілині 4 мм показав більш високу чутливість до структурних дефектів і характеру розподілу їх в об'ємі.

Спостерігалось підвищення кутової роздільної здатності на КДВ і зміна інтегральних характеристик μ_i і u_i по перерізу досліджуваного зразка (рис. 5.6). На всіх КДВ на проходження, відбиття T_i і R_i спостерігається фрагментація (рис. 5.2 б, в), обумовлена наявністю малокутових розворотів між блоками $\sim 0,5 - 2$ кут. сек. Тобто при загальній щільності дислокацій в кристалі сапфіра $\rho \geq 10^4 \text{ см}^{-2}$ виявлено наявність упорядкованих дислокаційних стінок, що дають розворот, який

передбачався раніше в [15]. Спостерігається зміна μ_i по перерізу зразка (рис. 5.6) при майже незмінному значенні y_i .

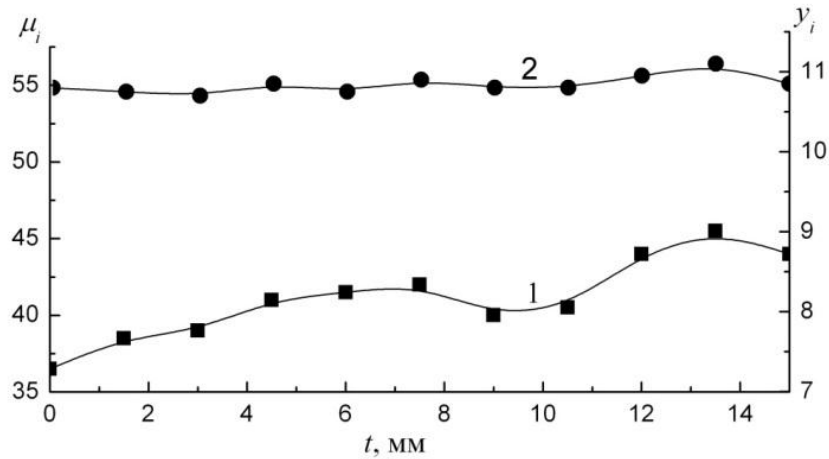


Рисунок. 5.6 - Характер зміни інтегральних характеристик μ_i (1) і y_i (2) по перетину зразка.

Спостережувана зміна обумовлена характером розподілу дислокацій в об'ємі кристала. Основний внесок в загальну щільність дислокацій в кристалі сапфіра для рефлексу $(30\bar{3}0)$ вносять впорядковані дислокаційні границі, в яких відстань між дислокаціями становить 50 - 100 мкм.

Спостереження аномального проходження рентгенівських променів (ефект Бормана) в зразках лейкосапфіру, вирощених методом ГСК, підтверджує високу досконалість їх структури і дозволяє більш детально дослідити характер розподілу дислокацій в об'ємі вирощеного кристала. Цей метод може бути ефективно використаний і при дослідженні інших дефектів в вирощеному кристалі [88], [89], та використовуватись як експрес-метод контролю якості кристалів.

Висновки до розділу 5

Вперше встановлено ефект аномального низького поглинання рентгенівських променів (ефект Бормана) в зразках лейкосапфіру вирощених методом ГСК з розміром прямокутної частини до $300 \times 230 \times 30$ мм³.

Визначена область товщин лейкосапфіру, для якої розсіювання рентгенівських променів описується в рамках динамічної теорії (наближення «товстого» кристала).

Використовуючи ефект аномального проходження рентгенівських променів в зразках лейкосапфіру, вирощених методом ГСК, досліджено характер розподілу дислокацій в об'ємі вирощеного кристала.

Встановлено, що при дослідженні рефлексу $[30\bar{3}0]$ в геометрії Лауе, в об'ємі $V=0,39$ мм³ концентрація дислокацій становить $\rho \geq 10^4$ см⁻² при відстані між дислокаціями 50 - 100 мкм. Це обумовлює формування упорядкованих дислокаційних стінок та призводить до малокутових розворотів між блоками $\sim 0,5$ -2 кут. сек.

Результати даного розділу опубліковані в роботах [4, 9]

ВИСНОВКИ:

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

1. Показано, що на поляризаційно-оптичній картині лейкосапфіру з розміром прямокутної частини до $300 \times 230 \times 30 \text{ мм}^3$, 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 $\geq 10^5 \text{ см}^{-2}$.
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 $\sim 1 \text{ мм}$ 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) $\rho \approx 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, максимальна $\rho \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$ 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 $\rho \leq 10^4 \text{ см}^{-2}$, відсутністю блочної структури, лейкосапфір, вирощений методом ГСК, з розміром прямокутної частини до $300 \times 230 \times 30 \text{ мм}^3$ 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 технологами для вдосконалення теплових вузлів, що підвищило вихід кінцевого продукту до 70-80%.

Список використаних джерел

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. Неразрушающие методы анализа совершенства структуры объема и приповерхностных слоев монокристаллических подложек из сапфира / В.Ф. Ткаченко, **О.А. Лукиенко** // IV-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Украина, Харьков, 15-18 сентября. – 2010. – С.31.

12. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с различной кристаллографической ориентацией поверхности / **О.А. Лукиенко** // V-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов». Украина, Харьков, 11-14 сентября. – 2011. – С.30.

13. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с ориентацией поверхности (0001) / **О.А. Лукиенко** // Международная школа-семинар молодых ученых «Функциональные материалы для науки и техники». Украина, Харьков, 10-13 сентября. – 2012. – С.28.

14. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК / **О.А. Лукиенко** // VII Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов». Украина, Харьков, 18-20 сентября. – 2013. – С.18.
15. Рубин и сапфир // Сб. статей под ред. М.В. Классен-Неклюдова Х.С. Багдасарова М.,: Наука. - 1974. - 236 с.
16. Е. Добровинская, Л. Литвинов, В. Пищик. Энциклопедия сапфира. Харьков.: НТК “Институт монокристаллов”. - 2004. – 508 с.
17. Е.Р. Добровинская, Л.А. Литвинов, Пищик В.В. Монокристаллы корунда. Киев: Наукова думка - 1994. - 311 с.
18. Е. Dobrovinskaya, L. Litvinov, V. Pishchik. Sapphire Other Corundum Crystals. Kharkov: Folio. - 2002. - 279 с.
19. Yu. V. Shvyd'ko, M. Lerche, H.-C. Wille, E. Gerdau, M. Lucht, H. D. Rüter, E. E. Alp, and R. Khachatryan X-Ray Interferometry with Microelectronvolt Resolution Phys. Rev. Lett.- . 2003. –V. 90. - P. 013904.
20. Schewe P., Riordon J., Stein B. Physics News Update. - 2003. – V. 56. - P.9-13.
21. Я.А. Валбис, Л.А. Литвинов, В.Д. Рыжиков А.с. 1410678. – 1988.
22. С.Д. Боровков, В.С. Коневский, Л.А. Литвинов. Экраны для диагностики пучка. Препринт ИФВЭ - 1990. – С.90-34.
23. С.І. Кривоногов. Розробка науково-технологічних основ хіміко-механічного полірування сапфіра для оптики та мікроелектроніки. // Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидат технічних наук. Харків. - 2014. – 148 с.
24. В.М. Пузикова, В.П. Семиноженко. Мировые тенденции развития технологий кристаллов сапфира. В сб. «Кристаллические материалы для оптики и электроники» Под ред. В.М. Пузикова. Харьков: НТК “Институт монокристаллов”. - 2012. – С.9 – 29.
25. C.F. Chatham. Little known facts in the art of growing gem crystals. – Proceedings of International Gemological Symposium. – 1982. – P.153-156.

26. Л.А. Литвинов. Все о рубине. Харьков: «Прапор». - 1991. - 150 с.
27. W.G. Pfann. Zone Melting. New York. - 1966. – 453 с.
28. W.Class, H.R.Nestor , G.T.Murray. Crystal Growth . Pergamon, New York .- 1967.- P.75-94.
29. R.A. Bakish. Introduction to Electron Beam Technology. New York Wiley. - 1962. – 452 p.
30. S. Kyropoulos. Dielektrizitatskonstanten regularer Kristalle / S. Kyropoulos // Zs. Phys. - 1930. - Bd. 63. - P.849-854.
31. G. Alombert-Goget, G. Sen, C. Pezzani, N. Barthalay , T. Duffar, K. Lebbou. Large Ti-doped sapphire single crystals grown by the Kyropoulos technique for petawatt power laser application// Optical Materials. – 2016. - V. 51. - P.1-4.
32. В.В. Баранов. Керування розподілом і зарядовим станом іонів активатору в Ті: сапфірі при вирощуванні методом ГСК.// Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидат технічних наук. – Харків. - 2019. – 157 с.
33. A.Horowitz, S.Biderman, D.Gazit, Y.Einav, G.Ben-Amar, M.Weiss. The growth of dome-shaped sapphire crystals by the gradient solidification method (GSM) // J. Cryst.Growch. – 1993. - V.128. - P.824-828.
34. D.C. Harris. Laser thermal shock testing of neutron-irradiated sapphire // Proc. SPIE. – 2003. - V. 5078. - P.61-70.
35. F. Schmid, C.P. Khattak, D.M. Felt. Producing Large Sapphire for Optical Applications // Am. Ceramic Soc. Bull. – 1994. - V.73. - P.39-44.
36. C.P. Khattak, F. Schmid, M.B. Smith. Correlation of crystallographic orientation with processing of sapphire optics // Proc. SPIE. – 1999. - V. 3060. - P.85-92.
37. D.Viechnicki, F.Schmid. Crystal growth using the heat exchanger method (HEM) // J. Crystal Growth. – 1974. - V. 26. - P.162-164
38. C.P. Khattak, P.J. Guggenheim, F. Schmid. Growth of 15-Inch Diameter Sapphire Boules // Proc. SPIE. – 2003. - V. 5078. - P.47-53.

39. G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley. Springer Handbook of Crystal Growth. Berlin: Springer. – 2010. – V. 1816.

40. J. Faria, S. Labor, D. Guignier, K. Lebbou. Titanium Distribution in Ti:Sapphire Single Crystals Grown by Czochralski and Verneuil Technique // Optical Materials. – 2016. - V. 51. - P 1-4.

41. Х.С. Багдасаров // Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов. Ч. 2. В кн.: IV Всесоюзного совещания по росту кристаллов. Выращивание кристаллов и их структура. Ереван, - 1972. - С.6-25.

42. А.В. Степанов. Новый способ получения изделий (листов, труб) непосредственно из расплава // Ж. техн. физики. - 1959. - Т.29. - С.381-393.

43. D.C. Stockbarger Temperature Gradient Control in Crystallization from the melt // Rev. Sci. Instr. - 1936. - V.7. - P.133-159.

44. D.C. Stockbarger. The production of large artificial fluorite crystals. // Disc. Farad. Soc. - V.5 - 1949. - P.294-299.

45. G. Tammann. A Textbook of metallography. New York - 1925. - P.26.

46. Л.В. Шубников. Избранные труды. Воспоминания. Киев: Наукова думка. - 1990. — 352 с.

47. Х.С.Багдасаров. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. – М.: Физматлит. - 2004. – 60 с.

48. С. В. Нижанковский, А. Я Данько., Е. В Кривоносов., В. М. Пузиков / Выращивание крупных кристаллов сапфира, активированного титаном, методом горизонтальной направленной кристаллизации в атмосфере аргона // Неорганические материалы. - 2010 - Т.46. - №1б.. - С.41.

49. А. Данько, В. Пузиков, В. Семиноженко, Н. Сидельникова. - Харьков:"ИСМА". Технологические основы выращивания лейкосапфира в восстановительных условиях. - 2009. – 272 с.

50. Н.П. Катрич, А.Я. Данько, В.Е. Качала, Ю.П. Мирошников. Способ выращивания оптических монокристаллов тугоплавких оксидов в

защитной среде низкого давления: Патент 18923А Украина. Заявл. 14.12.93. Опубл. 25.12.97. Бюл. №6. - С.з.1.117.

51. А.Я. Данько. Научные и технологические основы високорентабельного выращивания сапфира в защитных газовых средах. // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Харьков. - 2004. – 270 с.

52. А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов. Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов. М.: Наука - 1986. – 96 с.

53. В.Ф. Ткаченко, М.А. Ром, А.А. Бабиченко, В.П. Кузнецов. Трехкристальный рентгеновский дифрактометр для исследования монокристаллических материалов // ПТЭ. 1992. - №2. — с.277-278.

54. Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. Издательство иностранной литературы. Москва. – 1950. – 572 с.

55. В.Л. Миронов Основы сканирующей зондовой микроскопии – Нижний Новгород – 2004. – 114 с.

56. В.Л. Инденбом., Г.Е. Томиловский. Измерение внутренних напряжений в кристаллах синтетического корунда // Кристаллография. - 1958. - Т.3. - С.593-599.

57. A.T. Budnikov, E.A. Vovk, S.I. Krivonogov, A.Ya. Danko, O.A. Lukiyenko. Anisotropy of sapphire properties associated with chemical-mechanical polishing with silica // Functional Materials. – 2010. – V.17. - №4. - P.488-494.

58. В.Л. Инденбом. Известия академии наук СССР. Серия физическая. – 1973. –Т.37.. – С.2258-2263.

59. Е.Р. Добровинская, В.В. Куколь, В.В. Пищик, Г.М. Цигельницкий. Кристаллография. – 1975. - Т. 2. - № 20. – С.399.

60. К. Ельбаум. Субструктура кристаллов, выращенных из расплавов // УФН. – 1963. - Т.129. - №3. - С. 545-583.

61. Е.Р. Добровинская. Управление структурным совершенством монокристаллов корунда. М.:НИИТЭХИМ. - 1979. -23 с.

62. А.Н. Белая. Исследование неоднородностей распределения примесей и особенностей дислокационной структуры в кристаллах корунда, выращенных различными методами // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Харьков – 1981 – 176 с.

63. Г.Г. Лемлейн, Е.Д. Дукова. Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов // Кристаллография. – 1956. - Т.1, №3. – С. 351-355.

64. М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Получение совершенных кристаллов // В сб. «Проблемы современной кристаллографии», М.: Наука, - 1975. - с.91-92.

65. В. Пфан. Зонная плавка. М.: «Мир». - 1970. – 367 с.

66. С.В. Цивинский, Л.А. Маслова. Об условиях образования макроблоков в кристаллах, выращенных из расплава. // Изв. АН СССР. Серия физическая. – 1972. - Т.36. - №3. - С.575-580.

67. И.В. Салли, Э.С. Фалькевич. Производство полупроводникового кремния. М.: «Металлургия». - 1970 – 149 с.

68. Х.С. Багдасаров. Проблемы синтеза тугоплавких оптических монокристаллов. Рост кристаллов. - 1973. - Т.12. - С.179-195.

69. Х.С. Багдасаров, И.Г. Белых, Е.А. Федоров, М.Г. Любарский. Об образовании блочной структуры в кристаллах лейкосапфира. Тезисы докладов у Всесоюзного совещания по росту кристаллов. Тбилиси. – 1977. - С. 220-221.

70. С.В. Цивинский, Л.А. Маслова. Критическая плотность дислокаций в кристаллах, выращиваемых методами Чохральского, Степанова, Бриджмена // Изв АН СССР. Сер. физ. – 1971. - Т.35. - №3. – С. 514-519.

71. М.М. Черник, Е.Р. Добровинская. О наследовании дефектов структуры растущим кристаллом. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1972. - Т.36. - №3. - С.570-575.

72. M. I. Musatov. “GOI” Growth of Large perfect Sapphire Crystals // Book of lecture notes. First Int. School on Crystal Growth Technology. Switzerland. – 1998. - P. 624-628.

73. А. Н. Белая, Е. Р. Добровинская, В. В. Куколь, М. М. Миневиц, Л. П. Сивченко. Зависимость интегрального отражения рентгеновских лучей от плотности дислокаций в монокристаллах корунда. / Монокристаллы и техника. Харьков, ВНИИ монокристаллов. – 1976. Вып. 14. - С.49-53.

74. А.Б. Синани, А.С. Власов, Е.Л. Зильбербранд и др. Пластины лейкосапфира для прозрачных защит от высокоскоростного удара // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 2004. - Т. 68. № 6. - С.810-813.

75. П.В. Коневский. Прочность сапфира при экстремальных нагрузках: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Харьков. - 2004. - 150 с.

76. Е.Р. Добровинская, Л.А. Литвинов, В. В. Пищик. Монокристаллы корунда. К.: Наукова думка. - 1986. - 256 с.

77. Є.П. Андреев, Л.А. Литвинов. Патент Украины № 89883, заявка № а200808860 от 07.08.2008, опубл. 10.03.2010, Бюл №5.

78. И. Л. Шульпина, С.И. Бахолдин, В.М. Крымов, П.И. Антонов. Исследование реальной структуры базисноограниченных ленточных кристаллов сапфира Изв. АН СССР. Сер. физ. – 2009. – Т.73. - № 10. - С.1445–1450.

79. П.И. Антонов, В.М. Крымов, Ю.Г. Носов, И.Л. Шульпина. Выращивание базисноограниченных ленточных кристаллов лейкосапфира и изучение их дислокационной структуры // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 2004. - Т.68. - №6. - С.777-783.

80. Л.Л. Куандыков, С.И. Бахолдин, И.Л. Шульпина, П.И. Антонов. Модель образования блочной структуры в базисноограненных лентах сапфира // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 2004. - Т. 68. - № 6. - С.784-790.

81. В.Л. Инденбом, Г.Е. Томиловский. Измерение внутренних напряжений в кристаллах синтетического корунда // Кристаллография. - 1958. - Т.3. - №5. - С. 593-599.

82. А.В. Денисов, В.М. Крымов, Ю.О. Пунин. Исследование оптических аномалий и остаточных напряжений в базисноограненных ленточных кристаллах сапфира, выращенных методом Степанова // ФТТ. - 2007. - Т.49. - №3. - С. 454-459.

83. G. Borrmann. Über Extinktionsdiagramme der Röntgenstrahlen von Quarz / G. Borrmann // Zeitschrift für Physik. – 1941. – V. 42. – P. 157-162.

84. N. Kato. Integrated Intensities of the Diffracted and Transmitted X-rays due to ideally Perfect Crystal (Laue Case) // J. Phys. Soc. Jpn. – 1955. - V.10. - P. 46-55.

85. А.М. Елистратов, О.М. Ефимов. Влияние нарушений периодичности на эффект аномального прохождения рентгеновских лучей // ФТТ. - 1962. - Т. 4. - №9. - С. 2397-2410.

86. Л. Б. Загарий. Влияние нарушений периодичности решетки в монокристаллах KCl и Zn на динамическую дифракцию рентгеновских лучей. Автореферат кандидатской диссертации. Харьков: ВНИИ монокристаллов. -1972. - 20 с.

87. Г. Пинскер. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука. - 1982. - 221 с.

88. О.Н. Ефимов. Интегральные характеристики аномального прохождения рентгеновских лучей для кристаллов германия с дислокациями. // ФТТ. – 1963. - Т5. - №5. - С.1466-1476.

89. А.М. Елистратов, О.Н. Ефимов. Влияние примесей на аномальное прохождение рентгеновских лучей в Ge . // ФТТ. – 1963. - Т5. - № 7. - С.1869-1879.

Від автора

Вважаю необхідним висловити подяку своєму науковому керівнику д.т.н., с.н.с. О.М. Шеховцову, за підтримку та неоціненний внесок в написання роботи. Щиро вдячний колегам за низку проведених спільних досліджень, дружні поради, поміч при написанні статей та оформленні дисертації: к.фіз.-мат.н., с.н.с Л.О. Гриню, к.т.н., с.н.с О.О. Вовк, к.т.н., с.н.с С.І. Кривоногову, д.т.н., с.н.с. Е.Ф.Долженковій, к.фіз.-мат.н., с.н.с. М.А. Рому, пров. інженеру В.А. Цурікову . Щиро вдячний д.т.н., с.н.с. М.Б. Косміні за ряд цінних зауважень та рекомендацій зроблених при підготовці роботи. Отримання результатів було б неможливо без людей, які визначали ідеологію розвитку технології вирощування лейкосапфіру методом ГСК в Інституті монокристалів НАН України та які пішли із життя: академік НАН, д.фіз.-мат.н. В.М. Пузіков, д.т.н., зав. відділом О.Я.Данько, к.фіз.-мат.н., с.н.с В.Ф.Ткаченко.

Робота над дисертацію проходила при підтримці моєї мами та близьких.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ 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.Krivosnogov // 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 epitaxial 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. Неразрушающие методы анализа совершенства структуры объема и приповерхностных слоев монокристаллических подложек из сапфира / В.Ф. Ткаченко, **О.А. Лукиенко** // IV-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Украина, Харьков, 15-18 сентября. – 2010. – С.31.

12. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с различной кристаллографической ориентацией поверхности / **О.А. Лукиенко** // V-я Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов». Украина, Харьков, 11-14 сентября. – 2011. – С.30.

13. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК с ориентацией поверхности (0001) / **О.А. Лукиенко** // Международная школа-семинар молодых ученых

«Функциональные материалы для науки и техники». Украина , Харьков, 10-13 сентября. – 2012 . – С.28.

14. **Лукиенко О.А.** Совершенство структуры кристаллов сапфира, выращенных методом ГНК / **О.А. Лукиенко** // VII Международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов». Украина , Харьков, 18-20 сентября. – 2013 . – С.18.

в межах 5-50 кутових секунд та існуванням структурно-неоднорідних областей перерізом ~ 1 мм і довжиною до декількох сантиметрів, які складаються блоків розорієнтованих від 1 до 5 градусів, була проведена модернізація теплового вузла. В результаті модернізації була зменшена ступінь неоднорідності теплового поля за рахунок використання двохсекційного нагрівача оригінальної конструкції з незалежним управлінням кожної секції для керування як вертикальним градієнтом температури, так і характером конвективного теплообміну на границі “кристал-розплав”

Нова конструкція теплового вузла обумовлює температурні умови для отримання кристалів високої структурної досконалості та оптичної якості при виході кінцевого продукту 70-80%. Це забезпечує конкурентноспроможність даної технології на світовому ринку сапфіру.

Завідувач відділу лазерних та оптичних монокристалів.

кандидат технічних наук

С.В.Ніжанковський

Вчений секретар

канд. фіз.-мат. наук

К.М. Кулик