

Badania metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej defektów strukturalnych monokryształów $Y_3Al_5O_{12}$ silnie domieszkowanych neodymem

1. WPROWADZENIE

Monokryształy $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) z dużą domieszką neodymu są jednym z podstawowych materiałów stosowanych do wytwarzania laserów krystalicznych. Silne domieszkowanie neodymem powoduje pewne utrudnienia w otrzymaniu monokryształów YAG o doskonałości strukturalnej i możliwie jednorodnym rozkładzie domieszki - niezbędnych z punktu widzenia zastosowań.

W literaturze istnieje niewiele prac dotyczących badania doskonałości strukturalnej monokryształów YAG. Tego typu badania omawiano w pracach [1-6]. Jednym z podstawowych narzędzi stosowanych do badań doskonałości strukturalnej monokryształów jest rentgenowska topografia dyfrakcyjna. Przykłady badań topograficznych można znaleźć w pracach Cockayne'a [2, 3], Belouet'a [4], Mai Zhen-Hong'a [5], Tolksdorf'a [6]. Badania monokryształów YAG prowadzone w Pracowni Rentgenowskiej Z-1 ITME były publikowane przez nas w pracach [7-10].

W niniejszej pracy chcielibyśmy przedstawić najbardziej charakterystyczne wyniki otrzymane podczas badań monokryształów YAG wytwarzanych w Zakładzie Monokryształów Tlenkowych ITME. Szczególną uwagę poświęciliśmy badaniom początkowych części monokryształów - tuż przy zarodki. W obszarach tych występuje zwykle zwiększona koncentracja defektów krystalograficznych, będąca wynikiem niedoskonałej krystalizacji na zarodki, oraz różnych - w stosunku do stosowanych przy wyciąganiu pozostałej części kryształu - parametrów. Badanie obszarów początkowych pozwala na śledzenie procesów generacji różnych defektów oraz efektywności podejmowanych sposobów ich eliminacji.

2. METODYKA BADAŃ

Do badań stosowano trzy metody rentgenowskiej topografii: Langa, spektrometru dwukrystalicznego i Berge-Barretta.

Metoda Langa umożliwiła uzyskiwanie odwzorowań najistotniejszych defektów z całej objętości próbek. Topogramy wykonywano początkowo w promieniowaniu $\text{AgK}\alpha$ w refleksach 880, później z uwagi na lepsze wyniki w promieniowaniu $\text{CuK}\alpha$, w refleksach 444 i 422.

Metoda topografii dwukrystalicznej jest bardziej czuła na wiele typów defektów, w szczególności o małym gradiencie deformacji. Do realizacji metody stosowano układ 620_{Si} , -888_{YAG} z monochromatorem krzemowym.

Najmniej czułą metodę Berga-Barretta stosowaliśmy do odróżniania obszarów ściankowanych od ewentualnych wytrąceń obcej fazy i wykrywania dużych dezorientacji, większych niż $16'$.

W aktualnym etapie prowadzono również precyzyjne badania stałej sieci na spektrometrze dwukrystalicznym. Zastosowano oryginalną metodę usuwającą wady stosowanej zwykle do pomiarów na spektrometrze zmodyfikowanej metody Bonda [11]. Wady te to głównie zmiany punktu padania wiązki, związane z dużym kątem obrotu próbki, oraz silne rozmycie krzywej (+, +) utrudniające pomiar i obniżające jego dokładność. W pozycji (+, +) nie była również możliwa topograficzna kontrola punktu padania wiązki. Wady te zostały w dużym stopniu usunięte w aktualnie zastosowanej metodzie polegającej na pomiarze różnicy kątowej między maksimami odbicia dla refleksu 888 - θ_1 i 444 - θ_2 . W przypadku refleksu 888 mamy do czynienia z układem spektrometru bardzo bliskim równoległemu, a w przypadku refleksu 444 mamy do czynienia z nierównoległym układem +, -, dającym względnie wąską krzywą przy dużej intensywności podwójnie odbitego promieniowania. Stosując aktualnie dość szeroką wiązkę uzyskiwano informację uśrednioną z większej części kryształu.

Pewną trudność stanowi wyrażenie stałej sieci przez różnicę $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$. W aktualnych pomiarach postąpiono w prosty sposób obliczając na podstawie $\theta_1 - \theta_2$ pewną poprawkę do pewnej przyjętej wstępnie wartości stałej sieci (ozn. d_t), która powinna być zbliżoną do mierzonych stałych sieci. Aktualnie przyjęto za tę wartość wstępną, podawaną w literaturze, stałą sieci niedomieszkowanego YAG. Na podstawie d_t obliczono z uwzględnieniem poprawki na załamanie wartość teoretycznej różnicy kątów Bragga.

$$\Delta\theta_t = \theta_{1t} - \theta_{2t} - \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{N\lambda^2}{\pi} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta_1} - \frac{1}{\sin 2\theta_2}$$

gdzie wartości θ_{1t} i θ_{2t} są równe:

$$\theta_{1t} = \arcsin \frac{\lambda \sqrt{182}}{2d_t} \quad \theta_{2t} = \arcsin \frac{\lambda \sqrt{48}}{2d_t}$$

gdzie: λ jest długością fali,

$$\frac{e^2}{mc^2} \text{ klasyczny promień elektronu,}$$

N - liczba elektronów w jednostce powierzchni.

Rzeczywista wartość stałej sieci jest uzyskiwana ze wzoru:

$$d_e = d_t - (\Delta\theta_t - \Delta\theta_e) \left(\frac{1}{\operatorname{tg}\theta_1} - \frac{1}{\operatorname{tg}\theta_2} \right) d_t$$

Należy zwrócić uwagę, że wartość $\Delta\theta_t$ musi być obliczona z dokładnością do odpowiednio dużej liczby cyfr znaczących (ułamków sekund kątowych) - oczywiście wymaga to odpowiedniej liczby zer znaczących w d_t . W aktualnej wersji metody mamy do czynienia z podobnym źródłem błędu, jak dla metody Bonda. Można wykazać, że w tym pomiarze popełnione błędy są w gruncie rzeczy mniejsze niż poprzedniej wersji metody. W szczególności w dużym stopniu redukuje się wpływ obciążonej największym błędem poprawki na załamanie. Dokładność aktualnie prowadzonych pomiarów limitowana jest głównie lokalizacją maksimów odbijających. Sprawdzona eksperymentalnie powtarzalność lokalizacji w granicach 0,0001 zapewnia dokładność pomiaru lepszą niż cztery cyfry znaczące po przecinku.

Do badań przygotowano próbki wycinane prostopadle do osi wzrostu z początku i końca monokryształu. Wśród badanych próbek były dwie serie po trzy monokryształy otrzymane z jednego wsadu masy tyglowej odpowiednio uzupełnianej. Do realizacji naszych prac wybrano między innymi kilka silniej zdefektowanych monokryształów, aby lepiej poznać rodzaj i naturę występujących defektów. Ponadto wycinano próbki wzdłuż osi wzrostu z początkowych części kryształu bezpośrednio przy zarodki. Wszystkie próbki były obustronnie polerowane mechaniczno-chemicznie w Zakładzie Obróbki Mechaniczno-Chemicznej ITME.

3. WYNIKI BADAŃ

Uzyskane wyniki omówimy na przykładzie wybranych próbek. Ogólnie można powiedzieć, że jest wyraźna różnica pomiędzy próbkami pochodzącymi z początkowej i końcowej części kryształu. Przykłady topogramów, takich próbek pokazano na rysunku 1 i 2. Można zauważyć, że próbki pochodzące z dolnych części kryształu odznaczają się wyraźnie lepszą jakością strukturalną niż próbki pochodzące z początkowych części kryształu. W dolnych partiach występują na ogół tylko pierścienie segregacyjne oraz obszar ściankowany (rdzeń) w środku kryształu. Na płytkach pochodzących z początkowych części kryształu obserwuje się ponadto charakterystyczne objętościowe defekty, których układ jest wyraźnie związany z rdzeniem. W niektórych przypadkach mają one kształty wydłużone lub okrągłe i rozkładają się promieniście wokół rdzenia, Szereg bardzo istotnych wniosków dotyczących tych defektów można wysnuć z topogramów uzyskanych metodą Berga-Barretta (rys. 3). Można zauważyć, że omawiane defekty dzielą się na dwie kategorie. W przypadku pierwszej można dość jednoznacznie stwierdzić, że jest to również rodzaj

obszaru ściankowanego. W tym przypadku na topogramach Berga-Barretta obserwuje się jedynie kontrast ekstynkcyjny na granicach tych defektów, a ich środkowa część odbija promieniowanie tak jak reszta kryształu. Podobna sytuacja ma zresztą miejsce w przypadku rdzenia. Drugą kategorię defektów stanowią te, których wewnątrz nie odbija promieniowania. Mogą to być obszary o dezorientacji większej niż 15' lub obszary zawierające inną fazę krystaliczną. Nasze dotychczasowe badania [9] prowadzone za pomocą rentgenowskich metod mikrodyfrakcyjnych i rentgenowskiej analizy fazowej wskazują raczej na pierwszą ewentualność, lecz niektórzy autorzy, jak np. Bagdasarow [1], sugerują występowanie fazy $YAlO_3$.

Badania kryształów wyciąganych kolejno z jednego wsadu nie wykazały zasadniczo istotnych różnic w obrazie defektów kolejno wyciąganych monokryształów. Obserwowano natomiast różnice stałej sieci. Obserwowano przede wszystkim wzrost stałej sieci w granicach do $\Delta a = 0,0011$ w dolnej części kryształu, co jest związane prawdopodobnie ze zwiększoną ilością neodymu. Można zauważyć również pewną tendencję do stopniowego wzrostu stałej sieci w kolejno wyciąganych monokryształach z jednego wsadu (tabela 1).

Tabela 1. Zestawienie wyników badania stałej sieci próbek pochodzących z początku i z końca dwu serii kolejno wzrastających monokryształów

Numer próbki	Miejsce wycinania próbki	Kolejność wyciągania	Stała sieci
1	początek	I	12,0106
2	koniec	I	12,0109
3	początek	II	12,0102
4	koniec	II	12,0113
5	początek	I	12,0095
6	koniec	I	12,0105
7	początek	II	12,0100
8	koniec	II	12,0111
9	początek	III	12,0102
10	koniec	III	12,0110

Badania topograficzne próbek wycinanych wzdłuż osi wzrostu z początkowych części kryształów ujawniły zasadniczo podobne rodzaje defektów jak omawiane poprzednio, a mianowicie: pierścienie segregacyjne, związane z wynikającymi ze zmian parametrów wzrostu zmianami składu chemicznego, przebiegający wzdłuż środka kryształu rdzeń, i defek-

ty objętościowe o wydłużonych kształtach. Bardziej istotne obserwacje dotyczą natomiast geometrii obserwowanych defektów, które omówimy na przykładzie dwóch próbek wyciętych wzdłuż osi kryształu. W przypadku pierwszej (rys. 3) przytaczamy topogramy uzyskane wszystkimi trzema metodami topograficznymi, zaś drugiej - tylko metodą Langa i spektrometru dwukrystalicznego (rys. 4). Przebieg pasm wzrostu (pierścieni segregacyjnych), szczególnie dobrze widoczny na odwzorowaniach topograficznych otrzymanych metodą Langa, daje nam wyobrażenie jak wyglądał front krystalizacji w momencie powstawania monokryształu.

We wszystkich badanych próbkach układ pasm wzrostu miał charakterystyczny wklęsły kształt o dużym nachyleniu sięgającym 50° przy rdzeniu, przechodzący w prostoliniowe odcinki nachylone pod kątem około 20° do płaszczyzny czołowej (111) w środkowej części kryształu - w miejscu rdzenia.

Na większości badanych próbek widoczna była charakterystyczna, złożona struktura rdzenia tworząca w przekroju pionowym cztery strefy. Można powiedzieć, że rdzeń składa się jakby z trzech zrosniętych "facet" otulonych zewnętrznym płaszczem, co ilustruje również topogram próbki wyciętej w poprzek kryształu, przedstawiony na rysunku 5. W obszarze tych "facet" układ pasm wzrostu jest nachylony pod kątem około 20° . Fakty te sugerują, że w trzech sektorach rdzenia wzrost kryształu następuje wzdłuż płaszczyzn (112). Ponadto można zauważyć charakterystyczne przewężenia rdzenia związane ze zmianami parametrów technologicznych w trakcie wzrostu kryształu.

Obserwowane w próbce defekty objętościowe mają wyraźnie wydłużone, rurkowate kształty. Z uwagi na dużą gęstość trudno jest te wszystkie defekty rozdzielić, lecz można zaobserwować rozchodzenie się tych defektów w wachlarzowatych wiązkach w wielu kierunkach. Trudno jest jednoznacznie wykluczyć występowanie wśród tych defektów także wiązek dyslokacji. Topogramy wykonane metodą Berga-Barretta wykazują, że tylko nieliczne z defektów objętościowych zawierają materiał nie odbijający promieniowania.

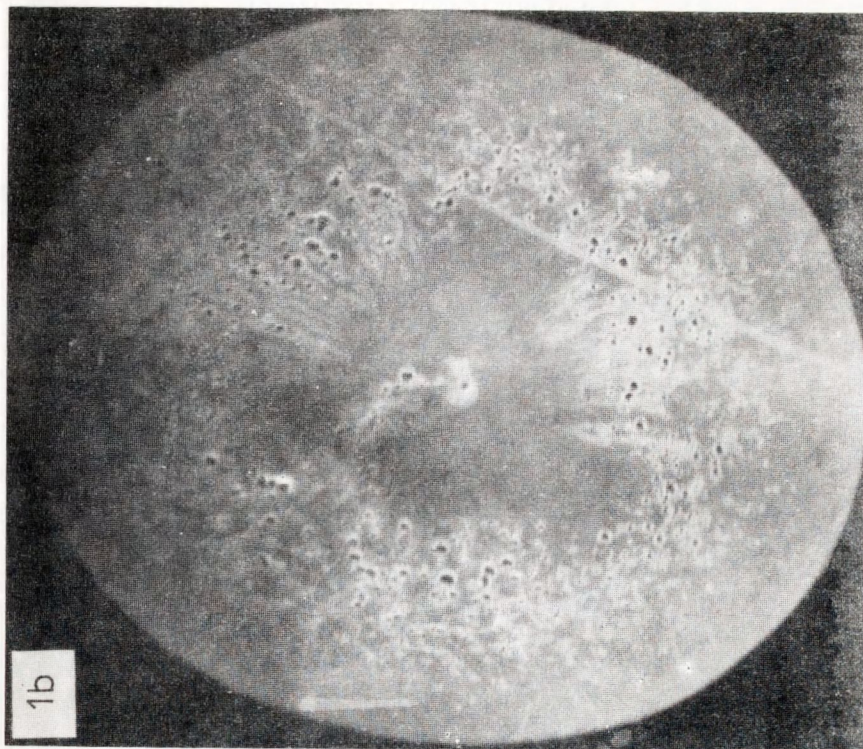
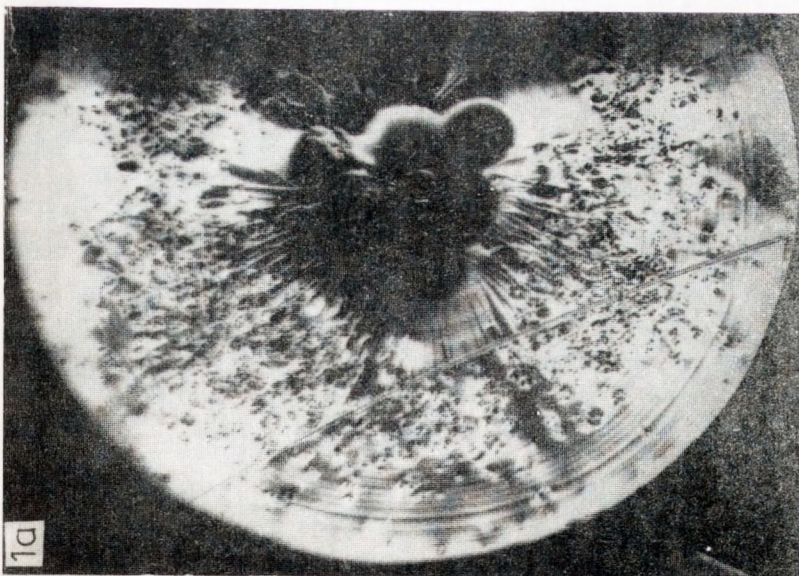
Na próbce przedstawionej na rys. 3 obserwuje się również stosunkowo duże obszary ściankowane. Szczególnie ciekawy wydaje się jeden z defektów objętościowych - dość rozległy, ciągnący się wzdłuż brzegu próbki (wzdłuż tworzącej stożka). Jest on bardzo dobrze widoczny na topogramie dwukrystalicznym ze względu na brak odbicia promieniowania w całym obszarze jego występowania (rys. 3). Na topogramie otrzymanym metodą Berga-Barretta występuje w tym samym obszarze wyraźna zmiana kontrastu od części ciemnej nieodbijającej do coraz jaśniejszej, by w końcu przejść w pobliżu krawędzi w kontrast świadczący o dobrej jakości strukturalnej. Sugeruje to, że w trakcie wzrostu kryształu defekt ulegał stopniowemu niemal ciągłemu zanikowi. Obydwa rozpatrywane

topogramy nie dawały odpowiedzi na pytanie jaki to jest defekt. W omawianym przypadku rozstrzygające okazało się odzworowanie otrzymane metodą Langa (rys. 3). Jak widać w interesującym nas obszarze nastąpiła dyfrakcja promieni rentgenowskich, co świadczy o tym, że w obszarze tym jest monokryształ YAG tylko o pewnej dezorientacji (w stosunku do reszty kryształu), która zmieniała się w sposób ciągły w czasie wzrastania kryształu.

Badane płytki wykazywały również występowanie pewnych naprężeń powodujących wykrzywienie płytek wycinanych wzdłuż osi wzrostu, objawiające się wychodzeniem z refleksu fragmentów próbek na topogramach dwukrystalicznych.

4. WNIOSKI

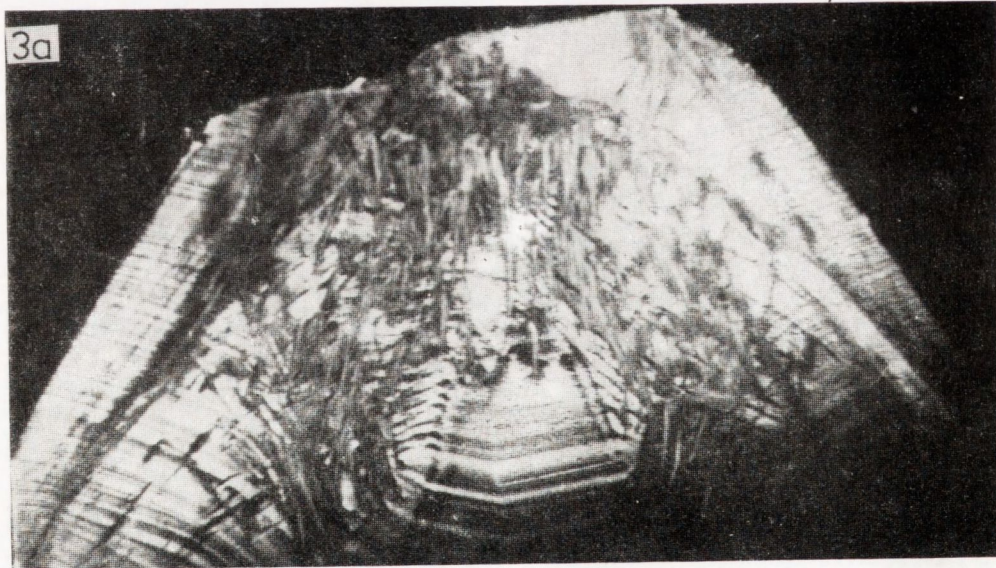
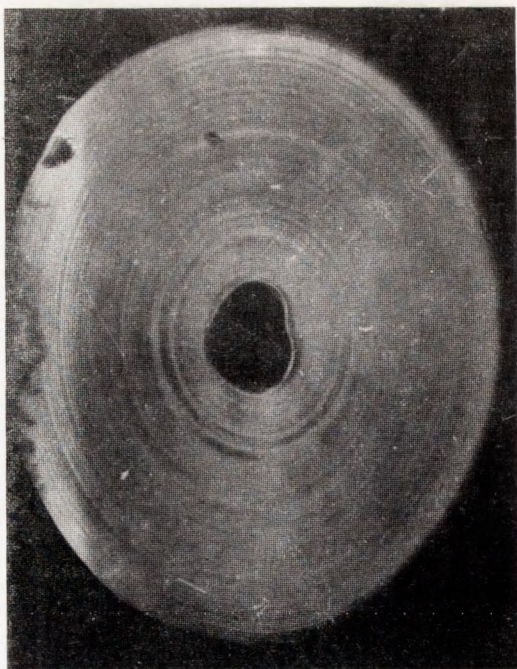
1. Na wszystkich badanych próbkach występują pasma segregacyjne i obszary ściankowane w środkowej części kryształu, tak zwane rdzenie. Zaobserwowano, że rdzeń składa się z trzech segmentów w postaci zrośniętych ze sobą "facet" otulonych zewnętrznym płaszczem. W obszarze tych "facet" pasma wzrostu są nachylone w stosunku do płaszczyzny czołowej (111) (prostopadłej do osi wzrostu) pod kątem ok. 20° , co sugeruje, że w tych trzech sektorach rdzenia wzrost kryształu następuje wzdłuż płaszczyzn (112).
2. Badania stałej sieci wykazały, że w przebadanych monokryształach, na próbkach pochodzących z góry i z dołu kryształu, mniejsza wartość stałej sieci jest na początku kryształu, a większa na końcu, co sugeruje większą zawartość neodymu w końcu kryształu. Ponadto dla próbek pochodzących z monokryształów z tak zwanego jednego wsadu zauważa się zwiększenie stałej sieci w kolejno wzrastających monokryształach.
3. Na wielu kryształach obserwowano defekty objętościowe, które tworzą się już w początkowej fazie monokryształów, w ich części stożkowej i stopniowo zanikają w trakcie dalszego wzrastania kryształu. Niektóre z tych defektów są krystalicznymi wzrostami o nieco różnej w stosunku do reszty kryształu orientacji w granicach $15'$. Natomiast niezidentyfikowane przez nas defekty objętościowe wymagają użycia innych metod badawczych.

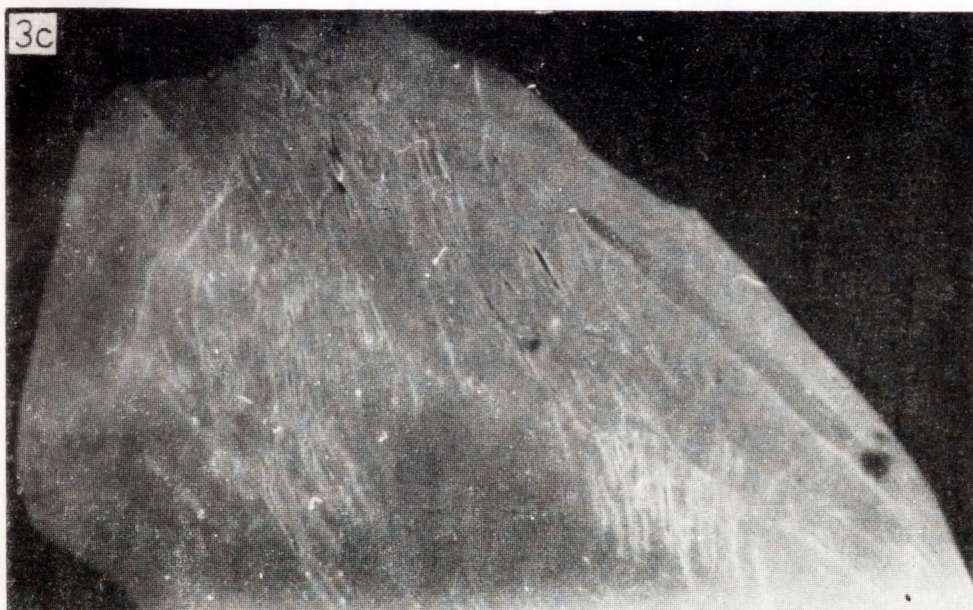


Rys. 1. Przykłady topogramów próbek ciętych z górnej części kryształu YAG

a/ topogram wykonany na spektrometrze dwukrystalicznym
b/ topogram wykonany metodą Berga-Barretta

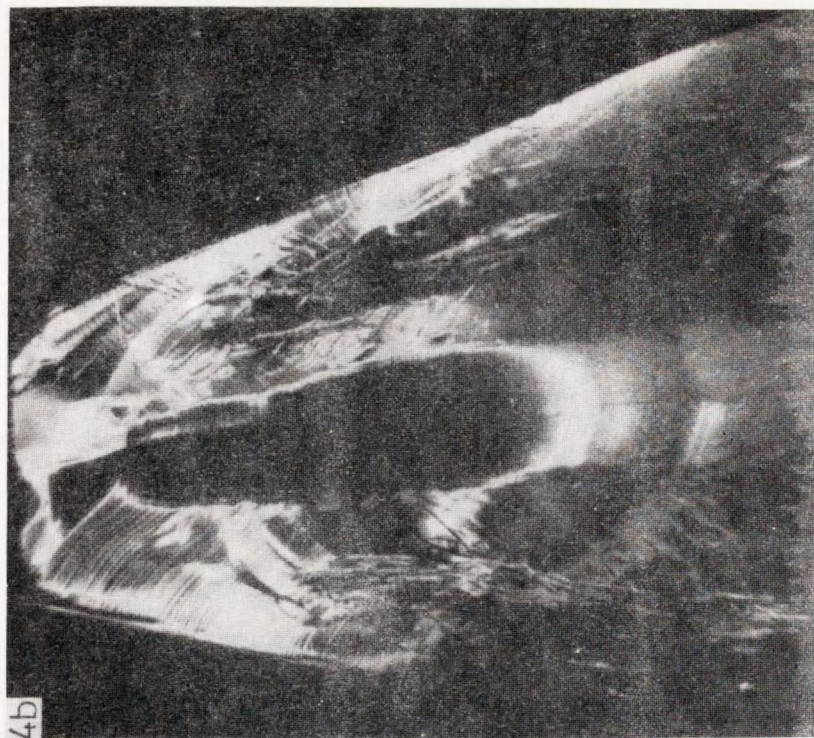
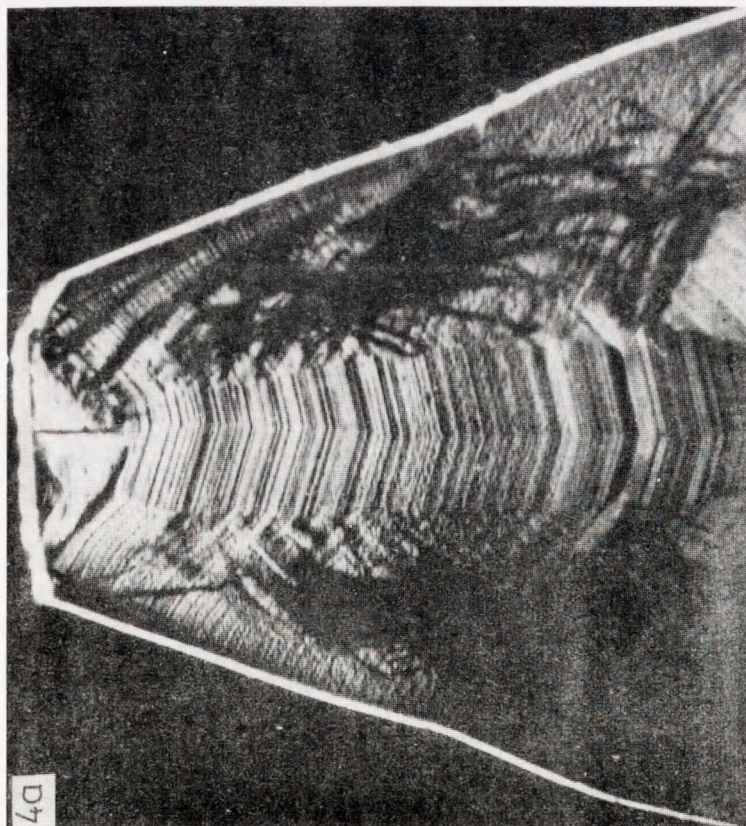
Rys. 2. Topogram próbki
ciętej z dolnej części
monokryształu YAG, wyko-
nany na spektrometrze
dwukrystalicznym



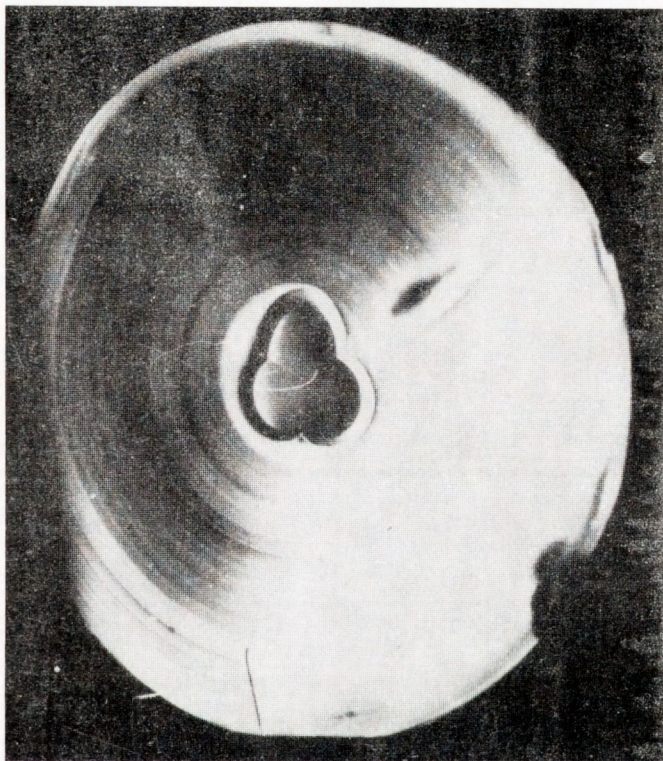


Rys. 3. Topogramy próbki ciętej równolegle do osi wzrostu kryształu z obszaru przyzarodkowego monokryształu YAG

- a/ topogram wykonany metodą Langa
- b/ topogram wykonany na spektrometrze dwukrystalicznym
- c/ topogram wykonany metodą Berga-Barretta



Rys. 4. Topogramy innej próbki ciętej równoległe do osi wzrostu kryształu YAG z obszaru przyrodziowego
a/ topogram wykonany metodą Langa
b/ topogram wykonany na spektrometrze dwukrystalicznym



Rys. 5. Topogram próbki ciętej prostopadle do osi wzrostu, pokazujący złożoną strukturę rdzenia monokryształu YAG, wykonany na spektrometrze dwukrystalicznym

LITERATURA

1. Bagdasarow, Rost krystalów, XII /1977/, 179
2. Cockayne B. i in., J. Mat. Sci., 8 /1973/, 382
3. Cockayne B., J. Cryst. Growth, 3, 4 /1968/, 60
4. Belouet C., J. Cryst. Growth, 15 /1972/, 188
5. Mai Zhen-Hong i in., Acta Phys. Sinica 30, nr 7 /1981/, 417
6. Tolksdorf i in., J. Cryst. Growth, 54 /1981/, 417
7. Mazur K., Wierzchowski W., Wójcik M., Gaca J., VI Szkoła Fizyki i Zastosowań Monokryształów - Jurata 1983
8. Mazur K., Sass J., Wierzchowski W., Sympozjum Techniki Laserowej - Toruń 1984
9. Mazur K., Sass J., Wierzchowski W., Defects in Crystals - Szczyrk 1985 - VII International School
10. Mazur K., Wierzchowski W., VII Szkoła Fizyki i Zastosowań Monokryształów - Jurata 1987
11. Precyzyjne pomiary stałych sieciowych kryształów metodą Bonda - praca zbiorowa pod redakcją K. Łukaszewicza, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 1976 r.

(Tekst dostarczony 1988.06.06)