

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

DEFEKTY WZROSTOWE W KRYSZTAŁACH GRANATU GADOLINOWO-GALOWEGO

1984

Zeszyt 13

<http://rcin.org.pl>

**Piotr NAUMOWICZ
Stanisław SZARRAS
Krzysztof WIETESKA
Janusz CINAŁ
Czesław JANUSZ**

DEFEKTY WZROSTOWE W KRYSZTAŁACH GRANATU GADOLINOWO-GALOWEGO

Opiniodawcy: dr **ANDRZEJ BADZIAN**

dr inż. **ANDRZEJ BUKOWSKI**

Redaktor naczelny **PRAC ITME**: dr inż. **MIECZYŚLAW FRĄCKI**

Redaktor działowy: prof. dr hab. inż. **WŁADYSŁAW K. WŁOSIŃSKI**

Sekretarz redakcji: dr inż. **ŁUKASZ KACZYŃSKI**

Adres redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

tel. 43-74-61

PL ISSN 0208 – 0066

Od redakcji:

Dr inż. Piotr Naumowicz, dr inż. Stanisław Szarras i dr Krzysztof Wieteska są pracownikami Instytutu Energii Atomowej w Świerku, a mgr Janusz Cinak i dr inż. Czesław Janusz – Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Piotr NAUMOWICZ, Stanisław SZARRAS, Krzysztof WIETESKA, Janusz CINAŁ, Czesław JANUSZ - "Defekty wzrostowe w kryształach granatu gadolinowo-galowego"

Monokryształy granatu gadolinowo-galowego $Gd_3Ga_5O_{12}$ - GGG/ stanowią ważny materiał wyjściowy do wytwarzania pamięci pęcherzykowych. Ponieważ własności strukturalne warstw epitaksjalnych granatu magnetycznego są wiernie przenoszone z substratu GGG, jakość wytwarzanych pamięci pęcherzykowych jest ściśle związana ze stopniem doskonałości strukturalnej kryształów GGG.

Zbadano niektóre defekty występujące w kryształach GGG. Główną uwagę poświęcono defektom trójwymiarowym, jak pasma wzrostu i obszary ściankowe. Niezależnie od wykrywania defektów metodą rentgenowskiej topografii dwukrystalicznej mierzono różnice wielkości parametru sieciowego pomiędzy obszarami zaburzonymi i sąsiednimi fragmentami kryształu o bardziej doskonałej strukturze. Stwierdzono, że obszary ściankowe tego samego typu $\{hkl\}$ różnią się nieco wielkością parametru sieci. Z punktu widzenia wielkości parametru sieciowego kryształy wykazywały stosunkowo dobrą jednorodność w kierunku prostopadłym do osi wzrostu $\Delta a \approx 0,0001 \text{ \AA}$, natomiast nieco mniejszą wzdłuż osi wzrostu $\Delta a \approx 0,001 \text{ \AA}$. W drugim przypadku jest to związane z występowaniem pasm wzrostu.

W pewnych warunkach technologicznych kryształy wyrastają w postaci spirali /zamiast cylindra/. Wycięte ze spiralnych kryształów płytki badano rentgenograficznie. Przeprowadzono próbę wyjaśnienia przyczyn powstawania spiral podczas wzrostu kryształu.

Piotr NAUMOWICZ, Stanisław SZARRAS, Krzysztof WIETESKA, Janusz CINAŁ, Czesław JANUSZ - "Growth defects in single crystals of gadolinium gallium garnet"

Single crystals of gadolinium gallium garnet $Gd_3Ga_5O_{12}$ - GGG/ are important raw products to manufacture bubble memories. Since the structure properties of epitaxial layers of the magnetic garnet are truly transferred from the GGG - substratum the quality of the produced bubble memory strongly depends on the structure perfection of the GGG-crystals.

Some of the defects which exist in GGG-crystals have been studied. The main attention has been paid to the three-dimensional defects like growth bands and facetting regions. Apart from defects detection by double-crystal spectrometer X-ray topography the differences in lattice parameter between defects region and the more

perfect neighbour fragments of the crystal were measured. It has been found that facets of the same type $\{hkl\}$ differ in lattice parameter. From the point of view of lattice parameter values, crystals showed quite good homogeneity /in the range of 0.0001 \AA / perpendicularly to the growth axis. On the other hand, the changes of lattice parameter along the growth axis amount to 0.001 \AA . The latter are due to the growth bands.

In some cases the crystal had a shape of a screw instead to have a normal shape of a cylinder. The separate segments of the helical crystal were cut parallelly and perpendicularly to the growth axis. The slices have been studied by the X-ray method and an attempt has been made to explain this effect.

Р. НАУМОВИЧ, С. ШАРРАС, К. ВЕТЭСКА, Я. ЦИНАК, Ч. ЯНУШ - "Дефекты роста в кристаллах галлийгадолиниевых гранатов (ГГГ)"

Монокристаллы галлийгадолиниевых гранатов (ГГГ) являются важным исходным материалом для производства запоминающих устройств на магнитных пузырьках. Так как структурные свойства эпитаксиальных слоёв магнитного граната являются точно перенесенными из субстрата ГГГ, качество изготовленных запоминающих устройств на магнитных пузырьках, прежде всего, связано со степенью структурного совершенства кристаллов ГГГ.

Исследованы некоторые дефекты, выступающие в кристаллах ГГГ. Главное внимание уделено трёхмерным дефектам таким, как полосы роста и фасетки. Независимо от поиска дефектов, методом рентгеновской двукристаллической топографии, измерялась разница величины сетевого параметра между возмущенными областями и соседними фрагментами кристалла с более совершенной структурой. Установлено, что фасетки этого же типа $\{hkl\}$ разнятся немного величиной параметра сети. С точки зрения величины сетевого параметра кристаллы показали относительно хорошую однородность в направлении перпендикулярном к оси роста ($\Delta a \approx 0,0001 \text{ \AA}$) и немного меньшую вдоль оси роста ($\Delta a \approx 0,001 \text{ \AA}$). Во втором случае это связано с наличием полос роста.

В определенных технологических условиях кристаллы растут в виде спирали, а не цилиндров. Вырезанные, из спиральных кристаллов, образцы были исследованы рентгенографически. Сделана попытка выяснения причины возникновения спирали во время роста кристаллов.

Obserwowany w ostatnich latach szybki rozwój matematycznych maszyn liczących stwarza zapotrzebowanie na coraz doskonalsze urządzenia pamięciowe i logiczne. Podstawowym warunkiem nowoczesności urządzenia pamięciowego jest duża gęstość zapisu, rzędu 10^7 bitów·cm⁻². W poszukiwaniu nowych rozwiązań techniki pamięciowej zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania ruchu domen magnetycznych wytwarzanych w cienkich, monokrystalicznych, magnetycznych warstwach epitaksjalnych. Nośnikiem informacji jest w tym przypadku kontrolowany ruch domen, a ściślej mówiąc, ich obecność lub nieobecność w danym miejscu. Meandrowate struktury domenowe, które w obecności zewnętrznego pola magnetycznego przyjmują kształt cylindryczny, zwane również pęcherzykami magnetycznymi /magnetic bubbles/, są wyjątkowo trwałymi zlokalizowanymi stanami magnetycznymi. Aby mogły być użyte jako pamięci magnetyczne w technice obliczeniowej, domeny muszą spełniać pewne wymagania, do których między innymi należą: mały wymiar $\phi = 1-8 \mu\text{m}$, $h = 1/2 \phi$ oraz duża ruchliwość $v = 100-1000 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pierwszą grupą związków, którymi zapoczątkowano prace badawcze nad budową domenowych układów pamięciowych, były ortoferryty o wzorze ogólnym MeFeO_3 [1]. Ortoferryty odznaczają się domenami o stosunkowo dużych wymiarach / ϕ rzędu 100-200 μm /, co nie rokowało uzyskania elementów pamięciowych o dużej pojemności. Ponadto ortoferryty wykazują zbyt niski poziom namagnesowania.

Następną grupą badanych związków były ferryty heksagonalne, takie jak: ferryt barowy $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, ferryt barowo-cynkowy $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, ferryt ołowiawy $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, zwany magnetoplumbitem od nazwy minerału o takim samym składzie i strukturze. Związki tej grupy mają domeny o średnicach poniżej 1 μm , co wprawdzie pozwoliłoby zbudować układy o bardzo dużej pojemności, jednakże sterowanie ruchem tak małych domen byłoby bardzo uciążliwe. Dodatkowe mankamenty, jak mała ruchliwość domen oraz duże trudności technologiczne w otrzymywaniu dużych bezdyslokacyjnych monokryształów, spowodowały wyeliminowanie ferrytów heksagonalnych z zastosowań do budowy elementów pamięciowych.

Kolejną grupą związków, intensywnie badanych w latach siedemdziesiątych, stały się ferrogranaty odznaczające się domenami o średnicach rzędu 10 μm , a więc dające możliwości otrzymania układów pamięciowych o pojemności w zakresie $10^6 - 10^7$ bitów·cm⁻². Ostatnio są znane już elementy pamięci domenowej, oparte na cienkich warstwach magnetycznych, mające pojemność $3 \cdot 10^8$ bitów·cm⁻² [2].

Jako podłoże niemagnetyczne dla warstwy epitaksjalnej granatu magnetycznego najbardziej korzystne okazały się kryształy granatu gadolinowo-galowego, zwane w skrócie kryształami GGG. Dzięki postępowi w budowie urządzeń do otrzymywania monokryształów GGG /głównie generatorów wysokiej częstotliwości o dużej mocy/ oraz udoskonaleniu

technologii, niektóre firmy oferują obecnie płytki podłożowe o średnicy 75 mm. Otrzymanie monokrystalicznych płytek podłożowych o tak dużej średnicy wpływa w decydujący sposób na potanieńczenie układów pamięciowych. Technologia wytwarzania warstw epitaksjalnych ferrogranatów jest droga głównie ze względu na wysoki koszt materiałów wyjściowych do produkcji podłoża /tlenek galu i tlenek gadolinu/ oraz materiałów pomocniczych /tygłe irydowe, ceramika wysokotemperaturowa/. Z tego powodu są czynione ostatnio próby wykorzystania na podłoża tańszych monokryształów, jak np. granatu wapniowo-galowo-germanowego [3].

O dużej ruchliwości domen w zasadniczy sposób decyduje wysoki stopień doskonałości strukturalnej warstwy magnetycznej. Ponieważ własności strukturalne warstwy granatu magnetycznego są przenoszone z podłoża GGG, jakość pamięci pęcherzykowych ściśle zależy od stopnia doskonałości struktury kryształu GGG. Rodzaj i ilość zaburzeń struktury tworzących się podczas wzrostu kryształu GGG, jak również niejednorodności rozkładu parametru sieci w kryształach mają istotne znaczenie zarówno technologiczne, jak i poznawcze [4, 5].

Do typowych defektów struktury kryształów GGG należą tzw. obszary ściankowe oraz pasma wzrostu. Te dwa rodzaje defektów oraz zmiany parametru sieci związane z tymi defektami stanowią główny przedmiot niniejszego opracowania.

Jedną z metod pozwalających jakościowo i ilościowo określić stopień zdefektowania monokryształów jest topografia rentgenowska, a zwłaszcza topografia dwukrystaliczna [6-9]. W porównaniu z metodą mikroskopii elektronowej topografia rentgenowska wykazuje mniejszą zdolność rozdzielczą, ale pozwala na zbadanie znacznie większego obszaru. Wykorzystując przede wszystkim metodę rentgenograficzną /topografia i pomiary krzywych podwójnego odbicia/ badano głównie defekty trójwymiarowe takie, jak obszary ściankowe i pasma wzrostu.

Obszary ściankowe w GGG badali Stacy [10, 11] i Glass [12, 13], pasmami wzrostu zajmowali się Belt i in. [14] oraz Takagi [15], natomiast Matthews i in. [16-20] - dyslokacjami. W pracach tych było brak jednakże powiązania obecności defektów z rozkładem parametru sieci.

Istotnym czynnikiem, mającym wpływ na rodzaj i wielkość defektów są warunki technologiczne, w jakich kryształ rośnie. W niektórych przypadkach powstaje jakościowo nowy defekt: kryształ rośnie w postaci spirali. Mechanizm powstawania tego typu form wzrostu nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniony; postulowane były jedynie czynniki mogące mieć wpływ na tworzenie się kryształów w tej formie [21]. Wydawało się nam niezwykle interesujące topograficzne zbadanie takich spiralnych kryształów w celu ustalenia związku pomiędzy wzrostem normalnym i wzrostem zaburzonym oraz defektami struktury, jakie w obu tych przypadkach powstają.

Prace technologiczne prowadzono w Zakładzie Materiałów Tlenkowych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych Centrum Naukowo-Produkcyjnego, Materiałów Elektronicznych, natomiast badania rentgenograficzne - w Pracowni Rentgenowskiej Zakładu Fizyki Ciała Stałego Instytutu Energii Atomowej.

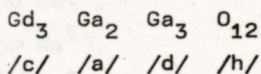
2. STRUKTURA I WŁASNOŚCI FIZYCZNE

Grupę związków o wzorze ogólnym $R_3Me_5O_{12}$, gdzie R - kation pierwiastka ziem rzadkich, nazwano granatami ze względu na podobieństwo strukturalne do pewnej grupy ortokrzemianów zwanych granatami, których najbardziej znanym przedstawicielem jest minerał grossular $Ca_3Al_2/SiO_4/3$.

Kryształy granatu gadolinowo-galowego $Gd_3Ga_5O_{12}$ należą do układu regularnego z konfiguracją jonów odpowiadającą symetrii grupy przestrzennej $Ia3d$ /numer grupy 230 w Tablicach Międzynarodowych/. W komórce elementarnej znajduje się 8 formalnych cząsteczek $Gd_3Ga_5O_{12}$ /160 jonów/, przy czym jony znajdują się w następujących położeniach:

- 24 jony Gd^{3+} w położeniach dodekadrycznych /poz. c/,
- 24 jony Ga^{3+} w położeniach tetraedrycznych /poz. d/,
- 16 jonów Ga^{3+} w położeniach oktaedrycznych /poz. a/,
- 96 jonów O^{2-} w położeniach ogólnych /poz. h/.

Uwzględniając dwa rodzaje podsieci obsadzonych przez jony Ga^{3+} wzór chemiczny kryształu GGG można zapisać następująco:



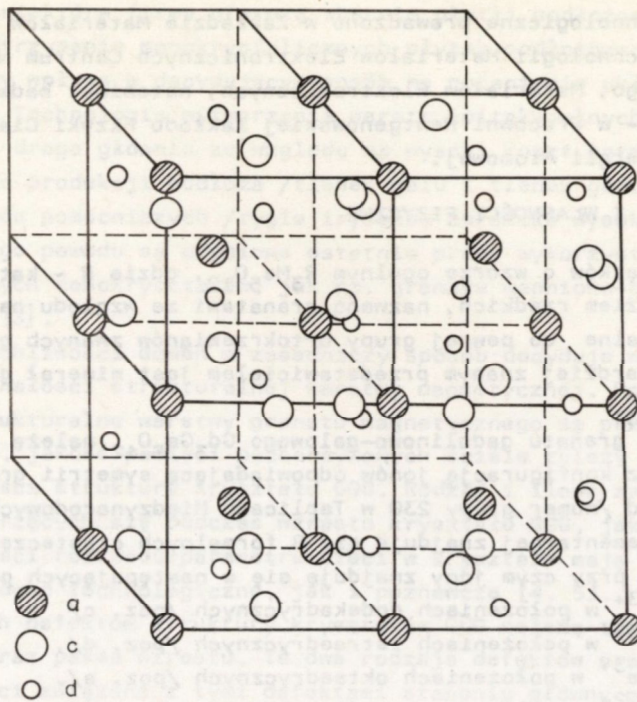
Położenia kationów w komórce elementarnej pokazano na rys. 1, przy czym dla przejrzystości uwzględniono jedynie kationy w przedniej części komórki. Trzy rodzaje wielościanów kordynacyjnych, utworzonych przez jony tlenu otaczające odpowiednio kationy w położeniach /c/, /a/ i /d/ pokazano na rys. 2.

Promienie kationów w poszczególnych położeniach mają następujące wartości [22]:

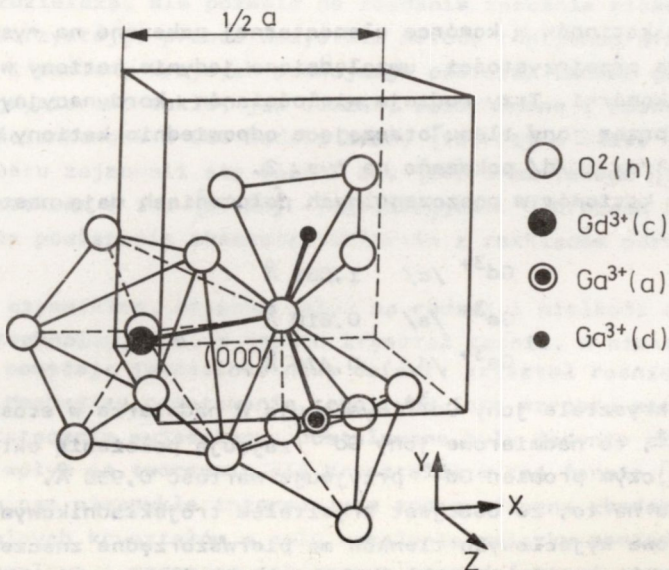
Gd^{3+} /c/	1,061 Å
Ga^{3+} /a/	0,610 Å
Ga^{3+} /d/	0,470 Å

Jeżeli w kryształach jony Gd^{3+} występują w nadmiarze w stosunku do jonów Ga^{3+} , to nadmiarowe jony Gd^{3+} zajmują położenia oktaedryczne /a/, przy czym promień Gd^{3+} przyjmuje wartość 0,938 Å.

Ze względu na to, że GGG jest kryształem trójskładnikowym, zawartość procentowa wyjściowych tlenków ma pierwszorzędne znaczenie. Aby otrzymany kryształ był jednorodny, musi być on wyciągany ze stopu o stałym składzie, składzie kongruentnym. Brandle i in.



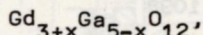
Rys. 1. Rozkład jonów Gd^{3+} /poz. c/, Ga^{3+} /poz. a/ oraz Ga^{3+} /poz. d/ w przedniej części komórki elementarnej kryształu GGG



Rys. 2. Wielościany koordynacyjne w sieci GGG

[23, 24] wykazali, że kongruentny punkt krzepnięcia przesuwa się przy zmianie cząstkowego ciśnienia tlenu w otaczającej atmosferze, jednakże kryształ o składzie stechiometrycznym topi się kongruentnie przy zawartości 2% mol. tlenu, co jest ilością normalnie stosowaną przy wyciąganiu kryształu w atmosferze azotu.

Parametr sieciowy kryształów otrzymywanych w roztworze topików i spieków ceramicznych wynosi 12,376 Å, natomiast kryształów wyciąganych metodą Czochralskiego jest bliski 12,383 Å [25]. Na podstawie tego faktu Carruthers [26] założył, że kryształy ze wzrostu Czochralskiego są bogatsze w gadolin /jego nadmiar zwiększa parametr sieciowy/ na skutek parowania tlenu galu ze stopu. Wykorzystując ogólny wzór na skład chemiczny granatu



podany przez Gellera oraz Strocka i in. [22, 25] i zakładając podstawienie jonów Ga^{3+} przez jony Gd^{3+} w położeniach oktaedrycznych Carruthers podał empiryczny wzór do obliczenia wielkości parametru sieciowego w zależności od składu:

$$a_0 = 12,376 \left\{ 1 + \left[\frac{r/\text{Gd}^{3+}}{r/\text{Ga}^{3+}} - 1 \right] \left[\frac{x}{20} \right] \right\}, \quad /1/$$

gdzie:

r/Gd^{3+} - promień jonu Gd^{3+} ,

r/Ga^{3+} - promień jonu Ga^{3+} ,

x - procent molowy Ga w próbce.

Z powyższego wzoru wynika, że kryształy o parametrze sieciowym bliskim 12,383 Å będą odpowiadały wzorowi $\text{Gd}_{3,03}\text{Ga}_{4,97}\text{O}_{12}$. Wynik ten został potwierdzony przez Allibertiego i in. [27], którzy prowadzili badania zależności wielkości parametru sieciowego od składu.

Dokładne badania i pomiary parametru sieciowego na monokryształach GGG były prowadzone przez Makino i in. [28]. Mierzyli oni zależność wielkości parametru sieciowego w funkcji odległości od zarodka, składu kryształu oraz składu stopu. Pomiary prowadzono standardową metodą Bonda bez badania stopnia doskonałości strukturalnej badanych próbek.

Na podkreślenie zasługuje zależność wielkości parametru sieciowego od składu. Przykładowo, ubytek 2 gramów Ga_2O_3 w stopie o masie 4000 gramów (odpowiada to $x = 0,004$ we wzorze /1/) powoduje zwiększenie parametru sieciowego o około 0,001 Å. Ubytek Ga_2O_3 powyższego rzędu zachodzi stosunkowo łatwo ze względu na parowanie tego tlenu z powierzchni stopu.

Należy również zwrócić uwagę na zależność zmiany parametru sieciowego od odległości od zarodka oraz od procentowej ilości stopu,

która uległa procesowi monokryształizacji /dla składu niekongruentnego/. Przy przekryształizowaniu w 50% nie zaobserwowano zmiany parametru sieciowego. Przy przekryształizowaniu w 90% zmiana parametru sięga 0,0015 Å.

Składowi stechiometrycznemu odpowiada 62,5% mol. Ga_2O_3 , natomiast składowi kongruentnemu - 61,8% mol. Ga_2O_3 . Według Makino [28] parametr sieciowy dla składu kongruentnego ma wielkość $12,3835 \pm 0,0002$ Å. Niektóre własności fizyczne kryształów GGG przedstawiają się następująco:

gęstość	7,07 - 7,25 g·cm ⁻³
temperatura topnienia	2023 K
twardość w skali Mohsa	7,5
mikrotwardość wg. Knoop	1098

3. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA MONOKRYSTAŁÓW

Technologią otrzymywania granatów gadolinowo-galowych interesowano się od 1960 r. Stosowano różne metody wzrostu: hydrotermalną, Bridgmana, z topników i Czochralskiego [29 - 37]. Jednak ze względu na takie zalety, jak: wysoki stopień doskonałości strukturalnej otrzymywanych kryształów, powtarzalność procesów wzrostu, duża wydajność, powszechne zastosowanie do produkcji monokryształów GGG znalazła metoda Czochralskiego.

Wzrost kryształu odbywa się zwykle w komorze, której schemat przedstawiono na rys. 3.

Materiałami wyjściowymi do monokryształizacji są: tlenek galu i tlenek gadolinu.

Tlenek gadolinu Gd_2O_3 krystalizuje w układzie regularnym o stałej sieci $a = 1,079$ Å. Występuje w jednej odmianie strukturalnej. Ciężar właściwy tlenku wynosi $7,407$ g·cm⁻³, temperatura topnienia $2668^{\circ}C$. Jest on chemicznie i termicznie bardzo stabilny.

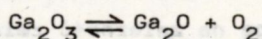
Tlenek galu Ga_2O_3 występuje w trzech odmianach:

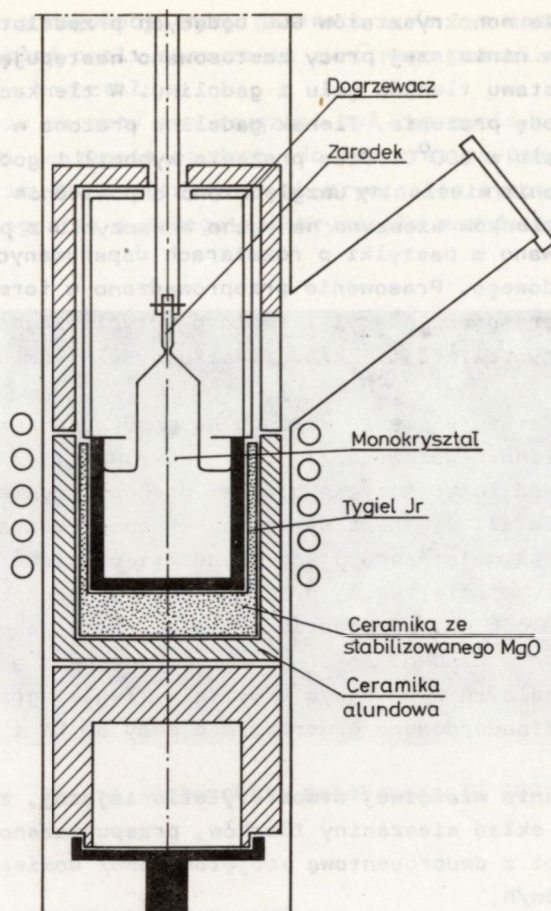
$Ga_2O_3 - \alpha$ - krystalizuje w układzie romboedrycznym o stałych sieci $a = 4,98$ Å, $c = 13,43$ Å i ciężarze właściwym $6,44$ g·cm⁻³. Jest to odmiana trwała do temperatury $600^{\circ}C$, powyżej tej temperatury przechodzi w odmianę β .

$Ga_2O_3 - \beta$ - krystalizuje w układzie jednoskośnym o stałych sieci $a = 12,23$ Å, $b = 3,04$ Å, $c = 5,80$ Å, $\beta = 103,7^{\circ}$ i ciężarze właściwym $5,88$ g·cm⁻³.

$Ga_2O_3 - \delta$ - krystalizuje w układzie regularnym o stałej sieci $a = 10,00$ Å.

Temperatura topnienia tlenku galu wynosi $1740^{\circ}C$. W temperaturach powyżej $600^{\circ}C$ tlenek galu ulega rozkładowi w myśl reakcji





Rys. 3. Schemat pieca do wyciągania monokryształów GGG

Powstający w wyniku tej reakcji niższy tlenek galu łatwo sublimuje już w temperaturze $650-700^{\circ}\text{C}$, co prowadzi do pewnych strat tlenku galu w czasie procesu monokrysztalizacji GGG. Wprowadzenie tlenku do atmosfery ochronnej w czasie procesu monokrysztalizacji GGG przesunęła równowagę reakcji w lewo. Z drugiej strony dodatek tlenu powoduje utlenianie tygla irydowego. Stężenie tlenu jest więc uwarunkowane przez te dwa procesy.

Wymagana czystość obu tlenków wynosi 99,99%. W tlenkach zawsze występują zanieczyszczenia ziem rzadkich, które nie wpływają na wzrost kryształów. Stwierdzono jednak, że zanieczyszczenia takimi pierwiastkami jak Mg, Ca, Cu mają wpływ na przebieg procesu wzrostu kryształu i ich zawartość w tlenkach powinna być mniejsza od 5 ppm. Podobnie niekorzystny wpływ wywiera krzem; jego stężenie nie powinno przekraczać 10 ppm.

Do otrzymywania monokryształów GGG będących przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy zastosowano następującą technikę przygotowania zestawu tlenków galu i gadolinu. W tlenkach oznaczono części lotne metodą prażenia. Tlenek gadolinu prażono w temperaturze 1000°C, tlenek galu w 600°C. Czas prażenia wynosił 1 godzinę. Podczas sporządzania mieszaniny uwzględniono odpowiednie poprawki. Odważone ilości tlenków mieszano na sucho w naczyniu z polietylenu. Mieszaninę prasowano w pastylki o rozmiarach dopasowanych do stosowanego tygla irydowego. Prasowanie przeprowadzono w formie wykonanej z pleksiglasu. Sprasowane pastylki topiono w tyglu irydowym, użytym później do monokryształizacji. Skład mieszaniny tlenków był stechiometryczny.

Tygłe irydowe stosuje się ze względu na wysoką temperaturę topnienia granatu gadolinowo-galowego $T_{\text{topn.}} = 2023 \text{ K}$. Iryd jest bardzo drogim metalem i od zużycia tygla podczas procesu krystalizacji w znacznym stopniu zależy koszt wytwarzanych monokryształów. Na żywotność tygla wpływają następujące czynniki: czystość chemiczna oraz dokładność wykonania tygla, przede wszystkim jednakowa grubość ścianki i doskonałość spawu. Podczas procesu krystalizacji iryd reaguje ze stopionym wsadem, co staje się przyczyną powstawania defektów strukturalnych w rosnącym kryształ. Tygiel grzano indukcyjnie przy użyciu standardowego generatora o mocy 30 kW i częstotliwości 450 kHz.

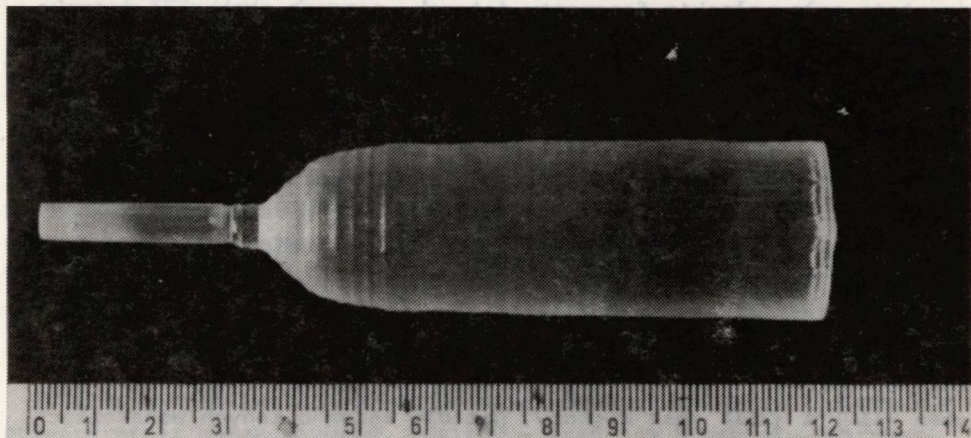
W celu utrzymania właściwej atmosfery utleniającej, zapewniającej stechiometryczny skład mieszaniny tlenków, przepuszczano przez komorę krystalizacji azot z dwuprocentową /objętościowo/ domieszką tlenu w ilości 40 litrów/h.

Prędkości stosowanych obrotów kryształu podczas procesu krystalizacji zależą od stosunku średnicy kryształu do średnicy tygla. Dobór właściwych obrotów w decydujący sposób wpływa na kształt frontu krystalizacji, z czym jest związane tworzenie się pewnych defektów strukturalnych głównie obszarów ściankowanych /patrz p. 4.3.1/. Dla nominalnej średnicy 25 mm stosowano 50 obr/min, natomiast dla średnicy 75 mm - 10-15 obr/min. Również prędkości wyciągania zależą od średnicy kryształu. Minimalną ilość defektów otrzymano przy stosowanych prędkościach wyciągania: 7 mm/h dla kryształów o średnicy 25 mm i około 5-6 mm/h dla kryształów o średnicy 75 mm. Większe prędkości powodowały powstawanie w kryształach pęcherzy, naprężeń i pęknięć.

Podczas procesu krystalizacji jest wymagana stała, precyzyjna kontrola średnicy rosnącego kryształu, którą powszechnie prowadzi się metodą optyczną przy użyciu monitora lub metodą wagową. W technologii wytwarzania kryształów przeznaczonych do niniejszych badań stosowano automatyczną kontrolę średnicy metodą wagową polegającą na śledzeniu przyrostu masy monokryształu i związanej ze zmianą

masy automatyczną regulacją mocy generatora /a tym samym temperatury roztopu/. Ten układ pętli sprzężenia zwrotnego pozwalał na zaprogramowanie kształtu kryształu.

Po zakończeniu wzrostu monokryształ był raptownie odrywany od ciekłego stopu i następnie studzony do temperatury pokojowej w ciągu kilkunastu godzin. Masa otrzymanych kryształów wynosiła około 75% masy wsadu. Fotografie typowego monokryształu przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Fotografia monokryształu GGG

4. CHARAKTERYSTYKA DEFECTÓW STRUKTURY

Podczas wzrostu monokryształu mogą powstawać i mnożyć się różnego rodzaju defekty struktury będące w większości przypadków odbiciem odchyień od prawidłowego wzrostu. Ze względu na to, że granat gadolinowo-galowy jest kryształem trójskładnikowym, oprócz typowych defektów, będących następstwem naruszenia budowy sieci kryształu /np. dyslokacje/, mogą powstawać defekty powodowane przez odchylenie od składu stechiometrycznego. Ponadto, co jest związane z metodą wyciągania kryształu, następuje powstawanie defektów wymuszane przez warunki wzrostu /np. obszary ściankowe/. Wszystkie te defekty oddziałują wzajemnie na siebie komplikując dodatkowo i tak złożony wpływ czynników technologicznych. Nie można więc rozpatrywać poszczególnych defektów z osobna, lecz należy uwzględniać całościowy obraz zdefektowanej struktury kryształu. Z tego względu mimo, że celem niniejszego opracowania jest charakterystyka defektów trójwymiarowych, wszędzie, gdzie będzie to uzasadnione, zostanie omówiony ich związek z innymi defektami.

4.1. Obszary ściankowe

Obszary ściankowe są to obszary odpowiadające płaszczyznom krystalograficznym /z reguły o niskich wskaźnikach/, powstające w czasie wymuszonego wzrostu kryształu na powierzchni granicznej kryształ-stop [38]. W pewnych warunkach wzrost kryształ rośnie ze sferycznym frontem krystalizacji odpowiadającym /uwzględniając konieczne przechłodzenie/ izotermie krzepnięcia. W niektórych miejscach, na styku frontu krystalizacji z morfologicznie ważną ścianą kryształu, wzrastają małe, płaskie fragmenty ścianek, nazwane obszarami ściankowymi.

Wzrost większości ścian kryształu zachodzi według mechanizmu warstwowo-stycznego; na krawędzi ściany tworzą się najpierw dwuwymiarowe zarodki, do których kolejno przyłączają się następne [39]. Natomiast wzrost ścian typu $\{110\}$ i $\{211\}$ zachodzi w kryształach granatów według innego mechanizmu, a mianowicie w różnych miejscach płaszczyzny tworzą się dwuwymiarowe zarodki krystalizacji, które po osiągnięciu krytycznego rozmiaru ulegają spontanicznemu rozrostowi, dając w efekcie szybki wzrost całej płaszczyzny. Duża szybkość wzrostu monokrystalicznej fazy prowadzi do silnego wychwytu domieszek, co sprawia, że efektywny współczynnik rozdziału domieszek dla ścian $\{110\}$ i $\{211\}$ jest większy, niż dla ścian o innych wskaźnikach.

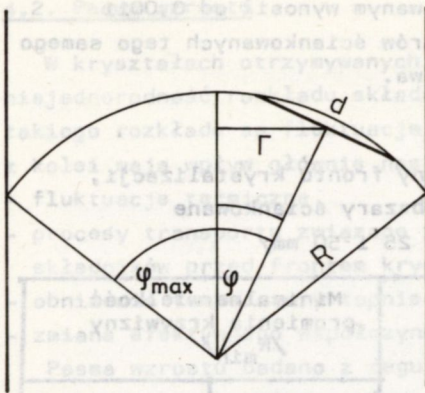
W technologicznym procesie powstawania kryształów granatu, gdzie przechłodzenie obszaru ściankowego jest większe od przechłodzenia otaczającej masy stopu, wyrastają ścianki typu $\{110\}$ i $\{211\}$, podczas gdy np. w kryształach krzemu i germanu powstają ścianki typu $\{111\}$ [39, 40]. Wzrost obszarów ściankowanych ma istotne znaczenie technologiczne. Rosnący obszar ściankowany ciągnie się często przez całą długość kryształu tworząc kanały, przy czym w kanałach takich gromadzi się więcej domieszek niż w otaczającym kryształ, co z kolei powoduje powstanie obszaru naprężonego [41]. Po przecięciu kryształu obszar ten ulega relaksacji, przez co następuje zmiana wielkości parametru sieciowego.

Modelowo powstawanie obszaru ściankowego można przedstawić w sposób następujący [42]. Przy sferycznym froncie krystalizacji o promieniu wygięcia R /patrz rys. 5/ obszar ściankowany wykształca się na powierzchni kryształ-stop wtedy, gdy kąt pomiędzy osią wzrostu i normalną do obszaru ściankowego wynosi

$$\varphi = \frac{\arccos \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}}{2}$$

gdzie:

- $h_1 k_1 l_1$ - wskaźniki płaszczyzny prostopadłej do osi wzrostu,
- $h_2 k_2 l_2$ - wskaźniki obszaru ściankowego.



Rys. 5. Warunki geometryczne powstawania obszaru ściankowanego

Powstawanie obszarów ściankowanych w środku kryształu jest uprzywilejowane dla małych kątów φ , podczas gdy dla kątów dużych obszar ściankowany jest eliminowany przez obrzeże kryształu /obwód koła na rysunku 5/. Odległość obszaru ściankowanego od osi kryształu wynosi:

$$r = R \cdot \sin \varphi \quad /3/$$

Liczba i konfiguracja obszarów ściankowanych w kryształach może być opisana przez parametr $D/2R$, gdzie D - średnica kryształu. Warunek niewystępowania wzrostu obszarów ściankowanych jest więc określony zależnością

$$\varphi^* \geq \varphi_{\max} = \arcsin D/2R \quad /4/$$

gdzie:

φ^* - wartość kąta φ dla obszarów ściankowanych najbliższych osi wzrostu kryształu.

Ponieważ w kryształach granatów ziem rzadkich powstają obszary ściankowane typu $\{110\}$ i $\{211\}$, można obliczyć liczbę obszarów ściankowanych dla różnych wartości kąta φ przy znanym kierunku osi wzrostu kryształu.

W tabeli 1 podano możliwe obszary ściankowane oraz minimalne wielkości promienia krzywizny frontu krystalizacji R_{\min} , przy których nie powstają obszary ściankowane /dla kryształu o średnicy 25 i 50 mm/.

Pomiar naprężeń wprowadzonych do kryształu przez obszary ściankowane /pomiar zmiany parametru sieci/ był prowadzony dotychczas przez Cockayne'a i in. [43]. Mierzyli oni zmianę parametru sieciowego obszaru ściankowanego w stosunku do niezaburzonej części kryształu przy zastosowaniu standardowej metody Bondy. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 2. Jak wynika z przytoczonych danych, we wszystkich przypadkach parametr sieciowy obszarów ściankowanych jest większy od parametru niezaburzonej części kryształu. Dla kilku kryształów z parametrem sieci obszaru bezściankowanego od 12,3818 do 12,3826 Å

wzrost parametru sieci w obszarze ściankowanym wynosił od 0,0011 do 0,0015 Å. Według Cockayne'a dla obszarów ściankowanych tego samego typu {hkl} zmiana parametru jest jednakowa.

Tabela 1

Minimalna wielkość promienia krzywizny frontu krystalizacji, przy której nie powstają już obszary ściankowane /dla kryształu o średnicy 25 i 50 mm/

Kierunek wzrostu kryształu	Kąt pomiędzy osią wzrostu i normalną do obszaru ściankowanego oraz liczba możliwych obszarów ściankowanych /w nawiasie/		Minimalna wielkość promienia krzywizny /R _{min} /	
	{211}	{110}	D = 25 mm /mm/	D = 50 mm /mm/
	[100]	35,27° /8/ 65,9° /16/	45° /8/ 90° /4/	21,6
[111]	19,47° /6/ 61,87° /12/ 90° /6/	35,27° /6/ 90° /6/	37,5	75,0
[110]	30° /8/ 54,73° /4/ 73,22° /8/ 90° /4/	0° /2/ 60° /8/ 90° /2/	25,0	50,0
[211]	0° /2/ 33,56° /4/ 48,19° /4/ 60° /4/ 70,53° /2/ 80,41° /8/	30° /4/ 54,73° /2/ 73,22° /4/ 90° /2/	25,0	50,0

Tabela 2

Zmiany parametru sieci na obszarach ściankowanych według Cockayne'a

	Obszar badany			
	matryca	{110}	{211}	obszar z dyslokacjami
a _o [Å]	12,3824 ₀	12,3838 ₈	12,3841 ₄	12,3841 ₀
Δa _o [Å]	-	0,0014	0,0017	0,0017

4.2. Pasma wzrostu

W kryształach otrzymywanych metodą Czochralskiego występuje zawsze niejednorodność rozkładu składników w postaci pasm. Ogólną przyczyną takiego rozkładu są fluktuacje szybkości wzrostu. Na fluktuacje te z kolei mają wpływ głównie następujące czynniki:

- fluktuacje termiczne,
- procesy transportu związane z różnicą koncentracji rozpuszczonych składników przed frontem krystalizacji,
- obniżenie temperatury topnienia na skutek obecności domieszek,
- zmiana efektywnego współczynnika rozdziału domieszek.

Pasma wzrostu badano z reguły metodami autoradiograficznymi oraz metodami mikroskopii interferencyjno-kontrastowej [44-47]. Obie te metody nadają się do badania kryształów domieszkowanych, natomiast zawodzą w przypadku, gdy budowa pasmowa jest spowodowana niestechiometrią kryształu, jak to ma miejsce w kryształach GGG. W tym przypadku istnieje konieczność zmierzenia niewielkich zmian parametru sieciowego, spowodowanych rozkładem jonów Gd^{3+} i Ga^{3+} , a nie obcych domieszek.

Badania nad pasmami wzrostu w GGG były prowadzone raczej sporadycznie. Belt i Moss [14] prowadzili obserwacje pasm wzrostu przy zastosowaniu topografii transmisyjnej Langa. Stwierdzili występowanie pasm o nieregularnym okresie rzędu 10 - 60 μm . Przy użyciu mikrosondy elektronowej zaobserwowali fluktuacje koncentracji Gd i Ga rzędu 0,5%, co zgodnie ze wzorem /1/ odpowiada zmianie parametru sieciowego 0,0002 Å. Nie przeprowadzili jednakże żadnych bezpośrednich pomiarów zmian parametru sieciowego. Ponadto badane kryształy miały płaski front krystalizacji, a więc występował w nich tylko jeden typ pasm wzrostu. Podobne kryształy badali Takagi i in. [15]. Stwierdzili silną zależność pomiędzy wielkością okresu pasm wzrostu a stopniem stabilizacji generatora podającego sygnał do ogrzewanego indukcyjnie pieca.

W obu wyżej przytoczonych pracach nie podano modelu powstawania pasm wzrostu. Natomiast wnioski, oparte na wynikach uzyskanych dla kryształów Si, Ge, InSb, YAG [44-49], można podsumować następująco:

- Szybkość wyciągania w ogólnie przyjętym interwale (7 do 50 mm/h) nie ma wyraźnego wpływu na obraz pasm. Nieregularne i przypadkowe wibracje szybkości wyciągania i powierzchni stopu dają bardzo słabą, ledwo rozdzielone pasma o okresie około 1 μm .
- Największy wpływ na strukturę pasmową ma fluktuacja temperatury. Jeżeli pole termiczne jest asymetryczne, to lokalna szybkość wzrostu przy obrocie wynosi:

$$v = v_0 - (2 \pi \Delta T R / G) \cos 2\pi R t \quad /5/$$

gdzie:

- v_0 - szybkość wyciągania,
- ΔT - zmiana temperatury w czasie jednego obrotu,
- R - częstotliwość obrotów,
- G - gradient temperatury w stopie,
- t - czas.

- c. W przypadku kryształu nie poddanego rotacji fluktuacje termiczne pojawiają się na skutek konwekcji cieplnej w tyglu. Istotny wpływ ma na nią gradient termiczny w zarodku. Duży gradient /np. ochładzanie zarodka/ prowadzi do dużych fluktuacji.
- d. Efekty wpływu warunków termicznych zmniejszają się w kierunku od zewnętrznej części do rdzenia kryształu.
- e. Pasma wzrostu są ciągle przy przejściu przez granice bliźniacze, dyslokacje i granice niskokątowe, natomiast nieciągłe na granicy obszarów ściankowanych oraz obszarów silnie zdeorientowanych.
- f. Period pasm wzrostu zawiera się między 1 - 60 μ m.

Należy podkreślić, że powyższe wnioski wynikają głównie z teorii wzrostu oraz z obserwacji obrazów trawienia, a nie z bezpośrednich badań metodą topografii rentgenowskiej.

4.3. Spiralne formy wzrostu

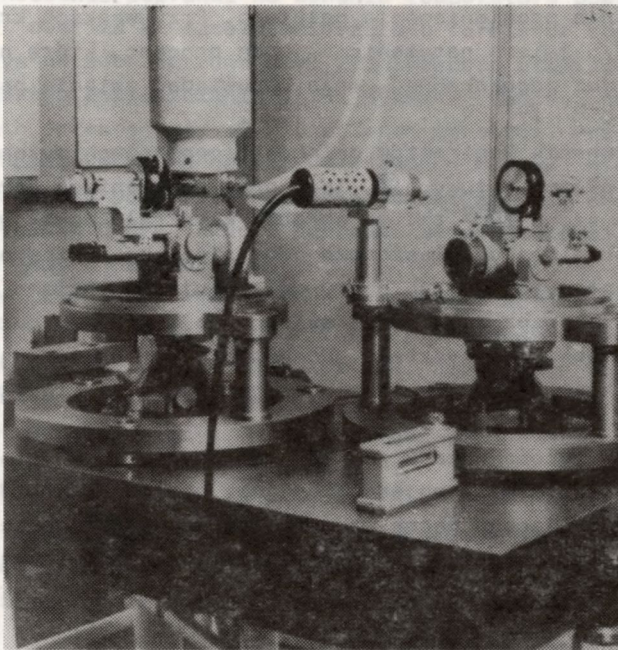
Spiralne formy wzrostu zostały opisane przez Bruniego [21]. Nie podaje on jednakże wyników badań, lecz tylko prawdopodobne mechanizmy powstawania tego typu form wzrostu. Bruni oparł się na obserwacjach zewnętrznych cech morfologicznych kryształów i badaniach gęstości dyslokacji za pomocą trawienia. Spiralna forma wzrostu powstaje wtedy, gdy kryształ - zamiast rosnąć w formie walca - wykształca się w jedno- lub wielozwojową spiralę. Według Bruniego wszystkie spiralne formy kryształów GGG można podzielić na trzy typy:

- a. Spirala o wysokiej gęstości dyslokacji na przekroju wewnętrznym. Spirala może tworzyć się w wyniku flotacji cząstek irydu na powierzchni stopu. Na skutek ruchu obrotowego cząstki irydu układają się po pewnej krawędzi, tworząc następnie spiralę.
- b. Spirala spowodowana termiczną asymetrią w miejscu pieca, w którym rośnie kryształ. Ze względu na silne naprężenia, spowodowane asymetrią pola cieplnego wokół kryształu, następuje wzrost dużej ilości dyslokacji. Często przy wzroście następuje pęknięcie kryształu.
- c. Spirala spowodowana domieszkami w stopie. Spirala zaczyna wyrastać dopiero po osiągnięciu przez kryształ pewnej długości. Przypuszczalnie pewien wpływ wywiera tutaj lokalny nadmiar Gd_2O_3 .

5. METODA BADAWCZA

Badania kryształów prowadzono na rentgenowskim spektrometrze dwukrystalicznym /rys. 6/. Miały one na celu:

- wykrywanie defektów struktury metodą topograficzną oraz przez wyznaczenie kształtu krzywej podwójnego odbicia,
- pomiary parametru sieci zmodyfikowaną metodą Bonda.



Rys. 6. Ogólny widok rentgenowskiego spektrometru dwukrystalicznego

5.1. Zasada topografii dwukrystalicznej

Celem rentgenograficznych metod topograficznych jest uzyskanie obrazu rozkładu defektów struktury w kryształach. Powstanie takiego obrazu na filmie fotograficznym jest związane z kontrastem dyfrakcyjnym, a mianowicie:

- kontrastem orientacyjnym, wywołanym przez obszar kryształu zdeorientowany względem otaczającej doskonałej części kryształu,
- kontrastem ekstynkcyjnym, powstającym dzięki istnieniu zaburzenia sieci wokół defektu, które powoduje zwiększenie natężenia promieniowania rentgenowskiego, rozproszonego na obszarze otaczającym defekt,
- kontrastem dylatacyjnym, związanym z lokalnymi zmianami odległości międzypłaszczyznowych.

Metody topografii pojedynczej /Berga-Barretta, Langa/ są praktycznie nieczułe na bardzo małe zmiany parametru sieci; czułość ich jest rzędu 10^{-5} . Topografia dwukrystaliczna, szczególnie w układzie /n, -n/, jest niezmiernie czuła na zaburzenia sieci i dezorientację. Najczęściej w topografii dwukrystalicznej kryształ badany ustawia się w położeniu odpowiadającym stromej części skrzydła krzywej podwójnego odbicia, przed lub za maksimum dyfrakcyjnym: \mathcal{N} lub \mathcal{N} . W tym położeniu małe zmiany kąta Θ kryształu badanego wywołują duże zmiany natężenia promieniowania ugiętego. Przy wąskich krzywych /rzędu sekund/ zmiana natężenia o jeden procent, którą na topogramie daje się już zaobserwować, może odpowiadać zmianie parametru sieci $\frac{\Delta d}{d} = 10^{-8}$ [7].

Przez porównanie kontrastów na dwóch topogramach wykonanych dla tych samych położzeń kątowych Θ , lecz przy położeniach azymutalnych φ różniących się o 180° tj. po obrocie kryształu wokół wektora dyfrakcji /normalnej do płaszczyzn odbijających/, można odróżnić kontrast orientacyjny od kontrastu dylatacyjnego. Zmiana znaku kontrastu wywołana przez taki obrót świadczy o istnieniu dezorientacji odpowiedniego obszaru kryształu. Zachowanie znaku kontrastu wskazuje na różną wielkość parametru sieci danego obszaru w stosunku do otoczenia.

Zwiększona czułość układu /n, -n/ topografii dwukrystalicznej w stosunku do topografii pojedynczej jest szczególnie widoczna dla kryształu zawierającego pasma wzrostu; są one widoczne na topogramie dwukrystalicznym, natomiast zupełnie niewidoczne na topogramach Berga-Barretta.

5.2. Zasada pomiaru parametru sieciowego

Pomiar parametru sieciowego zmodyfikowaną metodą Bonda polega na wyznaczeniu dwóch krzywych podwójnego odbicia /n, -n/ oraz /n, +n/ [50, 51]. Różnica położzeń kątowych tych krzywych wynosi $180 - 2\Theta$; może być ona wyznaczona z dokładnością lepszą niż jedna sekunda kątowa, co odpowiada dokładności wyznaczenia $\frac{\Delta d}{d} = 10^{-6}$ w zakresie kątów Θ od 60 do 70° .

Zaletą użycia spektrometru dwukrystalicznego do tej metody jest możliwość topograficznego sprawdzenia przed pomiarem stopnia doskonałości struktury badanej próbki, a tym samym wyboru odpowiedniego miejsca na próbce do pomiaru parametru sieci.

W metodzie Bonda pomiaru parametru sieciowego są wyeliminowane następujące błędy pomiarowe:

- błąd ekscentryczności,
- błąd ustawienia skali dyfraktometru,
- błąd wywołany przez absorpcję promieni rentgenowskich.

Należy natomiast uwzględnić następujące poprawki [50, 52, 54]:

- czynnik polaryzacyjny Lorentza dla dwukrotnego odbicia,
- nachylenie wiązki promieni rentgenowskich względem poziomu,
- nachylenie płaszczyzn uginających względem osi pionowej,
- rozbieżność pionowa wiązki padającej,
- załamanie promieni rentgenowskich,
- wahania temperatury podczas pomiaru.

W celu wyznaczenia poprawki na wahania temperatury postępowano następująco. W pobliżu kryształu umieszczono termistor sprzężony z automatycznym układem ogrzewającym /konieczność stabilizacji temperatury całego pomieszczenia/. Jak wykazały zapisy, wahania temperatury nie przekraczały 0,2°C.

Wszystkie pomiary wykonano w ciągu 2 godziny dla jednej krzywej nie miało to wpływu na dokładność pomiaru. Wszystkie wyniki zostały skorygowane do temperatury 25,0°C przy użyciu poprawki temperaturowej podanej przez Gallera [25] i Makino [26].

Na pierwszym stanowisku korzystano z bezdyslokacyjnego monokryształu Si o odsłoniętej płaszczyźnie (111); w zależności od potrzeby wybierano symetryczne odbicie 620 lub 422. Zapewniało to jednocześnie wysokie natężenie, małą rozbieżność kątową wiązki penetrującej, jak i niewielką dyspersję w całym układzie. Podczas wszystkich eksperymentów korzystano z promieniotwórcy $Cu_{K\alpha}$.

W zasadzie wszystkie eksperymenty zostały przeprowadzone na spektrometrze dwukryształowym. Jedyną dodatkową obserwacją dyfrakcji i wtręcań prowadzono na mikroskopie typu Aglival. Dla próbek GGG (111) wyciętych prostopadle do osi wzrostu używane były ustawienia:

/Si 620, - GGG 680/

/Si 620, + GGG 680/.

natomiast dla próbek GGG (110) wyciętych równoległe do osi wzrostu użyto ustawienia:

/Si 422, - GGG 680/

/Si 422, + GGG 680/.

Krzywe /n, -a/ były wykonywane w cyklu automatycznym za pomocą elektromechanicznego układu sprzężonego z układem elektronicznym, pozwalającym programować dowolnie wielkość kroku. Ponieważ typowa szerokość połówek krzywej odbicia wynosiła od 30 do 60 sekund kątowych, programowalny krok wynosił ok. 2 sekundy kątowe.

Krzywe /n, +a/ były wykonywane przy ręcznym obrocie teodolitu. Wykonywano kontrolowane kroki co 10 sekund kątowych. W tym przypadku ze względu na dyspersję układu i większą w związku z tym szerokość krzywej, nie można było stopować układu automatycznego dostroconego do mniejszych kroków. Dla każdego obszaru mierzonego wykonywano

trzykrotnie cykl krzywych $/n, -m/$ i $/n, +m/$. Jako układ zliczający stosowano elektroniczne układy dyfraktometru TUR M62 wraz z licznikiem scyntylacyjnym.

5.3. Zasada pomiaru wielkości naprężeń

Wielkość naprężeń wprowadzonych do kryształu przez obszary ściankowane wyznaczono przez pomiar zmiany wielkości parametru sieciowego obszaru ściankowanego w stosunku do otaczającego, w pewnym sensie, doskonałego fragmentu kryształu. Ze względu na małe rozmiary obszaru ściankowanego /około 3 mm^2 / trudno było użyć do tego celu metody Bonda, bowiem wiązka penetrująca z kolimatora miała przekrój około 5 mm^2 . Następną trudnością było trafienie wiązką w obszar ściankowany, obserwowalny jedynie pod mikroskopem polaryzacyjnym lub za pomocą topografii rentgenowskiej. Uwzględniając te trudności opracowano pośrednią metodę pomiaru, możliwą do zrealizowania przy użyciu dwukrystalicznego spektrometru [53]. W pewnym stopniu została ona oparta na pracach Kikuty i in. [55] oraz Kohry i in. [56], którzy badali względne skręcenia i różnice w parametrze sieciowym dla fragmentów kryształów krzemu domieszkowanego arsenem. Uzyskane wyniki były raczej szacunkowe. Ostatnio, równoległe z niniejszą pracą, Yoshimura i in. [57] opracowali ilościową metodę pomiaru lokalnych zmian parametru sieciowego i skręcenia płaszczyzn sieciowych w syntetycznym kwarcu.

Metoda zastosowana w niniejszej pracy polega na pomiarze parametru sieciowego w wybranym, możliwie doskonałym fragmencie kryształu i porównaniu fotometrycznym z obszarem ściankowanym. W nieściankowanym fragmencie kryształu dokonuje się pomiaru parametru sieciowego metodą Bonda, czyli rejestruje się krzywe odbicia w układzie $/n, -m/$ i $/n, +m/$. W zadanych kątowych położeniach kryształu, odpowiadających ustalonym położeniom na krzywej odbicia $/n, -m/$, wykonuje się serię topogramów. Różnice w położeniach kątowych kryształu odpowiadających poszczególnym topogramom są rzędu kilku sekund kątowych. Ścisłe położenia kątowe w czasie rejestracji topogramu /czas ekspozycji jednego topogramu wynosi kilka godzin/ utrzymuje specjalny układ elektroniczny, zliczający natężenie wiązki ugiętej na badanym kryształcie. W przypadku odchyień od zadanych warunków brzegowych koryguje on położenie kątowe kryształu przez obrót mikrośrubą teodolitu. Jeżeli przyjmujemy, że obszar ściankowany i otaczający go dobry fragment kryształu różnią się wielkością parametru sieciowego, to muszą one spełniać warunek Bragga dla nieco różnych położzeń kątowych płytki. Na topogramie otrzymujemy różnicę w kontraście dyfrakcyjnym dla obu obszarów. Za zmianę natężenia promieniowania ugiętego ΔI , na dwukrystalicznym spektrometrze są odpowiedzialne następujące czynniki [58]:

$$\Delta I = K \left(\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta_0 + \vec{n}_g \vec{n}_t \Delta \theta \right) \quad /6/$$

gdzie:

- K - stała proporcjonalność zależna od nachylenia i znaku zbrocza krzywej odbicia,
- \vec{n}_g - wektor jednostkowy prostopadły do płaszczyzny padania,
- \vec{n}_t - wektor jednostkowy równoległy do osi skręcenia płaszczyzny sieciowej,
- θ_0 - kąt Bragga,
- $\Delta \theta$ - wielkość skręcenia płaszczyzn sieciowych,
- d - odległość międzypłaszczyznowa.

Przy braku skręcenia płaszczyzn sieciowych można wyznaczyć ze wzoru /6/ zmianę parametru sieciowego. Brak skręcenia płaszczyzn sieciowych został stwierdzony przez wykonanie topogramów dla różnych wartości obrotu płytki dookoła osi prostopadłej do powierzchni płytki. Obserwowany był ten sam typ kontrastu, czyli został wyeliminowany drugi człon równania /6/. Na obszarach ściankowanych jako całości mamy więc czystą zmianę parametru sieciowego. Wygięcia płaszczyzn sieciowych zachodzą jedynie na brzegach.

Fotometrując względne natężenia pochodzące od obszaru ściankowanego i dobrej części kryształu - tam, gdzie zarejestrowana została krzywa /n, -m/ - i znając bezwzględne natężenie wiązki ugiętej od obszaru doskonałego, jesteśmy w stanie wyliczyć bezwzględne natężenie wiązki ugiętej od obszaru ściankowanego. Wykonując obliczenia dla różnych położeń kątowych kryształu otrzymujemy szereg punktów pomiarowych, które możemy przybliżyć do krzywej Lorentza. W ten sposób otrzymujemy krzywą odbicia dla obszaru ściankowanego. Przez pomiar przesunięcia kąтового uzyskanej krzywej w stosunku do krzywej odbicia dla doskonałego fragmentu kryształu wyliczamy zmianę parametru sieciowego.

5.4. Przygotowanie próbek do badań

Łącznie zbadano 32 próbki pochodzące z 9 różnych kryształów. Z wyjątkiem kryształu I produkcji szwajcarskiej, wszystkie kryształy zostały otrzymane w Zakładzie Materiałów Tlenkowych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych. Obróbka kryształów prowadzona była częściowo w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, częściowo w Pracowni Rentgenowskiej Zakładu Fizyki Ciała Stałego Instytutu Energii Atomowej.

Kryształy cięto zasadniczo prostopadle lub równoległe do osi wzrostu, którą był zawsze z niewielkimi odchyleniami kierunek [111]. Kształt płytek w przypadku kryształów cylindrycznych był regularny: okrągły i prostokątny /średnica kryształów wynosiła 2,5 cm i 5 cm/. Kształt

kryształów rosnących w formie spirali nie pozwalał na uzyskanie regularnych płytek; kształt ten silnie zależał od miejsca cięcia.

Płytki miały grubość 0,4 mm i 2 mm.

Wycięte płytki polerowano pastami diamentowymi i proszkami Al_2O_3 o gradacjach schodzących do $0,3 \mu m$. Końcowe polerowanie prowadzono przy użyciu Sizolu /angielski odpowiednik: Syton/ tj. środka zawierającego alkaliczne związki trawiące. Niektóre z próbek były trawione w H_3PO_4 w temperaturze $250^\circ C$. Nie stwierdzono żadnych zmian na topogramach w porównaniu z topogramami dla płytek nietrawionych. Na niektórych płytkach były widoczne rysy pochodzące od polerowania; ponieważ stosunkowo łatwo odróżnić je od defektów właściwych, procesu polerowania nie powtarzano.

Pełny spis próbek z podaniem typu odkrytej płaszczyzny, szybkości obrotu kryształu oraz szybkości wyciągania przytoczono w tabeli 3. Wszystkie kryształy miały skład stechiometryczny.

Mocowanie płytek na nośniku kryształu starano się przeprowadzić bez wprowadzania dodatkowych naprężeń. Płytki o grubości 0,4 mm mocowano przy użyciu dwustronnie lepiącej taśmy, natomiast płytki o grubości 2 mm przyklejano punktowo do podstawki nośnika za pomocą wosku preparatorskiego. Nie stwierdzono widocznych naprężeń spowodowanych przymocowaniem próbek.

Charakterystyka badanych płytek

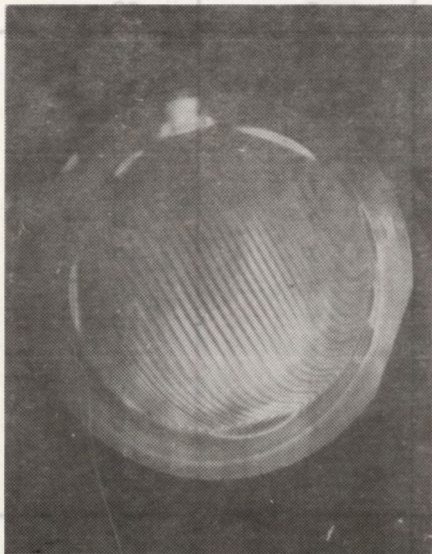
Numer kryształu	Numer płytki	Odsłonięta płaszczyzna	Szybkość wzrostu [mm/h]	Szybkość rotacji [obr/min]
I	1	111		
II	2	111		
III	3	111		
IV	6	111	5	50
	6	111	5	50
V	8/A	110	5	50
	8/B	110	5	50
	9	111	5	50
	10	111	5	50
	11	111	5	50
VI	12	111	7	10
	13	111	7	10
VII	14	111	7	10
	15	111	7	10
VIII	16	111	5	50
	17	110	5	50
	18	111	5	50
IX	20/A	111	7	10
	20/B	111	7	10
	22	111	7	10
	23	111	7	10
	24	111	7	10
	25	111	7	10
	26	111	7	10
	27	110	7	10
	28	110	7	10
	29	110	7	10
	30	110	7	10
	31	110	7	10
	32	110	7	10
	33	110	7	10
X	40	111	5	50

Wycięte płytki polerowano pastami diamentowymi i prozkiem Al_2O_3 o gradacjach schodzących do 0,3 μm . Kolejne polerowanie prowadzono

6.1. Naprężenia wprowadzone do kryształu przez obszary ściankowane

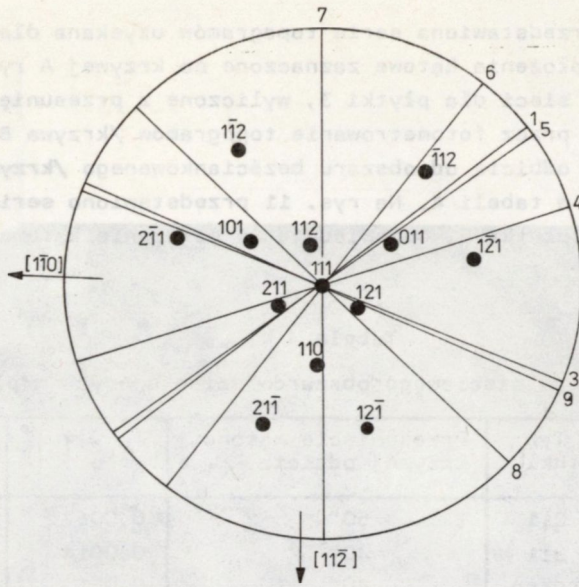
6.1.1. Pomiar zmian parametru sieciowego na obszarach ściankowanych w stosunku do obszaru niezaburzonego

Wyżej opisaną metodę zastosowano do dwóch płytek oznaczonych numerami 3 i 6, a różniących się w sposób zasadniczy układem obszarów ściankowanych. Próbka 3 /rys. 9/ wykazuje typowy układ obszarów ściankowanych. W centralnej części są obszary typu $\{211\}$, na zewnątrz - typu $\{110\}$. Natomiast dla próbki numer 6 sprawa jest bardziej skomplikowana. Na skutek nachylnego frontu krystalizacji, co zostanie pokazane w p. 6.2., wszystkie obszary ściankowane zostały zepchnięte na obrzeże /rys. 11/. Z tego względu bardzo utrudniona została klasyfikacja typu obszarów ściankowanych. Dlatego przeprowadzono pełną analizę według Basterfielda i in. [59]. Na rys. 7 jest pokazany

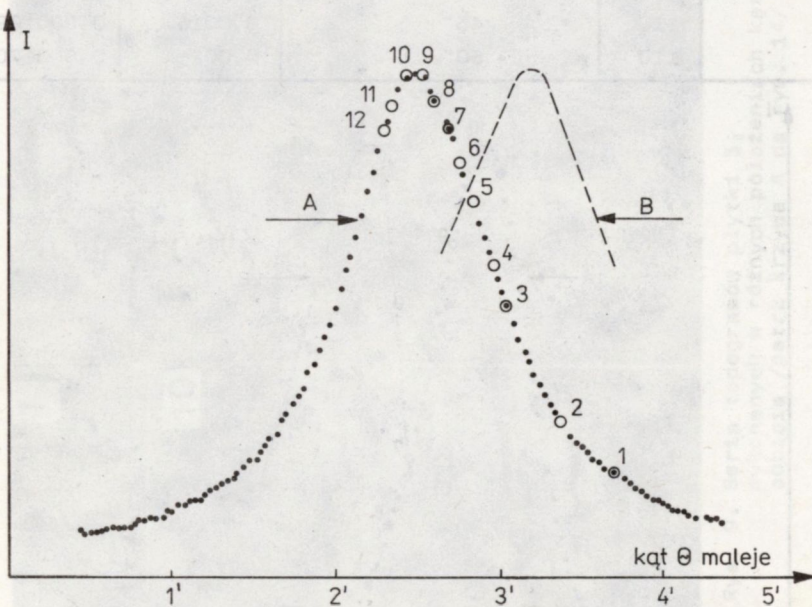


topogram płytki 6 wykonany przy równoległym położeniu filmu względem kryształu /w celu uniknięcia skrótów perspektywicznych/. Prostopadle do pasm wzrostu, biegnących na obszarach ściankowanych, wykreślono proste i przeprowadzono przez środek rzutu stereograficznego (111) . Następnie szukano na tych liniach płaszczyzn, na których mogą występować obszary ściankowane, czyli płaszczyzn typu $\{211\}$ i $\{110\}$ /rys. 8/.

Rys. 7. Topogram płytki 6



Rys. 8. Rzut stereograficzny (111) obszarów ściankowanych z płytki 6



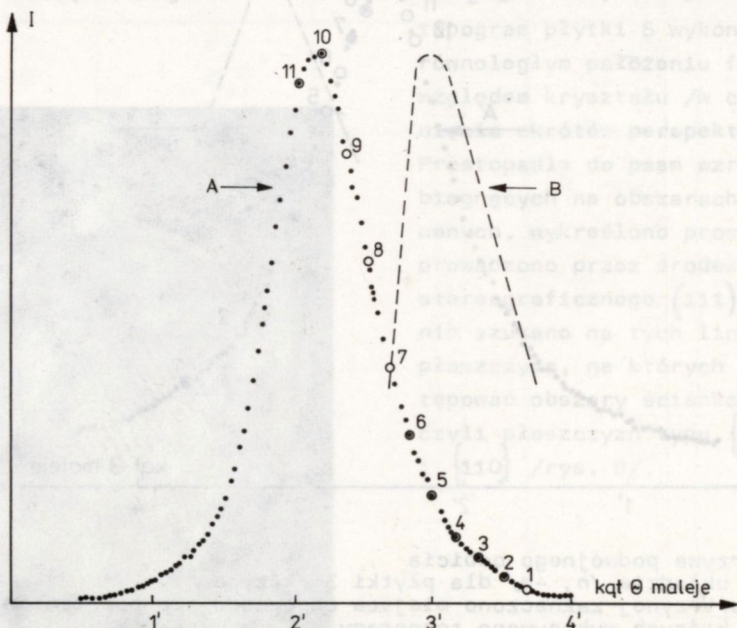
Rys. 10. Krzywa podwójnego odbicia w układzie /n, -m/ dla płytki 3 /krzywa A/. Na krzywej zaznaczono miejsca odpowiadające położeniom kątowym, w których wykonywano topogramy. B - krzywa uzyskana z fotometrowania obszaru ściankowanego 4 na poszczególnych topogramach

Na rys. 9 jest przedstawiona seria topogramów uzyskana dla płytki 3. Odpowiadają im położenia kątowe zaznaczone na krzywej A rysunku 10. Zmiany parametru sieci dla płytki 3, wyliczone z przesunięcia krzywych otrzymanych przez fotometrowanie topogramów /krzywa B na rys. 10/ względem krzywej odbicia od obszaru bezściankowanego /krzywa A na rys. 10/, podano w tabeli 4. Na rys. 11 przedstawiono serię topogramów uzyskaną dla płytki 6. Odpowiadają im położenia kątowe zaznaczone na rys. 12.

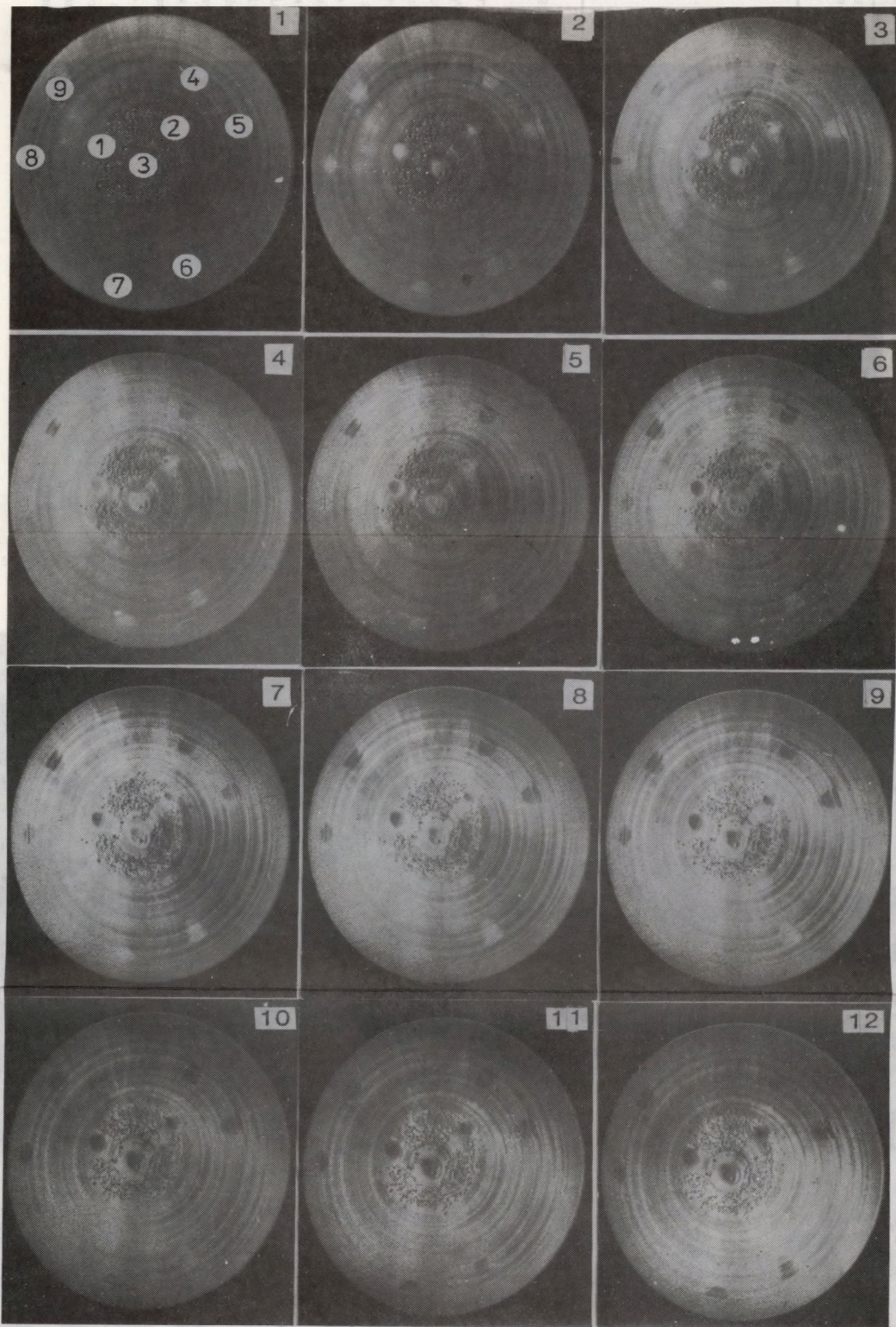
Tabela 4

Zmiany parametru sieciowego obszarów ściankowanych w płytce 3

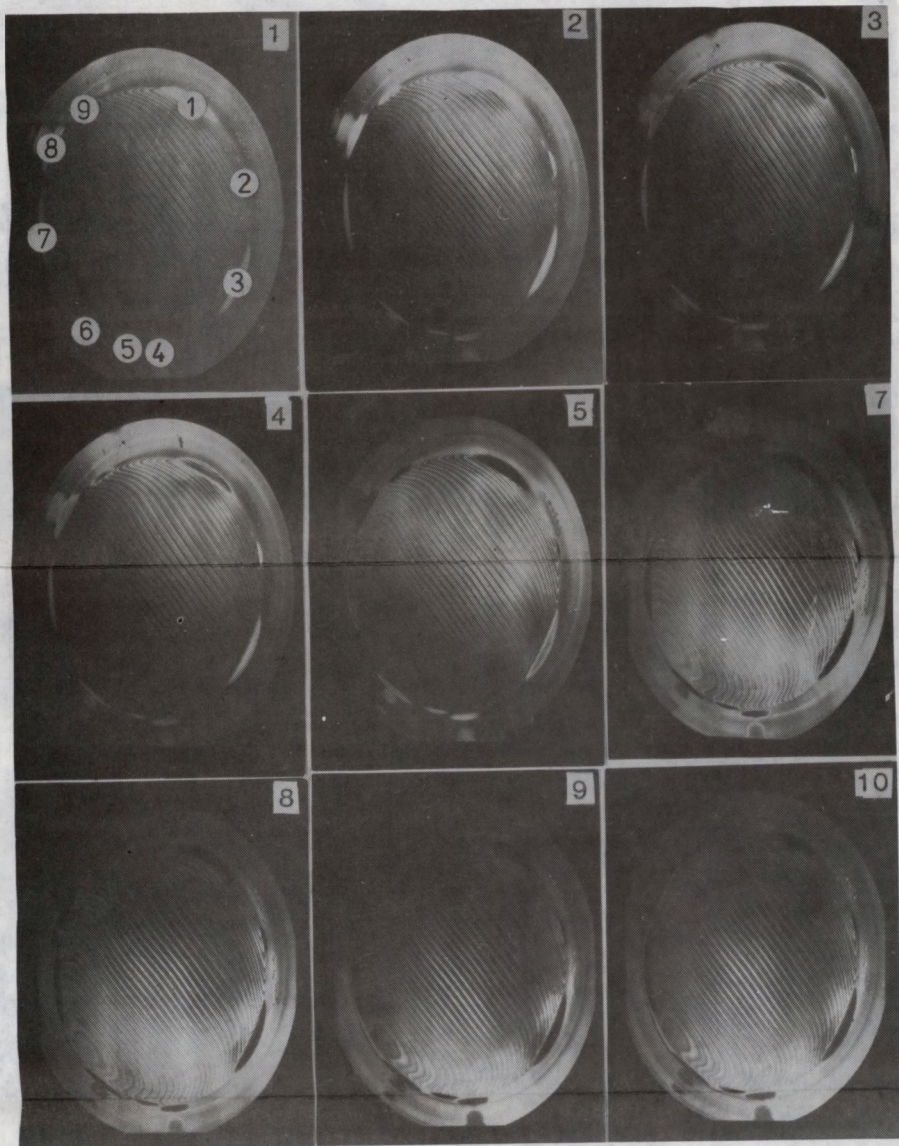
Numer obszaru ściankowanego	Typ {hkl}	Przesunięcie kątowe krzywej odbicia	Δa_0 [Å]	$\Delta a_0/a_0$
1	211	50"	0,0017	0,000137
2	211	40"	0,0014	0,000113
3	rdzeń	40"	0,0014	0,000113
4	110	55"	0,0019	0,000154
5	110	45"	0,0016	0,000129
6	110	20"	0,0007	0,000056
7	110	25"	0,0008	0,000065
8	110	45"	0,0016	0,000129
9	110	60"	0,0021	0,000170



Rys. 12. Krzywa podwójnego odbicia w układzie /n, -m/ dla płytki 6 /krzywa A/.
B - krzywa uzyskana z fotometrowania obszaru ściankowanego 4



<http://rcin.org.pl>
 Rys. 9. Seria topogramów płytki 3, wykonanych w różnych położeniach katowych krzywej podwójnego odbicia /patrz krzywa A na rys. 14/



Rys. 11. Seria topogramów płytki 6,
wykonanych w różnych położeniach kątowych krzywej podwójnego
odbicia /patrz krzywa A na rys. 16/

Zmiany parametru sieciowego dla płytki 6, wyliczone z przesunięcia krzywych otrzymanych przez fotometrowanie topogramów /rys. 11/ względem krzywej odbicia od obszaru bezściankowanego /rys. 12/, podano w tabeli 5.

Tabela 5

Zmiany parametru sieciowego obszarów ściankowanych w płytce 6

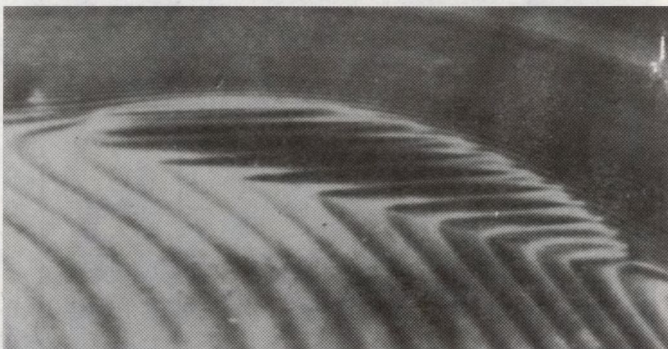
Numer obszaru ściankowanego	Prawdopodobny typ {hkl}	Przesunięcie kątowe krzywej odbicia	Δa_0 [Å]	$\Delta a_0/a_0$
1	110	115"	0,0046	0,000328
2	211	85"	0,0030	0,000244
3	211	65"	0,0023	0,000185
4	211	50"	0,0018	0,000143
5	110	60"	0,0021	0,000171
6	-	60"	0,0021	0,000171
7	211	85"	0,0030	0,000244
8	-	85"	0,0030	0,000244
9	211	115"	0,0046	0,000328

6.1.2. Pasma wzrostu na granicach obszarów ściankowanych

Przeanalizujemy wyniki uzyskane dla płytki 3. Płytkę ta wykazuje klasyczny przypadek rozkładu obszarów ściankowanych. Występują w niej dwa centralne obszary typu {211} oraz rdzeń i sześć obszarów ściankowanych typu {110}. Według Cockayne'a zmiana parametru sieciowego w obrębie tego samego typu {hkl} powinna być tej samej wielkości. Dane z tabeli 4 wskazują na dużą rozbieżność zmiany parametru sieciowego, co dodatkowo potwierdza zachowanie się kontrastu dyfrakcyjnego. Na całej serii topogramów /rys. 9/ można zaobserwować różnice w kontraście przy tym samym typie {hkl}. Brak jest również wyraźnej różnicy pomiędzy różnymi typami obszarów ściankowanych. Trzeba podkreślić, że pomiar zmian parametru sieciowego zaproponowaną tutaj metodą jest dużo dokładniejszy, niż pomiary wykonywane przez Cockayne'a ze względu na absolutną pewność, iż mierzymy zmianę parametru sieciowego na obszarze ściankowanym. Ciekawe jest natomiast porównanie wyników dla próbki nr 3 z wynikami uzyskanymi dla próbki nr 6. Jest to przypadek dotychczas nie obserwowany w monokryształach GGG, a jednocześnie bardzo ciekawy ze względu na rodzaj wprowadzanego zaburzenia. W przypadku zaburzonego układu obszarów ściankowanych zmiana parametru sieciowego jest dużo większa, niż dla typowego układu obszarów ściankowanych. Wszystkie obszary ściankowane mieszczą

się na granicy pomiędzy dwoma typami pasm wzrostu. Pasma wzrostu na granicy takich obszarów ściankowanych są ciągłe, podczas gdy Belt i Moss sygnalizowali ich nieciągłość.

Należy podkreślić, że również w kryształach przez nas badanych w większości przypadków pasma wzrostu były nieciągłe na granicy obszaru ściankowego. Na rys. 13 pokazano przypadek ciągłych pasm wzrostu na powiększonym fragmencie rys. 7.

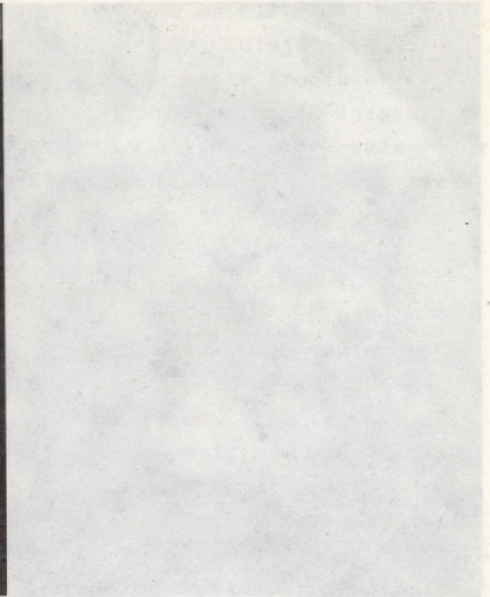
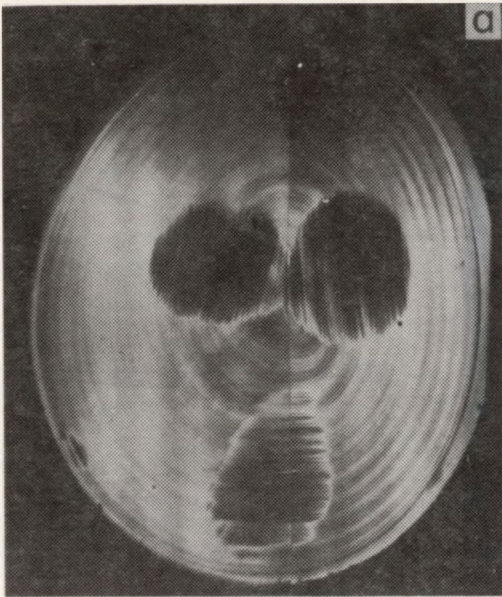


Rys. 13. Fragment topogramu płytki 6 wykazujący ciągłość pasm wzrostu

6.1.3. Wpływ warunków wzrostu na charakter obszarów ściankowanych

Zasadniczy wpływ na wielkość i kształt obszarów ściankowanych ma kształt frontu krystalizacji. Obszary ściankowane mogą powstawać tylko przy froncie krystalizacji wypukłym w stronę fazy ciekłej. Taki przypadek zachodzi z reguły na początku wzrostu. Następnie, jak stwierdzała większość autorów [60-63], zachodzi inwersja wygięcia frontu krystalizacji do wypukłego w stronę kryształu i wzrost obszarów ściankowanych zostaje zahamowany. Rys. 14 przedstawia topogram płytki 14 wyciętej z początkowej części kryształu VII. Zachowany jest tutaj układ obszarów ściankowanych: trzy typu $\{211\}$ i trzy typu $\{110\}$. Charakterystyczne jest zaburzenie ich symetrii, świadczące o nachyleniu frontu krystalizacji. Ponadto można wywnioskować, że front krystalizacji przestaje być kształtu sferycznego. W dolnej części rys. 14a front krystalizacji jest bardziej płaski, niż w części górnej.

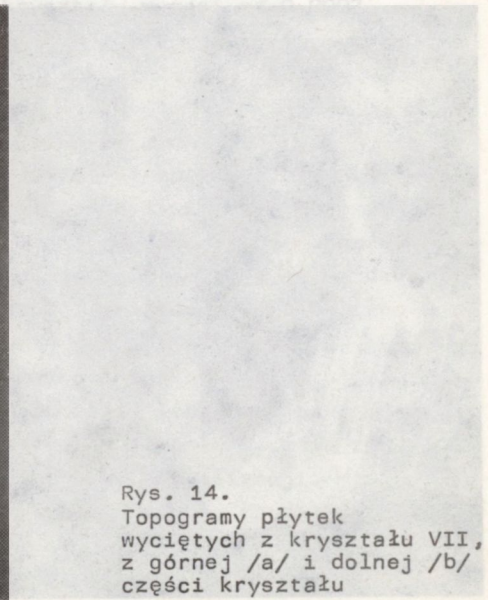
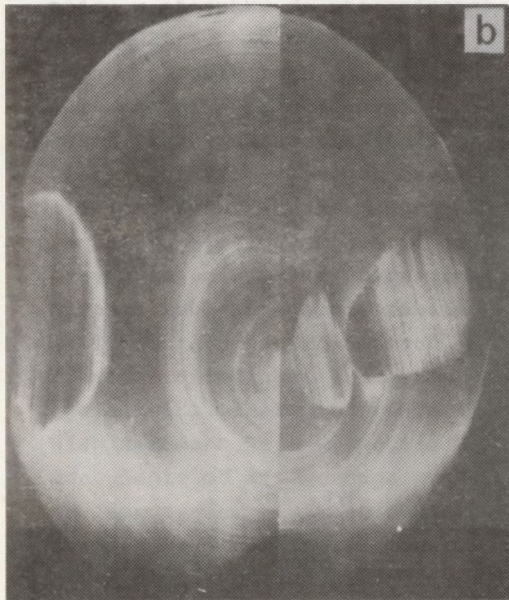
Podczas wzrostu kryształu następuje stopniowe wypłaszczenie frontu krystalizacji, co powoduje rozrost obszarów ściankowanych. Na rys. 14b przedstawiono topogram płytki wyciętej z końca kryształu. Obszary ściankowane typu $\{211\}$ uległy powiększeniu i przesunięciu na obrzeże, natomiast obszary typu $\{110\}$ zniknęły całkowicie. Front krystalizacji nadal pozostał nachylony i nieregularnie wygięty.



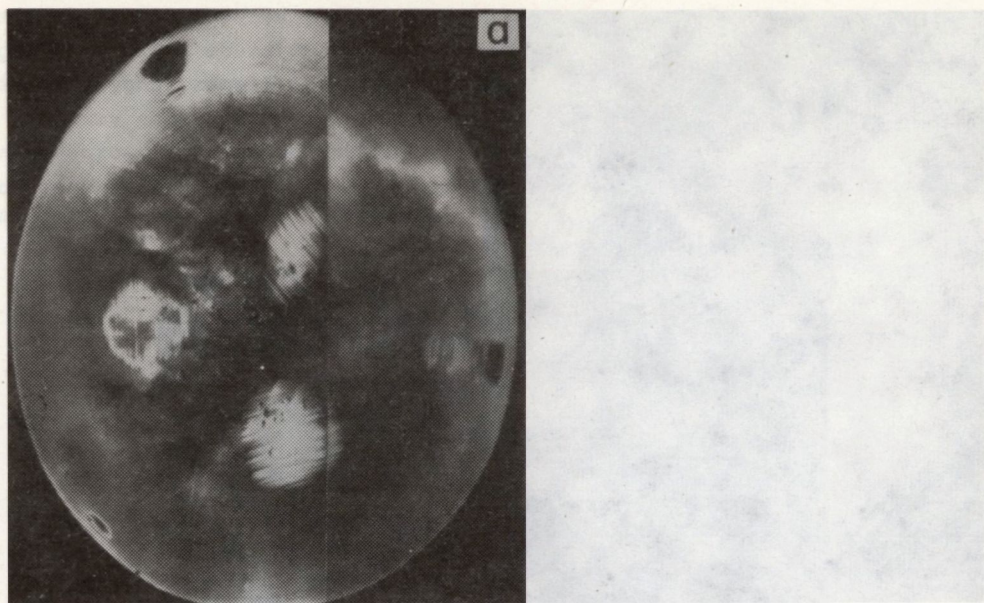
6.1.4. Charakterystyczne cechy budowy obszarów ściennokształnych

Observacje nosze pozwoliły na następujące scharakteryzowanie obszarów ściennokształnych w kryształach GGG:

a. W typowym przypadku wzrostu obszarów ściennokształnych, zalana para-



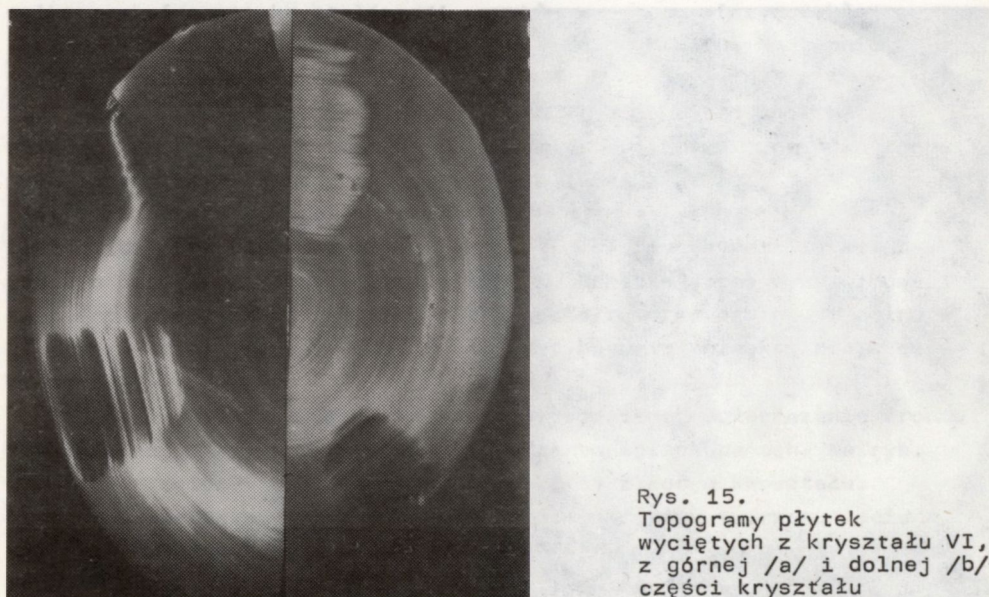
Rys. 14.
Topogramy płytek wyciętych z kryształu VII, z górnej /a/ i dolnej /b/ części kryształu



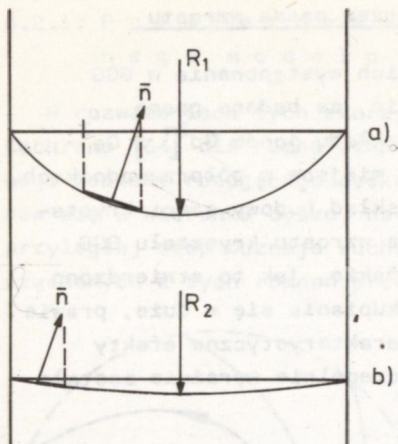
Rys. 13. Fragment topogramu płytki 5 wykazujący ciągłość pass wzrostu

5.1.3. Wpływ warunków wzrostu na charakter obszarów ściankowanych

Zasadniczy wpływ na wielkość i kształt obszarów ściankowanych ma kształt frontu krystalizacji. Obszary ściankowane mogą powstawać



Rys. 15.
Topogramy płytek wyciętych z kryształu VI, z górnej /a/ i dolnej /b/ części kryształu



Rys. 16.

Kształt frontu krystalizacji w kryształach VI, w początkowym /a/ i końcowym /b/ stadium wzrostu

Podobna sytuacja ma miejsce w kryształach VI /rys. 15/. Tutaj następuje również wypłaszczenie frontu krystalizacji i rozrost obszarów ściankowanych. W tym przypadku jednakże front krystalizacji zachowuje kształt sferyczny. Przebieg jego zmiany na długości kryształu jest pokazany na rys. 16. Korzystając ze wzoru /2/ oraz wielkości obszarów ściankowanych /rys. 15/ obliczono, że promień wygięcia frontu krystalizacji zmienił się z 4 cm do 6 cm. Jest to dość prosta i szybka metoda pomiaru zmiany wygięcia frontu krystalizacji; wykonuje się bowiem tylko dwa topogramy: płytki wyciętej z początkowej i końcowej części monokrystalicznego pręta.

6.1.4. Charakterystyczne cechy budowy obszarów ściankowanych

Obserwacje nasze pozwoliły na następujące scharakteryzowanie obszarów ściankowanych w kryształach GGG:

- W typowym przypadku wzrostu obszarów ściankowanych, zmiana parametru w stosunku do otaczającego kryształu wynosi od 0,0007 do 0,0021 Å. Nie obserwuje się stałości zmiany parametru sieciowego w obrębie tego samego typu $\{hkl\}$ obszarów ściankowanych, jak również wyraźnej różnicy pomiędzy różnymi typami $\{hkl\}$. Pasma wzrostu przy przejściu przez obszar są nieciągłe.
- Dla wzrostu zaburzonego, czyli wtedy, gdy front krystalizacji nie jest symetrycznie rozłożony względem osi wzrostu, zmiana parametru sieciowego wynosi od 0,0018 do 0,0046 Å. Pasma wzrostu przy przejściu przez obszar ściankowany są ciągłe. W przypadku wzrostu zaburzonego nie zawsze jest możliwa identyfikacja typu $\{hkl\}$ obszarów ściankowanych.
- Z kształtu obszarów ściankowanych można wnioskować nie tylko o wielkości promienia frontu krystalizacji, lecz również o wszelkich zmianach jego wygięcia. Szczególnie łatwo uwidoczni się odchylenie od sferycznego wygięcia frontu krystalizacji. Mierząc na topogramach wielkość obszarów ściankowanych na początku i końcu wzrostu kryształu można podać zmianę promienia frontu krystalizacji wzdłuż kryształu.

6.2. Zaburzenia wprowadzane do kryształu przez pasma wzrostu

Ogólna geneza pasm wzrostu i możliwość ich występowania w GGG zostały omówione w p. 4.2. Należy podkreślić, że badane pasma wzrostu są spowodowane niestechiometrią rozkładu jonów Gd^{3+} i Ga^{3+} , a nie materiałem domieszkującym, jak to ma miejsce w półprzewodnikach. Ewentualnie możliwą domieszką wchodzącą w skład budowy sieci krystalicznej mógłby być tlen. W typowym procesie wzrostu kryształu GGG jest on dodawany w ilości 2% wagowych. Jednakże, jak to stwierdzono w niniejszej pracy, tlen ma tendencję do skupiania się w duże, prawie makroskopowe aglomeracje, dające bardzo charakterystyczne efekty kontrastu dyfrakcyjnego na topogramach. Szczególnie wyraźnie zostało to zaobserwowane w próbce 40 /rys. 17/.



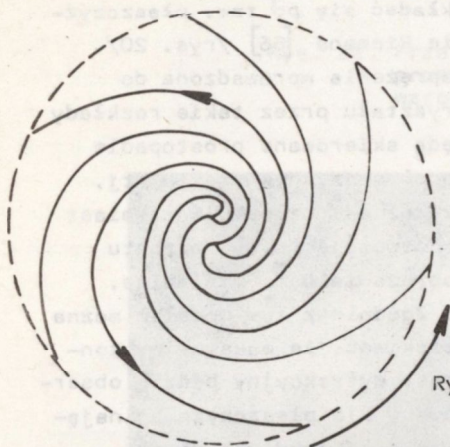
Rys. 17. Topogram płytki 40. Widoczne wtrącenia tlenowe

Obecność pęcherzyków tlenowych daje się również potwierdzić obserwacjami mikroskopowymi. W odróżnieniu od piramidalnych form charakterystycznych dla dyslokacji, wtrącenia tlenowe dają obraz pierścieni z otoczką, analogiczny jak na topogramie rentgenowskim.

Ze względu na wysoką czystość wyjściowych tlenków możemy przyjąć do dalszych rozważań, że jedynym materiałem powodującym pasmową budowę są jony Gd^{3+} i Ga^{3+} podstawiające się wzajemnie w lukach, oktaedrycznych. Czynnikiem wpływającymi na rozkład pasm mogą być między innymi: rotacja kryształu, fluktuacja temperatury, gradient temperatury, wielkość kryształu i tygla itp. Niezależnie od złożoności ich wpływu, dającego pasma o różnym okresie i natężeniu, mechanizm powstawania pasm wzrostu powinien być podobny.

6.2.1. Potwierdzenie warstewkowo-spiralnego modelu wzrostu kryształu

W rozważaniach tych skorzystamy z ogólnych równań podanych przez Cochran [64] dla ruchu stopu spowodowanego obrotem kryształu, mającego kształt rotującego dysku. Daleko od rotującego dysku stop porusza się w kierunku dysku, natomiast w warstwie bezpośrednio do niego przyległej stop doznaje ruchu rotującego. Rozkład linii opływowych uzyskanych z tych równań przedstawia się jak na rys. 18. Jest to



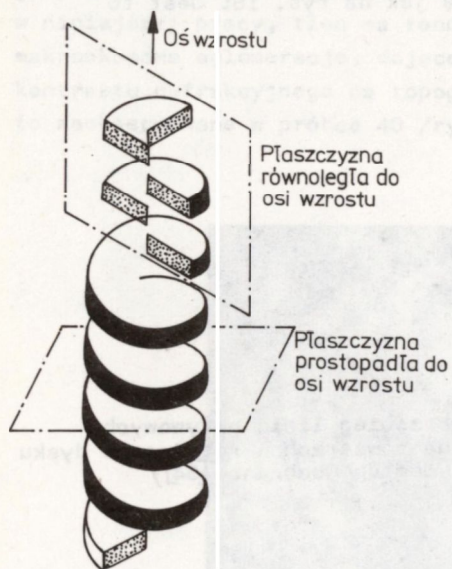
Rys. 18. Przebieg linii opływowych na powierzchni rotującego dysku (według Cochran [64])



Rys. 19. Charakter linii opływu na zakończeniu kryształu GGG

jednakże obraz idealny i - jak się będzie można przekonać - nie zawsze prawdziwy. Tego typu efekt został zaobserwowany na zakończeniu monokryształu GGG /rys. 19/.

Porównując ten typ przepływu stopu z mechanizmem narastania kryształu na powierzchni międzyfazowej [65] można założyć, że wskutek tych wszystkich fluktuacji powierzchnia rotującego dysku stanie się początkiem spiralnego narastania kryształu. Kolejne



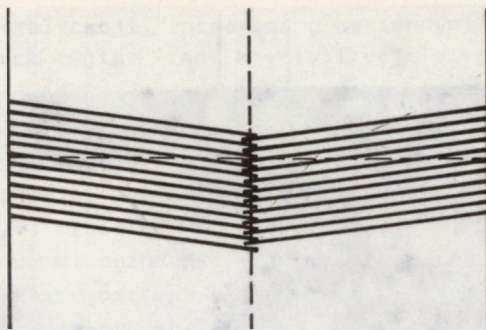
Rys. 20. Warstwowo-spiralny model wzrostu kryształu

i równoległe do osi wzrostu. Spirala wzrostu widziana prostopadle do osi wzrostu wygląda tak, jak na rys. 21.

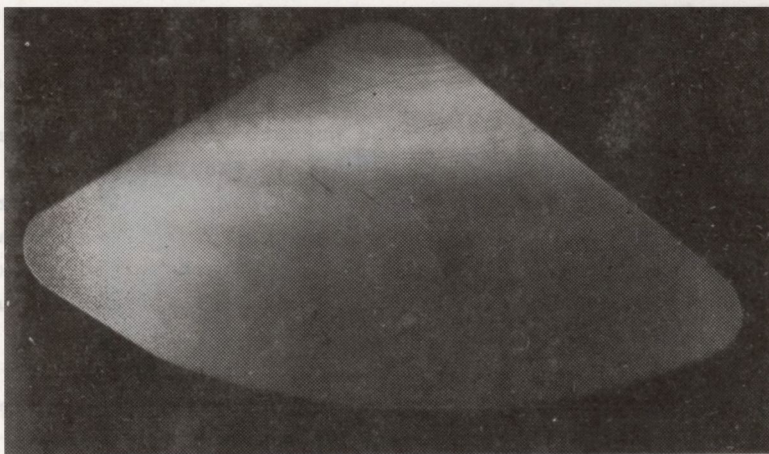
Nachylenie skoku spirali, jak również period wzrostu, są na rys. 21 dla przejrzystości wyolbrzymione. Na płycie ciętej prostopadle do osi wzrostu należy oczekiwać pasm wzrostu w postaci koncentrycznych kręgów. Taki idealny przypadek zaobserwowano na topogramie z kryształu nr I przedstawionym na rys. 22. Widoczne są jedynie koncentryczne pasma wzrostu o stałym okresie wynoszącym około $250 \mu\text{m}$. Za ich powstawanie są odpowiedzialne fluktuacje sygnału podawanego z generatora. Fluktuacje te są związane z utrzymywaniem stałej średnicy kryształu i uwidaczniają się również na powierzchni kryształu w postaci drobnych zwojów /patrz rys. 23/. W płycie wyciętej przez środek kryształu równoległe do osi wzrostu powinniśmy zaobserwować prawie równoległe prążki wykazujące zmianę kontrastu dyfrakcyjnego /biało-czarnego/ na środku płytki. Dość wyraźnie

warstwy kryształu, zawierające określony stosunek Ga/Gd, będą układać się po tzw. płaszczyźnie Riemana [66] /rys. 20/. Naprężenia wprowadzone do kryształu przez takie rozkłady będą skierowane prostopadle do płaszczyzny wzrostu, tj. wzdłuż osi wzrostu, natomiast prostopadle do osi wzrostu naprężenia będą minimalne.

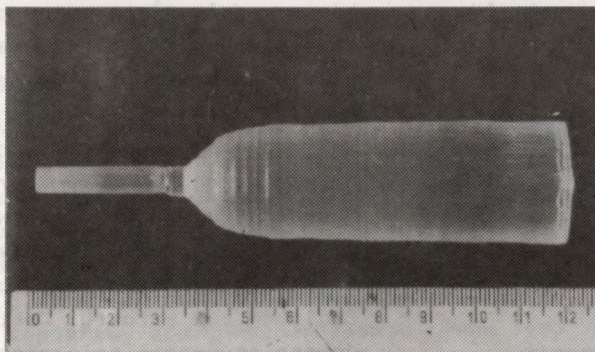
Zgodnie z tym modelem można oczekiwać, że maksymalny kontrast dyfrakcyjny będzie obserwowany dla płaszczyzn uginających prostopadłych do osi wzrostu, natomiast minimalny będzie dla płaszczyzn uginających równoległych do osi wzrostu. Można również przewidzieć kształt pasm wzrostu dla próbek ciętych prostopadle



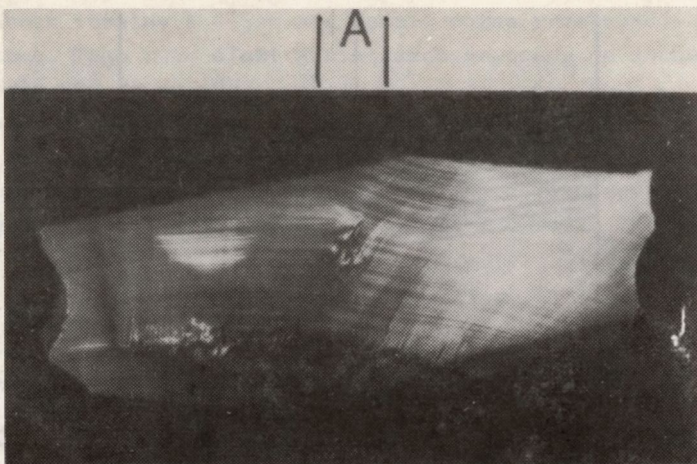
Rys. 21. Przekrój spirali wzrostu prostopadły do płaszczyzny wzrostu



Rys. 22. Topogram części płytki wyciętej z kryształu I prostopadłe do osi wzrostu



Rys. 23. Fotografia z natury kryształu I z widocznymi fluktuacjami wielkości średnicy kryształu



Rys. 24. Topogram płytki 27.
A - strefa zmiany kontrastu dyfrakcyjnego

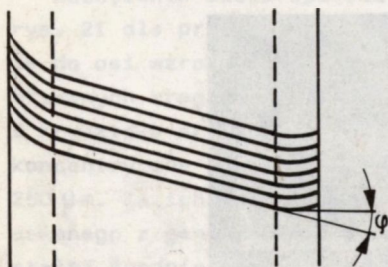
widać to na próbce 27 /rys. 24/. Pasma wzrostu nie są równoległe, co jest spowodowane nachyleniem frontu krystalizacji.

Powstawanie pasm wzrostu, typu omówionego powyżej, jest związane z metodą hodowli kryształu. Przy wzroście wymuszonym pasma wzrostu będą powstawać zawsze; można jedynie zmniejszyć ich period. Większość badanych próbek wykazywała silnie zaburzony kształt pasm wzrostu spowodowany niestabilnościami warunków wzrostu.

W próbce 6 i 40 /rys. 7 i 17/ jedynie w brzegowych częściach płytek występują /oczekiwane/ koncentryczne pasma wzrostu. W części centralnej występują pasma prostopadłe do osi wzrostu, charakteryzujące się znacznie większym periodem. Wyobraźmy sobie dla takiego

przypadku kształt frontu krystalizacji taki, jak przedstawiono na rys. 25. Jeżeli wykonamy cięcie takiego modelu płaszczyzną prostopadłą do osi wzrostu, to otrzymamy dwa układy pasm wzrostu: zewnętrzny o małym periodzie i koncentrycznych pasmach oraz wewnętrzny, prostopadły do pierwszego, o dużym periodzie.

W centralnej części mamy więc do czynienia z prawie płaskim frontem krystalizacji nachylonym o kąt φ względem osi wzrostu. Jest to spowodowane asymetrią pola cieplnego wokół rosnącego kryształu. W części peryferyjnej kryształu następuje zakrzy-



Rys. 25.
Przebieg frontu krystalizacji przy asymetrycznym rozkładzie pola cieplnego wokół kryształu

wienie frontu krystalizacji, spowodowane odmiennymi warunkami przepływu stopu blisko ścianek tygla. Front krystalizacji ulega silnemu wgięciu w kierunku stopu, dzięki czemu zostają stworzone warunki do wzrostu obszarów ściankowanych /jest to wytłumaczenie powstawania układu obszarów ściankowanych omówionych w p. 6.1/.

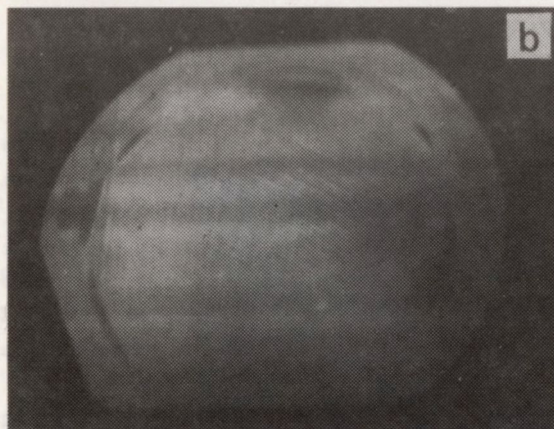
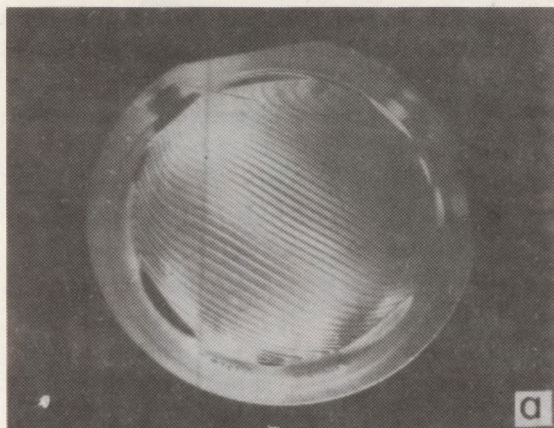
Przedstawiony powyżej model został w pełni potwierdzony przez topogram próbki 8/B, wyciętej równolegle do osi wzrostu /rys. 26/. Na topogramie tym są widoczne dwa układy pasm wzrostu: wewnętrzny, dający pasma o większym okresie i zewnętrzny, dający koncentryczne pasma o małym okresie. Pomiędzy oboma układami następuje wzrost obszarów ściankowanych. Oczywiście front krystalizacji w części centralnej nie jest idealnie płaski ze względu na występowanie lokalnych wibracji stopu, co zostało zaobserwowane przez Millera i in. [67] przy zastosowaniu metod trawienia.

Naruszenie symetrii pola cieplnego dookoła rosnącego kryształu wynika z niesymetrycznego rozkładu stopu względem urządzenia nagrzewającego oraz z nierównomiernych strat cieplnych kryształu i stopu.



Rys. 26. Topogram płytki 8/B

Prowadzi to właśnie do nachylenia frontu krystalizacji o kąt φ względem powierzchni stopu. Przy takiej geometrii różne części kryształu przechodzą przy obrocie przez strefy cieplejszego i zimniejszego stopu. Wzrost kryształu ulega spowolnieniu lub przyspieszeniu. Prowadzi to do powstania warstw o jednakowym stosunku Gd^{3+}/Ga^{3+} . W celu wykazania, że bieżną one w całej grubości kryształu, zrobiono topogramy dla innych refleksów /rys. 27/. Mimo zmienienia wektora dyfrakcji, a co za tym idzie penetracji wiązki, ogólny charakter obrazu pozostał taki sam.



Rys. 27. Topogramy płytki 6
a/ odbicie 880,
b/ odbicie 444

Ze względu na to, że dotychczas nie była przez nikogo dokonana pełna trójwymiarowa rekonstrukcja pasm wzrostu wykazująca ciągłość pasm na przekroju prostopadłym i równoległym do osi wzrostu, wykonano topogram jednocześnie od dwóch płaszczyzn kryształu. W tym celu z kryształu IX wycięto fragment tak, że odsłonięte zostały płaszczyzny (111) i $(1\bar{1}0)$ wzajemnie względem siebie prostopadłe. Na tak uzyskanej płytce wykonano topogram na spektrometrze dwukrystalicznym /rys. 28/. Wybrano odbicie 808, dzięki któremu ze względu na asymetrię odbicia na topogramie zarejestrowano obraz obu ścian kryształu. Na uzyskanym topogramie jest widoczne pewne rozdwojenie obrazu, ze względu na to, że warunek dyfrakcyjny jest spełniony jednocześnie dla promieniowania $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ i $\text{Cu}_{K\alpha 2}$. Mimo tego oraz mimo dużego skrótu perspektywicznego jest widoczna ciągłość pasm wzrostu na granicy ścian kryształu. Ze zdjęcia można obliczyć period pasm wzrostu równoległe i prostopadłe do osi wzrostu. Wynosi on:

200 μm - prostopadłe do osi wzrostu,

100 μm - równoległe do osi wzrostu.



Rys. 28. Topogram dwóch odsłoniętych płaszczyzn kryształu IV (111) i (110) w odbiciu 808

Znając przyczynę, mechanizm i czynniki wpływające na wzrost pasm wzrostu należy się zastanowić, jakie zaburzenia wprowadzają one do sieci krystalicznej. Problem ten jest o tyle ważny, że przy obecnej technologii nie da się ich uniknąć; można jedynie zminimalizować ich wpływ. Jak już wcześniej wspomniano, pomiary tego typu nie były dotychczas prowadzone. Jedynie Belt i Moss [68] szacowali zmiany parametru sieciowego, korzystając z wyników uzyskanych mikrosondą elektronową. Natomiast Makino i in. [28] mierzyli rozkłady parametru sieciowego metodą Bonda, lecz nie były to pomiary na pojedynczych pasmach wzrostu.

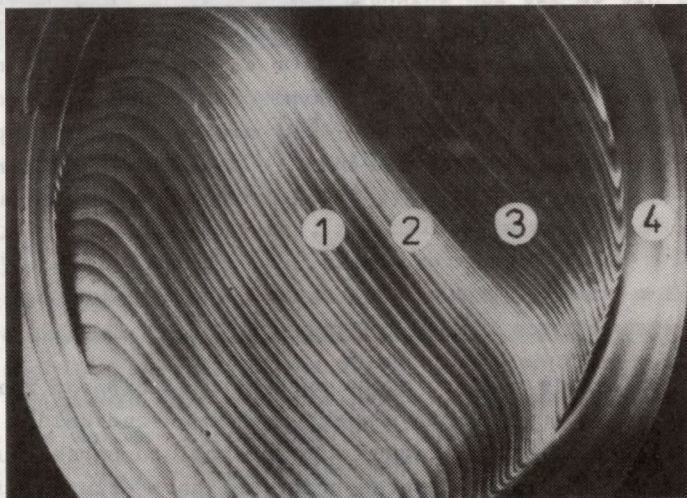
6.2.2. Z m i a n y p a r a m e t r u s i e c i w y w o ł a n e p r z e z p a s m a w z r o s t u

W pierwszym etapie pomiaru zmian parametru sieciowego zastosowano metodę Bonda na dwukrystalicznym spektrometrze. Przed każdym pomiarem dokonywano kontroli topograficznej miejsca pomiaru parametru sieciowego. Wykonywano najpierw topogram przez kolimator służący do pomiaru, a następnie - nie ruszając filmu - całą szerokością wiązki. Przykładowy topogram uzyskany w ten sposób jest pokazany na rys. 29.

Jako pierwsza była mierzona próbka nr 6, wycięta z kryształu IV. Badano rozrzut parametru sieci prostopadle do osi wzrostu tj. na



Rys. 29. Przykładowy topogram z zaznaczonym miejscem pomiaru parametru sieci /jasne, owalne pole/



Rys. 30. Topogram płytki 6 z zaznaczonymi miejscami pomiaru parametru sieci

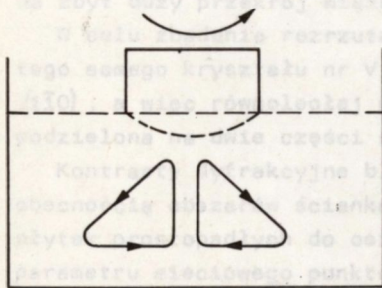
Tabela 6

Wyniki pomiaru parametru sieciowego na płytce 6

Miejsce pomiaru	Θ zmierzone	a_0 [Å]	a_0 [Å] średnie	Standardowe odchylenie kwadratowe
1	59° 32' 23,5"	12,382 313	12,38223	0,00008
	26,0"	224		
	28,0"	154		
2	59° 32' 28,0"	12,382 155	12,38227	0,00017
	19,0"	472		
	27,0"	189		
3	59° 32' 38,5"	12,381 783	12,38210	0,00029
	29,0"	382 118		
	22,0"	382 365		
4	59° 32' 25,0"	12,382 260	12,38211	0,00022
	26,5"	382 207		
	36,5"	381 854		

płaszczyźnie (111). Na rys. 30 jest pokazany topogram próbki z zasadniczymi miejscami pomiaru parametru. Wyniki pomiarów podano w tabeli 6. Wszystkie poprawki uwzględniono zgodnie z p. 5.2.

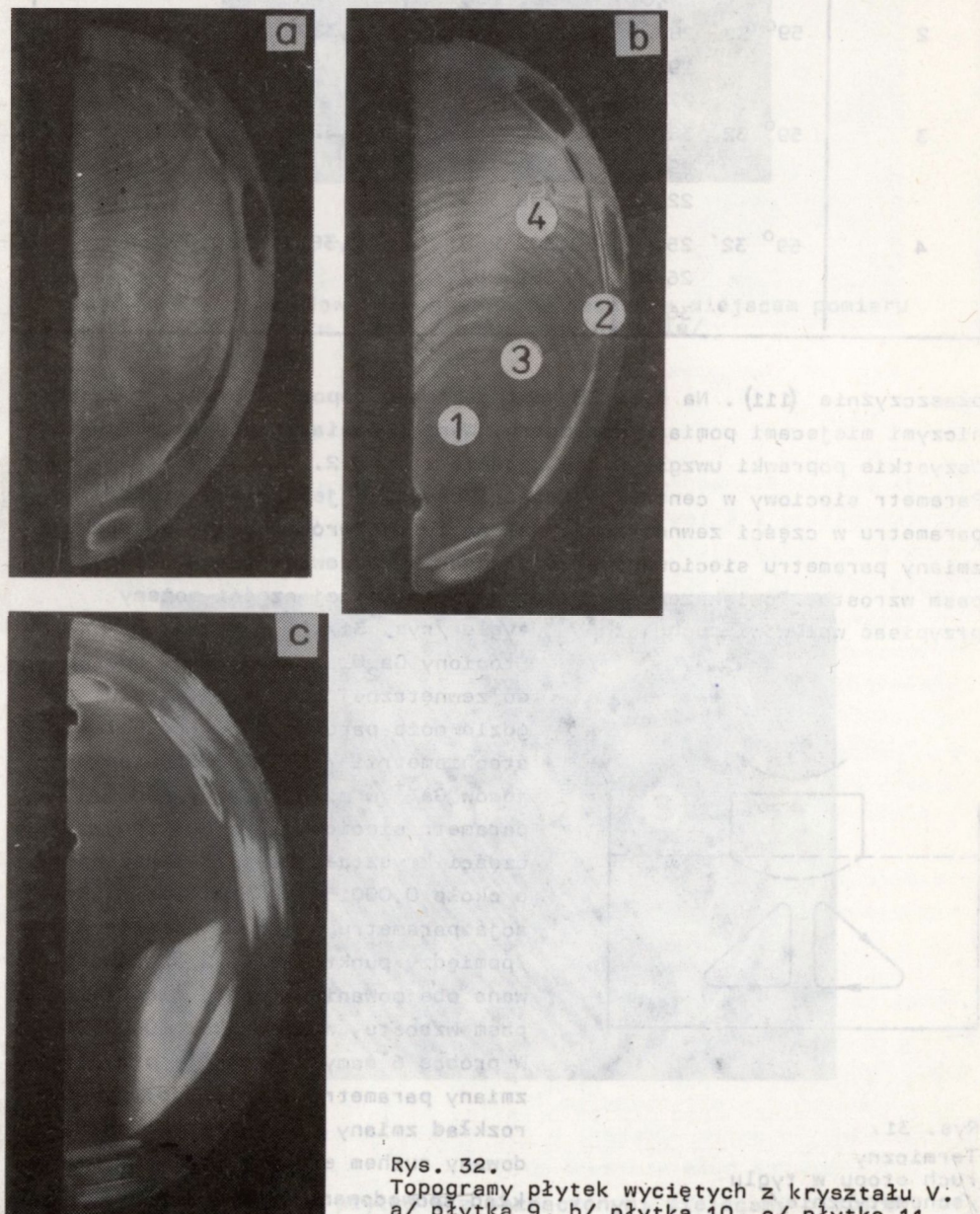
Parametr sieciowy w centralnej części płytki 6 jest nieco większy od parametru w części zewnętrznej. Należy tutaj zwrócić uwagę na brak zmiany parametru sieciowego przy przejściu do zewnętrznego układu pasm wzrostu. Powiększenie parametru w centralnej części możemy przypisać wpływowi ruchu stopu w tyglu /rys. 31/.



Rys. 31.
Termiczny
ruch stopu w tyglu
/schematycznie/

Stopiony Ga_2O_3 ma ułatwiony dostęp do zewnętrznej części kryształu, gdzie może parować. Przy zachwianiu stechiometrii /czyli podstawieniu jonów Ga^{3+} w miejsce jonów Gd^{3+} / parametr sieciowy w zewnętrznej części kryształu ulega zwiększeniu o około 0,00015 Å. Niewielka fluktuacja parametru w części wewnętrznej /pomiędzy punktami 1 i 2/, spowodowana obejmowaniem różnej ilości pasm wzrostu, wynosi około 0,00004 Å. W próbce 6 mamy zatem dwie przyczyny zmiany parametru sieciowego: ciągły rozkład zmiany stechiometrii spowodowany ruchem stopu w tyglu i rozkład spowodowany budową pasmową.

Następną próbkę, na której mierzono rozkład parametru sieciowego była próbka 10. Z kryształu nr V wycięto - poczynając od zarodka - płytki 9, 10, 11 oddalone od siebie o około 3 cm /rys. 32/. Badana płytka była więc wycięta ze środka kryształu. Na rys. 32b są zaznaczone punkty pomiarowe. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 7.



Rys. 32.
Topogramy płytek wyciętych z kryształu V:
a/ płytka 9, b/ płytka 10, c/ płytka 11

Tabela 7

Wyniki pomiaru parametru sieciowego na płytce 10

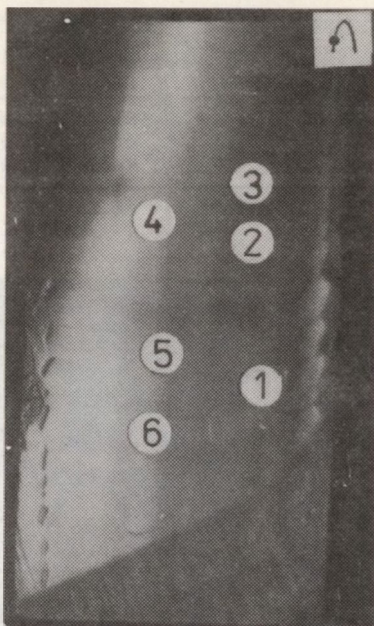
Miejsce pomiaru	Θ zmierzone	a_o [Å]	a_o [Å] średnie	Standardowe odchylenie kwadratowe
1	59° 32' 19,0"	12,383 200	12,38326	0,00006
	17,5"	250		
	15,5"	324		
2	59° 32' 16,0"	12,383 307	12,38332	
	15,5"	340		
3	59° 32' 22,0"	12,383 090	12,38309	0,00002
	21,5"	110		
	22,5"	080		
4	59° 32' 20,5"	12,383 150	12,38313	0,00002
	21,0"	130		
	21,5"	110		

Dla próbki 10 parametr uśrednia się w inny sposób niż dla próbki 6. Punkt nr 1 obejmuje centrum pasm wzrostu i charakteryzuje się zwiększeniem parametru sieciowego w stosunku do punktu nr 3 o około 0,00015 Å. Widoczne są różnice w kontraście dyfrakcyjnym pomiędzy tymi pasmami. W miejscu pomiaru 1 rozrasta się obszar ściankowany /widoczny na rys. 32c/. Zwiększenie parametru sieciowego dla punktu 2 /rys. 32b/ jest spowodowane występującym na obrzeżu obszarem ściankowanym. Z danych uzyskanych dla próbki 10 można przyjąć, że pasma wzrostu o największym okresie charakteryzują się zmianą parametru sieciowego o 0,0001 do 0,0002 Å. Zmierzenie zmian parametru na pasmach o mniejszym okresie nie było możliwe ze względu na zbyt duży przekrój wiązki penetrującej.

W celu zbadania rozrzutu parametru sieciowego wzdłuż osi wzrostu tego samego kryształu nr V wycięto płytkę o odkrytej płaszczyźnie (110), a więc równoległej do osi wzrostu. Została ona następnie podzielona na dwie części oznaczone numerami 8/A i 8/B.

Kontrasty dyfrakcyjne blisko brzegu próbki 8/B są spowodowane obecnością obszarów ściankowanych, które są widoczne na topogramie płytek prostopadłych do osi wzrostu /patrz rys. 33/. Wyniki pomiarów parametru sieciowego punktów od 1 do 6 podano w tabeli 8.

Topogramy płytki 8/A są przedstawione na rys. 34. Widoczne są tutaj silne naprężenia pochodzenia termicznego. Kontrast dyfrakcyjny ulega przesunięciu przy zmianie położenia kąтового kryształu. Dla płytki 8/A zmiana parametru sieciowego pomiędzy punktami 1 i 2 wynosi 0,0025 Å, co jest spowodowane raczej naprężeniem termicznym, niż rzeczywistą zmianą spowodowaną obecnością pasm wzrostu. Natomiast

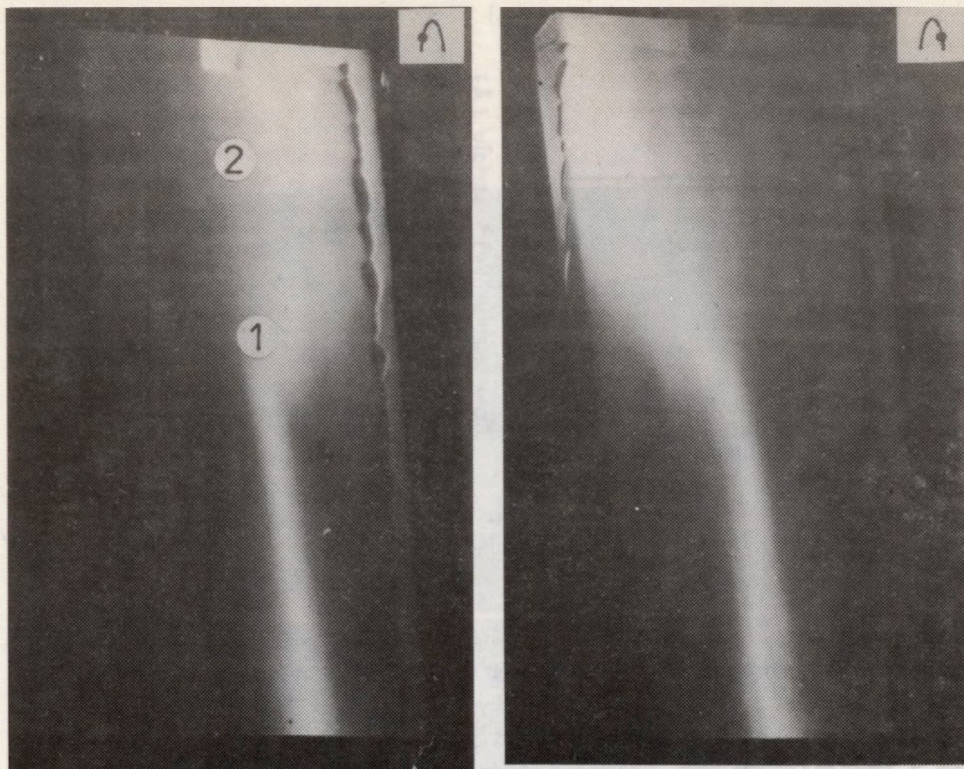


Rys. 33. Topogramy płytki 8/B

Tabela 8

Wyniki pomiaru parametru sieciowego na płycie 8/B

Miejsce pomiaru	\odot zmierzone	a_o [Å]	a_o [Å] średnie	Standardowe odchylenie kwadratowe
1	44° 43' 54,5"	12,383 059	12,38317	0,00010
	51,5"	242		
	52,0"	211		
2	44° 44' 8,0"	12,382 241	12,38226	0,00008
	8,5"	210		
	6,5"	332		
3	44° 44' 23,0"	12,381 333	12,38150	
	17,5"	665		
4	44° 44' 1,5"	12,382 635	12,38289	0,00004
	0,5"	696		
	43' 50,0"	383 332		
5	44° 43' 52,0"	12,383 211	12,38323	0,00002
	51,5"	242		
	51,5"	242		
6	44° 43' 58,5"	12,382 816	12,38293	0,00002
	58,0"	847		
	53,5"	383 120		



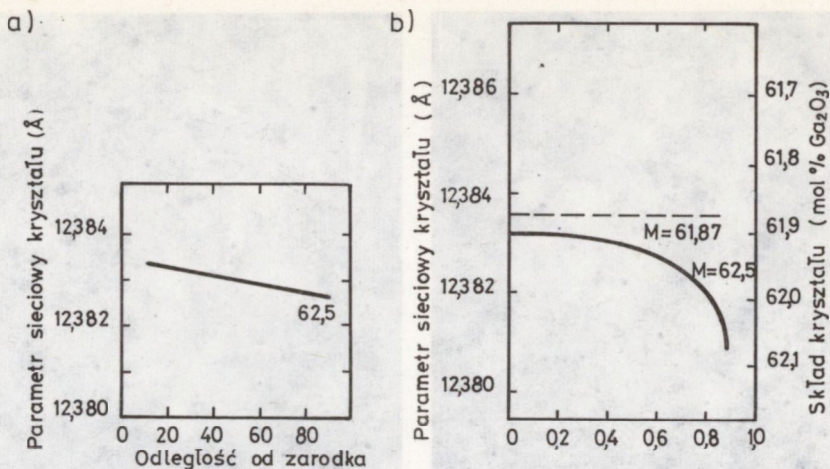
Rys. 34. Topogramy płytki 8/A

Tabela 9

Wyniki pomiaru parametru sieciowego na płytce 8/A

Miejsce pomiaru	Θ zmierzone	a_o [Å]	a_o [Å] średnie	Standardowe odchylenie kwadratowe
1	44° 41' 23,0"	12,381 333	12,38104	0,00005
	32,5"	380 758		
2	44° 43' 46,0"	12,383 574	12,38354	
	47,5"	482		
	46,0"	574		

w przypadku próbki 8/B maksymalna zmiana sięga 0,0017 Å i jest, podobnie jak w próbce 6', spowodowana dwoma czynnikami: obecnością pasm wzrostu i ciągłą niejednorodnością wywołaną stopniową zmianą składu kryształu i stopu w miarę wyciągania kryształu z tygla.



Rys. 35. Obliczone zmiany parametru sieci w funkcji odległości od zarodka /a/ oraz składu kryształu /b/

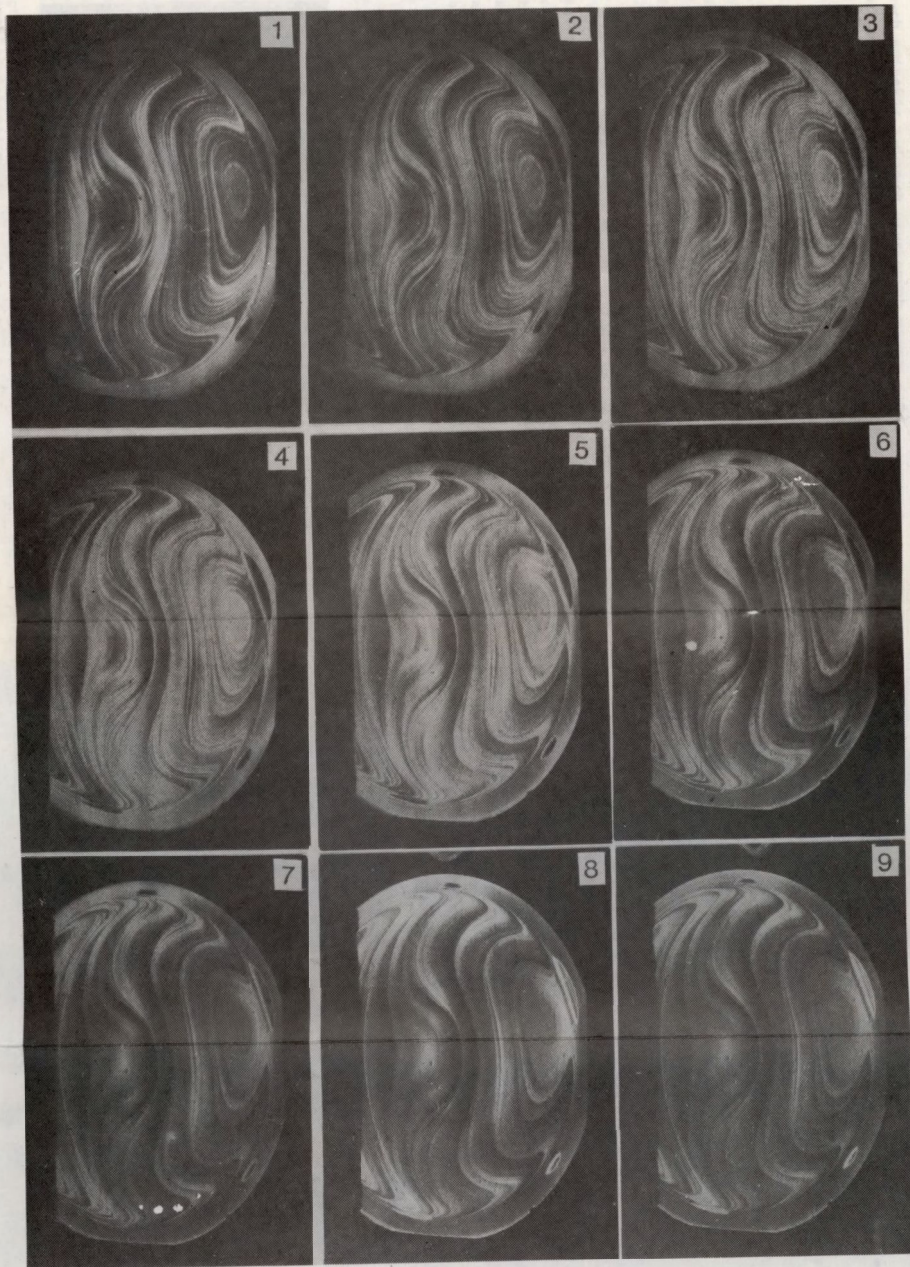
Zmiana parametru sieciowego spowodowana budową pasmową może zaobserwowana pomiędzy punktami 1 i 6. Wynosi ona około 0,0002 Å. Zmiana parametru sieciowego pomiędzy punktem 1 i 3 jest spowodowana ciągłą zmianą rozkładu jonów Ga^{3+} i Gd^{3+} . Można ją obliczyć korzystając z równania krzywej krzepnięcia podanej przez Pfanna [69] /patrz rys. 35/.

Kryształ badany /płytki nr 8/A i 8/B/ wyhodowano ze stopu o składzie 62,5% mol. Ga_2O_3 . Wykryształizowana została połowa składu użytego do hodowli. Dla takich wartości krzywe teoretyczne nie przewidują aż tak dużych zmian parametru sieciowego, jakie zostały zaobserwowane dla próbek 8/A i 8/B. Należy jednak podkreślić, że Belt i Moss [68] również otrzymali wyniki niezgodne z danymi teoretycznymi:

Numer kryształu	Parametr na początku kryształu [Å]	Parametr na końcu kryształu [Å]
1	12,383	12,383
2	12,383	12,382
3	12,383	12,3825

Z tabeli wynika, że zmiana parametru sieciowego na długości kryształu wynosi około 0,001 Å.

Zmierzone zmiany parametru sieciowego są spowodowane nie tylko zmianą składu stopu, ale również obecnością pasm wzrostu. Jak to zostało stwierdzone na próbce 8/B zmiany wywołane obecnością pasm



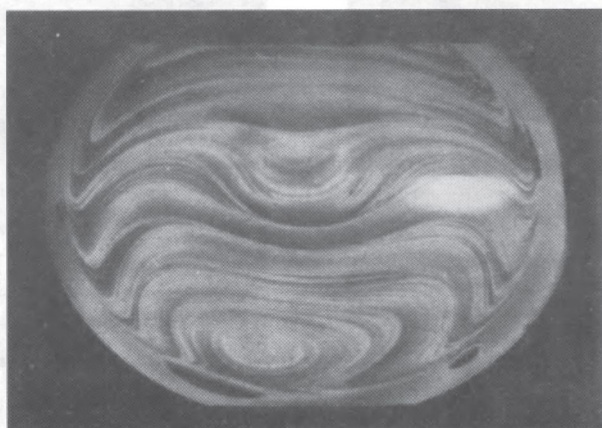
Rys. 36. Seria topogramów płytki 40.
Liczby oznaczają położenia kątowe,
w których wykonano topogramy /patrz rys. 41/

wzrostu mogą wynosić około $0,0002 \text{ \AA}$. Należałoby również uwzględnić naprężenia termiczne /próbka 8/A/, które mogą poważnie zafałszować wynik pomiaru.

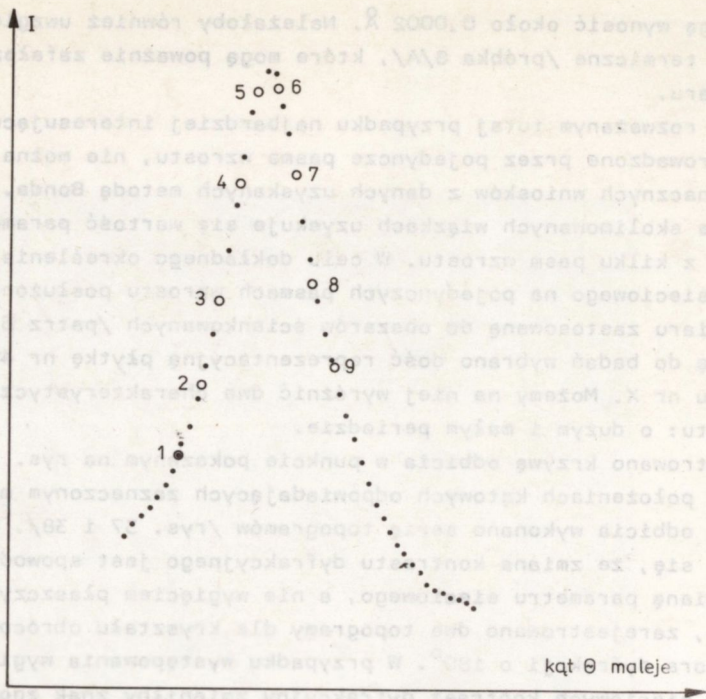
Ponieważ w rozważanym tutaj przypadku najbardziej interesujące zmiany zostały wprowadzone przez pojedyncze pasma wzrostu, nie można wyciągnąć jednoznacznych wniosków z danych uzyskanych metodą Bonda. Nawet przy silnie skolimowanych wiązkach uzyskuje się wartość parametru uśrednioną z kilku pasm wzrostu. W celu dokładnego określenia zmiany parametru sieciowego na pojedynczych pasmach wzrostu posłużono się metodą pomiaru zastosowaną do obszarów ściankowanych /patrz 6.1./. Jako płytkę do badań wybrano dość reprezentacyjną płytkę nr 40 wyciętą z kryształu nr X. Możemy na niej wyróżnić dwa charakterystyczne układy pasm wzrostu: o dużym i małym okresie.

Zarejestrowano krzywą odbicia w punkcie pokazanym na rys. 36. W zadanych położeniach kątowych odpowiadających zaznaczonym miejscom na krzywej odbicia wykonano serię topogramów /rys. 37 i 38/. W celu upewnienia się, że zmiana kontrastu dyfrakcyjnego jest spowodowana jedynie zmianą parametru sieciowego, a nie wygięciem płaszczyzn sieciowych, zarejestrowano dwa topogramy dla kryształu obróconego wokół wektora dyfrakcji o 180° . W przypadku występowania wygięcia płaszczyzn sieciowych kontrast dyfrakcyjny zmieniłby znak zgodnie ze wzorem /6/. Można zauważyć na topogramach /rys. 39/, że kontrast pozostaje niezmienny.

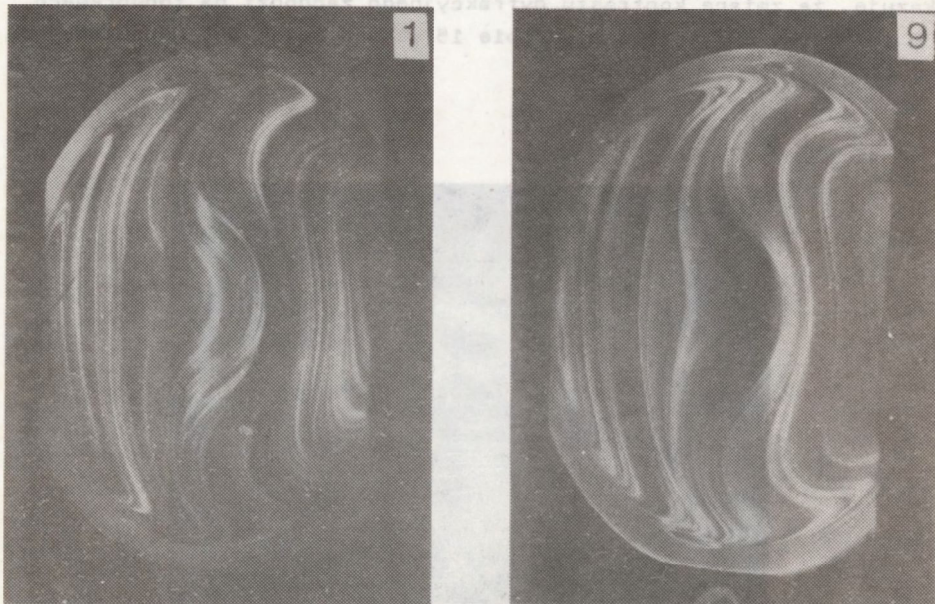
Analiza topogramów przeprowadzona dla pasm o dużym okresie wskazuje, że zmiana kontrastu dyfrakcyjnego zachodzi na topogramach 5, 6 i 7 /rys. 38/, czyli w obrębie 15 sekund kątowych. Odpowiadająca



Rys. 36. Topogram płytki 40 wyciętej z kryształu X z zaznaczonym miejscem rejestracji krzywej podwójnego odbicia



Rys. 37. Krzywa podwójnego odbicia dla płytki 40 z zaznaczonymi położeniami kątowymi, w których wykonano topogramy przedstawione na rys. 42



Rys. 39. Topogramy płytki 40 w położeniu 1 i 2 po obrocie płytki wokół wektora dyfrakcji o 180°

tej wartości maksymalna zmiana parametru sieciowego wynosi $0,00052 \text{ \AA}$. W przeciwieństwie do granic na obszarach ściankowanych, trudno jest tu podać dokładne wartości ze względu na brak wyraźnych granic pomiędzy poszczególnymi pasmami. Zmiana kontrastu w pasmach wzrostu o małym okresie zachodzi w obrębie samego maksimum krzywej odbicia. Należy wszakże pamiętać, że krzywa odbicia jest splotem krzywych od kilku drobnych pasm wzrostu. Szacując, że poszerzenie krzywej jest spowodowane tym właśnie czynnikiem oraz, że krzywa teoretyczna ma szerokość połówkową wynoszącą około 10 sekund /wartość przybliżona ze względu na brak dokładnej wartości czynnika struktury/, można przyjąć, że zmiana parametru sieciowego powodowana drobnymi pasmami wzrostu jest mniejsza niż $0,0001 \text{ \AA}$.

6.2.3. Charakterystyczne cechy budowy pasm wzrostu

Z wyżej przedstawionych wyników można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące powstawania pasm wzrostu:

- a. W kryształach GGG czynnikiem powodującym tworzenie się budowy pasmowej jest wzajemne podstawianie się jonów Gd^{3+} i Ga^{3+} w lukach oktaedrycznych. Z powodu różnicy w promieniach jonowych [$r(\text{Gd}^{3+}) = 1,061 \text{ \AA}$, $r(\text{Ga}^{3+}) = 0,620 \text{ \AA}$] powstają naprężenia, które po przecięciu kryształu i relaksacji warstwy naprężonej na powierzchni dają zmianę parametru sieciowego. Wykluczona została obecność innych domieszek mogących powodować budowę pasmową. Większość domieszek jest eliminowana wysoką czystością wyjściowych tlenków, natomiast tlen dodawany w czasie procesu nie tworzy rozkładów o charakterze pasm, lecz ewentualnie powoduje powstanie aglomeracji prawie makroskopowych.
- b. Pasma wzrostu powstają według zaproponowanego spiralno-warstewkowego modelu wzrostu. Przy całkowicie prawidłowych warunkach wzrostu, pasma wzrostu obserwowane na próbkach ciętych prostopadle do osi wzrostu mają charakter koncentrycznych kręgów, natomiast na próbkach ciętych równoległe do osi wzrostu – postać równoległych prążków zmieniających kontrast dyfrakcyjny w swej części środkowej. Przy pochylonym froncie krystalizacji powstają dwa systemy pasm wzrostu: zewnętrzny, o małym okresie, analogiczny jak dla idealnego wzrostu i wewnętrzny, o znacznie większym okresie i pasmach prostopadłych do pierwszego.
- c. Przeprowadzona pełna rekonstrukcja trójwymiarowa pasm wzrostu potwierdziła pełną ciągłość kontrastu dyfrakcyjnego na granicy dwóch wzajemnie prostopadłych płaszczyzn, natomiast pełna penetracja pasm wzrostu w głąb próbki została potwierdzona przez topogramy otrzymane dla różnych wektorów dyfrakcji.
- d. Pomiary zaburzeń wprowadzanych przez pasma wzrostu, wykonywane

metodą Bonda, dają dla różnych płytek wartości w zakresie od 0,0001 do 0,0002 Å /dla pasm o dużym okresie, rzędu 0,5 - 1 mm/. Zmiany parametru sieciowego dla pasm o małym okresie /około 200 μm/ są niemierzalne metodą Bonda. Analiza kontrastu dyfrakcyjnego na topogramach wykonanych przy różnych położeniach kątowych kryształu pozwala oszacować tę wielkość jako mniejszą od 0,0001 Å. Natomiast zmiana parametru dla pasm o dużym okresie uzyskana tą metodą waha się w granicach 0,0001 - 0,0005 Å.

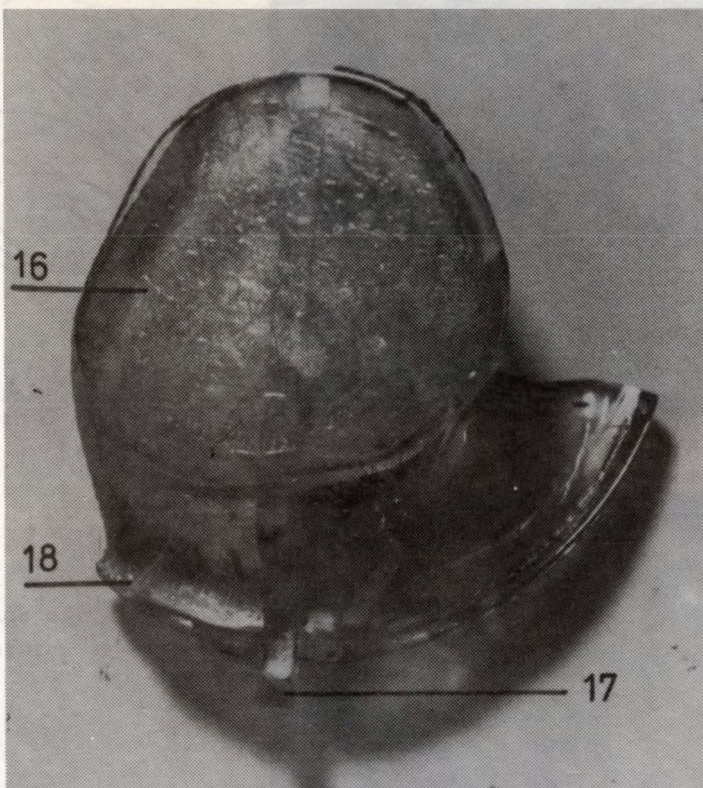
6.3. Kryształy wyrosnięte w postaci spirali

Poznanie mechanizmu powstawania obszarów ściankowanych i pasm wzrostu oraz możliwość wyliczenia naprężeń wprowadzonych do kryształu przez te defekty jest niezbędne do zbadania spiralnych form kryształu powstających często podczas jego wzrostu. Jak się można było przekonać w dwóch poprzednich rozdziałach, właśnie trójwymiarowe defekty najpełniej oddają wszelkie zaburzenia wzrostu. Dlatego, śledząc historię wzrostu kryształu przez obserwację zmian zachodzących w obszarach ściankowanych i pasmach wzrostu, jesteśmy w stanie możliwie poprawnie mechanizm wzrostu kryształu, zarówno idea formy, jak i zaburzonej. Wcześniejsze sugestie podane przez Bruniego [21], tłumaczące powstawanie spiralnych form wzrostu, zostały omówione w rozdziale 4.3.

Do badań przedstawionych w niniejszym opracowaniu użyto jedynie dwóch spiralnych kryształów różniących się postacią zewnętrzną. Więcej tego typu kryształów nie było dostępnych, należy bowiem pamiętać, że powstają one w warunkach zaburzeń technologicznych. Udało się jednak zaobserwować kilka prawidłowości pozwalających na wyjaśnienie powstawania spiralnych form wzrostowych kryształów GGG. Pierwszy z badanych kryształów, kryształ nr VIII, mający spiralę wykształconą dopiero pod sam koniec wzrostu nazwano spiralą niepełnozwojową. W drugim kryształcie /nr IX/ spirala wykształciła się w zasadzie na całej długości kryształu; kryształ ten nazwano spiralą wielozwojową.

6.3.1. S p i r a l a n i e p e ł n o z w o j o w a

Ogólny widok badanego kryształu jest przedstawiony na rys. 40. Należy nadmienić, iż jest to fotografia rekonstruowanego, uprzednio pociętego kryształu, przez co stały się widoczne miejsca, z których wycięto płytki użyte do badań. Początek wzrostu spirali jest widoczny w dolnej części. Fragment ramienia spirali jest na rysunku odłamany, ale można przyjąć, że tworzyła ona połowę zwoju. Z kryształu



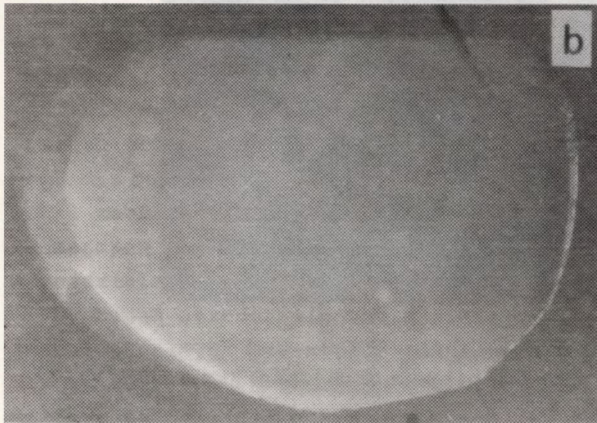
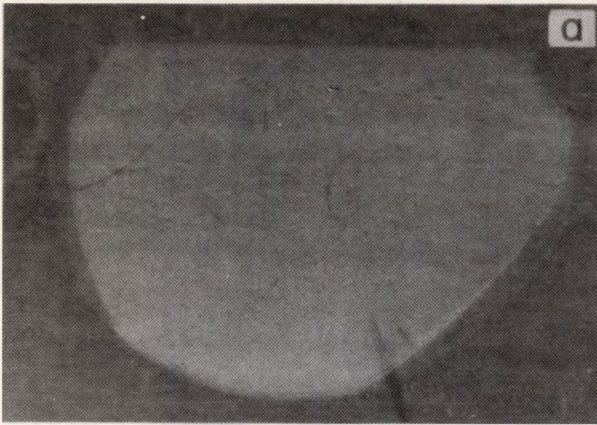
Rys. 40. Fotografia z natury spirali niepełnozwojowej /kryształ VIII/

zostały wycięte też płytki: dwie prostopadle do osi wzrostu /płytki 16 i 18/ oraz jedna równolegle do osi wzrostu /płytką 17/.

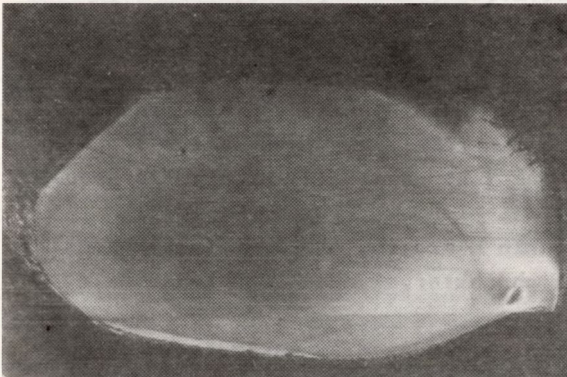
Topogramy wykonane z płytki 16 nie wykazują żadnych widocznych defektów /oprócz rys pochodzących z obróbki/. Kryształ w tym fragmencie jest wysoce jednorodny; brak jest nawet pasm wzrostu /prawdopodobnie zatarte obróbką/ - rys. 41.

Natomiast płytka ucięta bezpośrednio w miejscu poprzedzającym wzrost spirali /płytką 18/ wykazuje już charakterystyczne zaburzenia pasm wzrostu /rys. 42/.

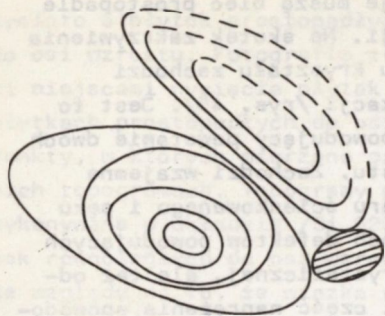
Powstałe centrum pasm wzrostu ulega przesunięciu, wskazującym na częściowo niesferyczne wygięcie frontu krystalizacji. Jednocześnie daje się zaobserwować tendencję do powstawania drugiego systemu pasm wzrostu z centrum poza kryształem. Schematycznie przedstawiono to na rys. 43.



Rys. 41.
Topogramy górnej
i dolnej powierzchni
płytki 16



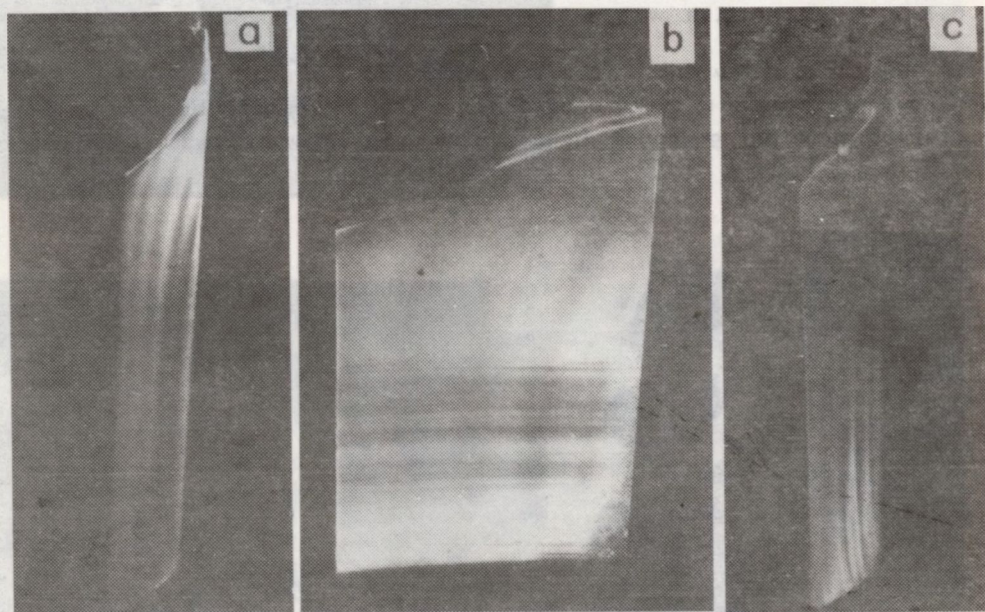
Rys. 42. Topogram płytki 18.
Kontrast na brzegu topogramu jest spowodowany odbiciem
od niespolerowanej powierzchni kryształu



Rys. 43.

Model układu pasm wzrostu powstałych w płytce 18

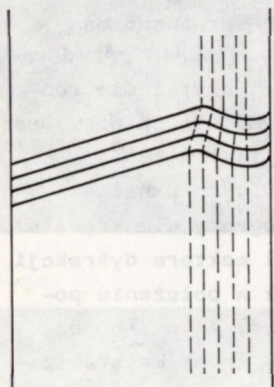
Na strefie przejścia pomiędzy tymi dwoma systemami powstaje obszar ściankowany. Należy się wobec tego spodziewać, że w przekroju poprzecznym kryształu następuje miejscowe silne wygięcie pasm wzrostu, co rzeczywiście zaobserwowano na płytce nr 17. Rysunek 44 przedstawia topogramy tej płytki dla różnych położań azymutalnych względem wektora dyfrakcji: $\varphi = 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ i $\varphi = 0^\circ$, co oznacza odpowiednio topogramy dla kryształu obróconego wokół wektora dyfrakcji o 180° , 90° oraz w położeniu początkowym. Na rys. 44 a i b jest widoczny wygięty front krystalizacji w miejscu tworzenia się obszaru ściankowanego. Na rys. 44c widzimy pęk dyslokacji biegnących prostopadle do osi wzrostu; utworzyły się one na skutek silnego wygięcia frontu krystalizacji.



Rys. 44. Topogramy płytki 17.
a/ $\varphi = 0^\circ$, b/ $\varphi = 90^\circ$, c/ $\varphi = 180^\circ$

Według Schmidta i Weissa [70] dyslokacje muszą być prostopadłe do lokalnego fragmentu frontu krystalizacji. Na skutek zakrzywienia się tegoż frontu krystalizacji przy brzegu kryształu zachodzi

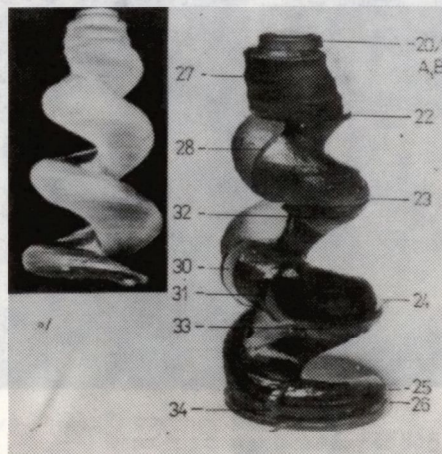
ogniskowanie dyslokacji /rys. 45/. Jest to dodatkowy czynnik powodujący powstanie dwóch systemów pasm wzrostu. Zachodzi wzajemne oddziaływanie obszaru ściankowanego i pęku dyslokacji, tj. dwóch defektów powodujących naprężenie sieci krystalicznej, ale też odbierających z kolei część naprężenia spowodowanego silnym wygięciem pasm wzrostu. Wynika stąd, że w kryształach VIII spiralna forma wzrostu powstała bez udziału jakichkolwiek domieszek. Kryształ w początkowej fazie wykazuje wysoką jakość strukturalną. Dopiero pod koniec wzrostu powstaje drugi układ pasm wzrostu; kryształ ma tendencję do wzrostu wokół drugiego centrum, które ulega z kolei skręceniu prowadząc do utworzenia spirali. Czynniki powodujące zaburzenie prawych warunków wzrostu zostaną omówione przy rozważaniu następnego spiralnej formy wzrostu-spirali wielozwojowej.



Rys. 45.
Ogniskowanie
dyslokacji
w płytce 17

6.3.2. Spirala wielozwojowa

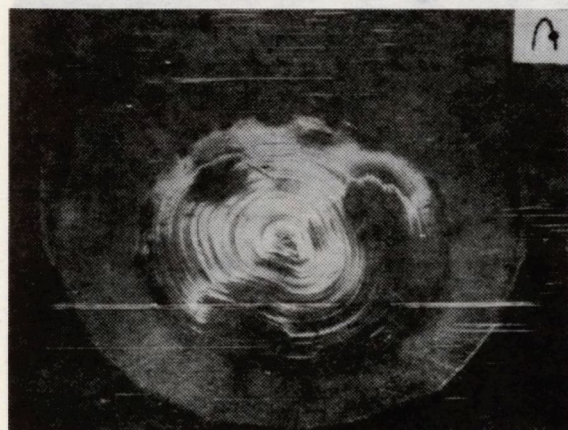
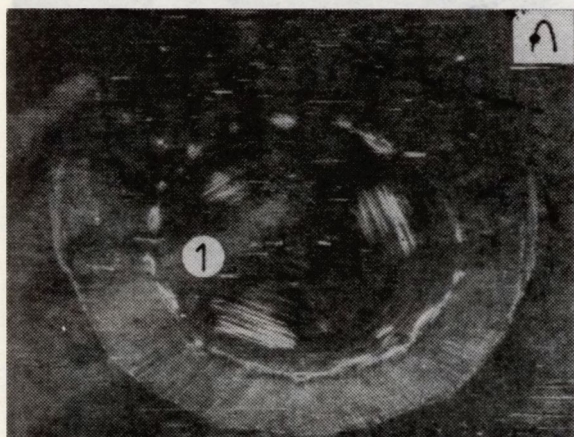
Kryształ IX wyrósł w formie spirali trójzwojowej /rys. 46/. Wzrost prowadzono w tyglu o średnicy 100 mm. Czystość tlenków wyjściowych wynosiła 99,9999%. Wykryształowała połowa składu. Z kryształu



Rys. 46. Fotografia
z natury spirali trójzwojowej.
a/ przed wycięciem płytki,
b/ zrekonstruowanej po wycięciu
płytki /oznaczonych numerami/

wycięto 6 płytek prostopadłych do osi wzrostu i 7 płytek równoległych do osi wzrostu. Fotografie zrekonstruowanego kryształu z zaznaczonymi miejscami wycięcia płytek przedstawiono na rys. 46b. Na wszystkich płytkach prostopadłych do osi wzrostu zmierzono parametr sieciowy. Punkty, w których mierzono parametr sieciowy zaznaczono na odpowiednich topogramach. Topogramy płytek prostopadłych do osi wzrostu były wykonywane w układzie /Si 620, - GGG 888/, natomiast topogramy płytek równoległych do osi wzrostu - w układzie /Si 422, - GGG 880/. Ze względu na to, że wiązka nie obejmowała całych powierzchni płytek musiały być one przeklejane na uchwycie spektrometru, a uzyskane topogramy cząstkowe odpowiednio zestawiane.

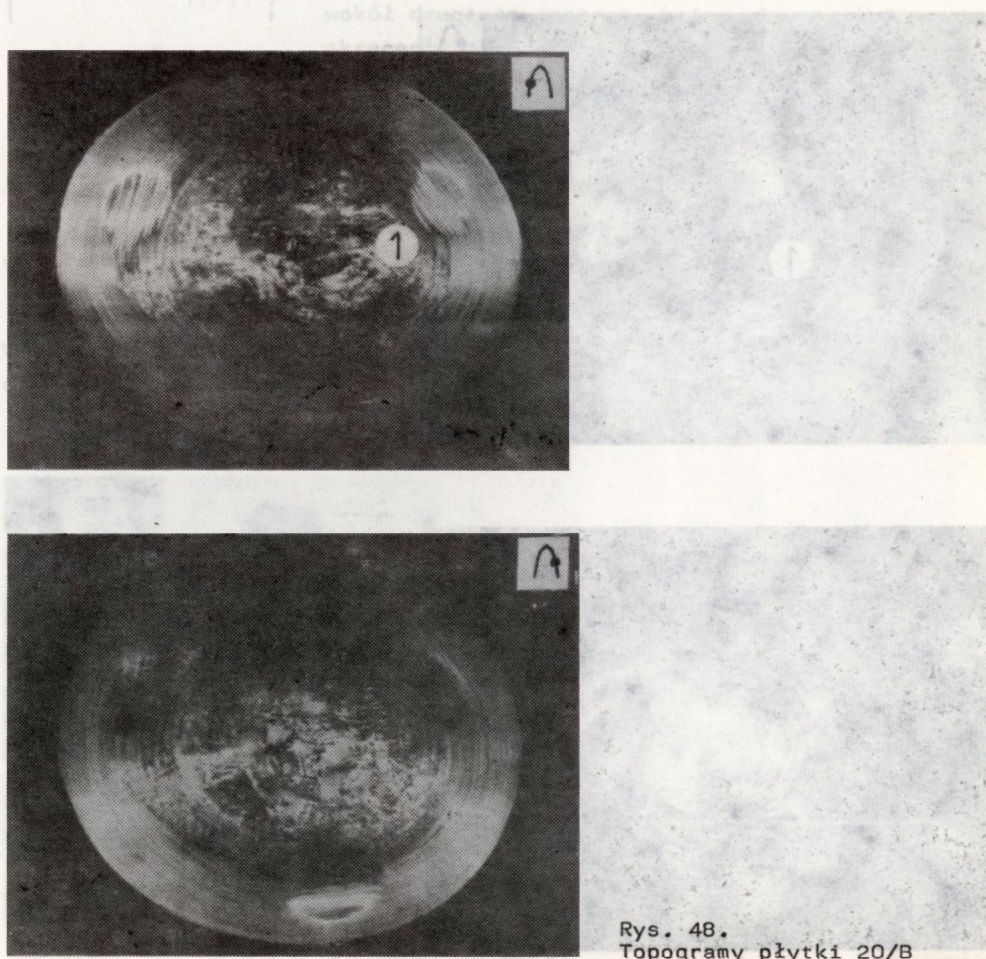
Pierwszą z badanych płytek była płytka 20/A i 20/B /dwie strony płytki o grubości 5 mm/ odcięta bezpośrednio od miejsca zamocowania zarodka. Na topogramach jest dobrze widoczny układ obszarów ściągniętych typu $\{211\}$. Na części brzeżnej występują prawdopodobnie obsza-



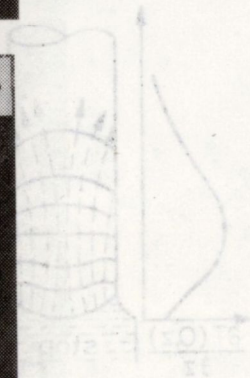
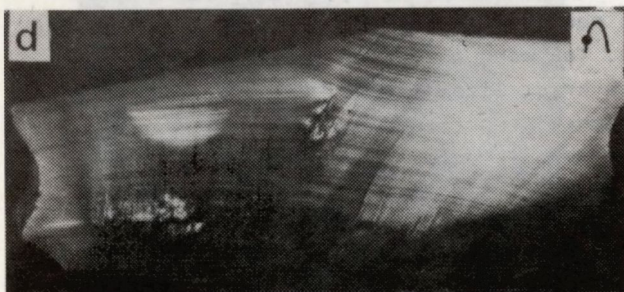
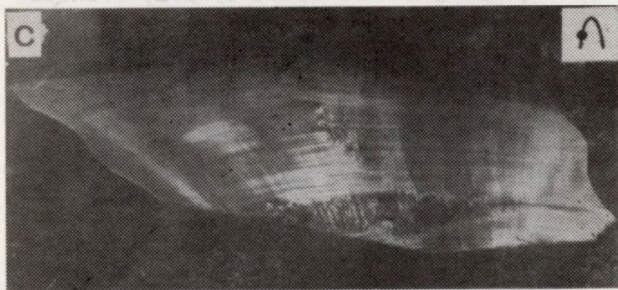
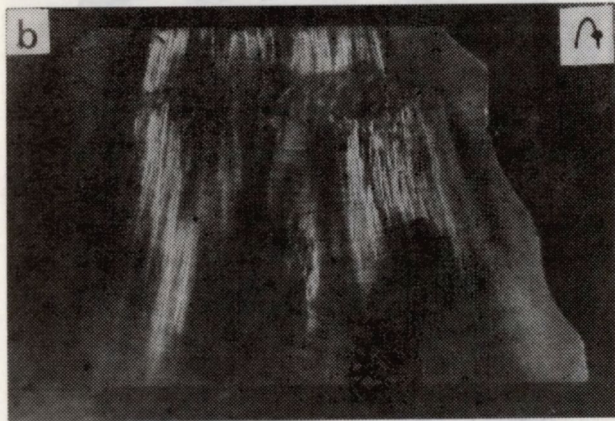
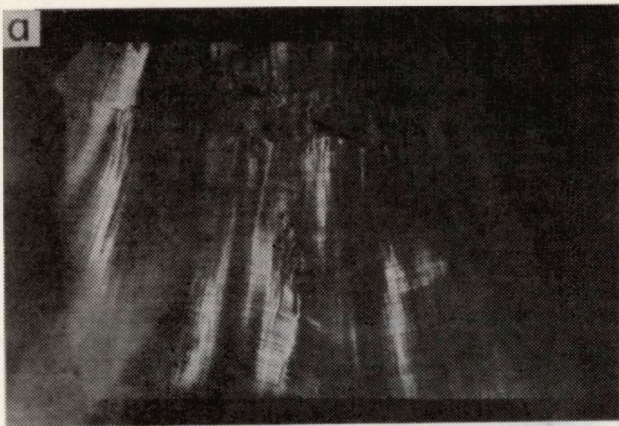
Rys. 47.
Topogramy płytki 20/A

ry ściankowane typu $\{110\}$. Natomiast brak jest wyraźnych dyslokacji, których obecności należałoby się spodziewać ze względu na bliskość zarodka /rys. 47/. Z drugiej strony tej samej płytki 20/B /rys. 48/ występują już dyslokacje, co świadczy o tym, że nastąpiło bardzo silne ich rozmnożenie na drodze 5 mm. Jednocześnie obszary ściankowane ulegają przesunięciu do zewnętrznej części kryształu, co z kolei świadczy o zmianie kształtu frontu krystalizacji. Najprawdopodobniej przy silnej zmianie kształtu frontu krystalizacji następują naprężenia sieci krystalicznej, co z kolei sprzyja powstaniu pęku dyslokacji. Skupiska ich są tak duże, że nie można odróżnić pojedynczych wychodnych linii dyslokacyjnych. Jednocześnie można zauważyć, że obszary ściankowane jakby odpychają dyslokacje.

Front krystalizacji ulega dalszym przegięciom, co szczególnie dobrze jest widoczne na płytce 27 wyciętej równoległe do osi wzrostu pomiędzy płytkami 20/B i 22. Na przegięciu frontu krystalizacji, w miejscu osiągnięcia przez kryształ stałej średnicy, jest widoczne



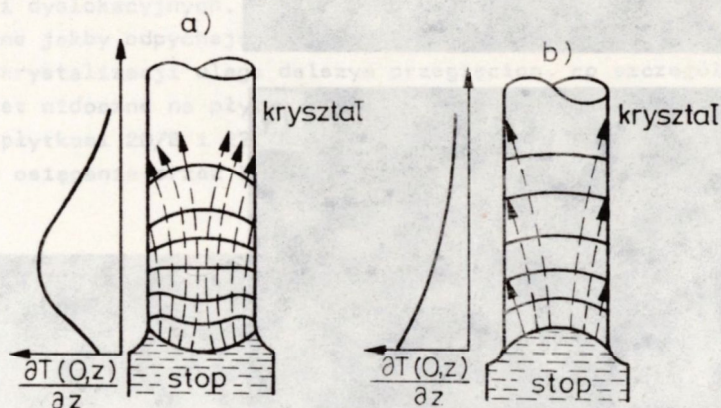
Rys. 48.
Topogramy płytki 20/B



Rys. 49.
 Topogramy płytki 27
 a/ $\varphi = 0^\circ$,
 b/ $\varphi = 90^\circ$,
 c/ $\varphi = 90^\circ$,
 d/ $\varphi = 270^\circ$

olbrzymie nagromadzenie dyslokacji. Na rys. 49 są pokazane topogramy uzyskane dla różnych wartości kąta φ obrotu dookoła wektora dyfrakcji. W części zaznaczonej na rys. 49c następuje zmiana kształtu frontu krystalizacji: po stronie prawej jest on wypukły do stopu, natomiast po lewej wypukły do kryształu.

Zmiana znaku wygięcia frontu krystalizacji w dwóch częściach kryształu jest zjawiskiem nowym, nigdzie dotychczas nie obserwowanym. Borodin i in. [71] badali powstawanie osiowych gradientów temperatury i związanych z nimi naprężeń powstających w kryształach przy



Rys. 50. Rozkład osiowego gradientu temperatury i przepływu strumieni ciepłych w zależności od kierunku wygięcia frontu krystalizacji.
a/ przy froncie wypukłym /względem stopu/, b/ przy froncie wklęsłym

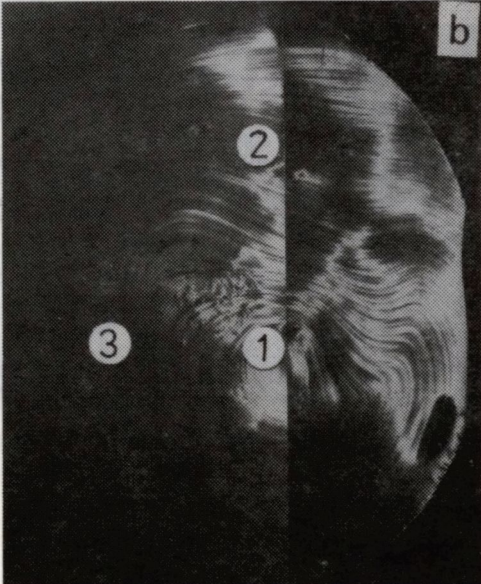
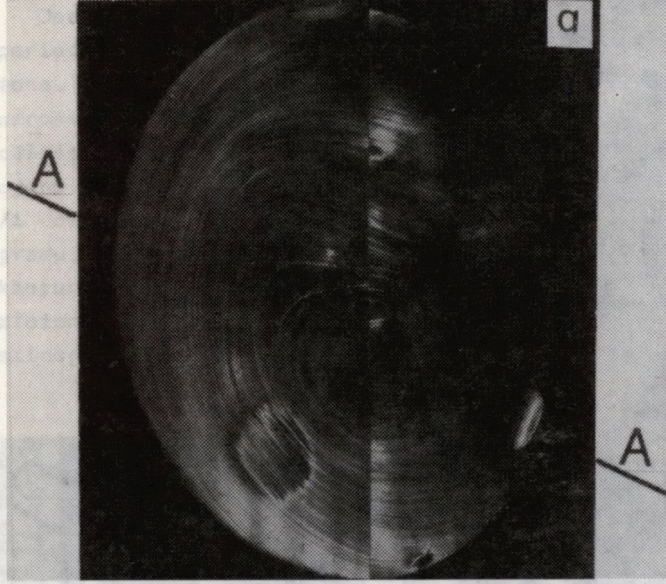
frontie krystalizacji wypukłym i wklęsłym w kierunku stopu. Wyniki rozkładu gradientu i przepływu strumieni ciepłych dla każdego przypadku z osobna są przedstawione na rys. 50. Rozważania dotyczące naprężeń powstających dla tego typu gradientów temperatury prowadzą do wniosku, że wypukły w stronę stopu front krystalizacji znacznie bardziej sprzyja powstawaniu defektów struktury, niż front wklęsły lub płaski. W badanym przez nas kryształach mamy do czynienia z obydwo- ma przypadkami jednocześnie. Tak więc w miejscu, gdzie następuje zmiana znaku wygięcia frontu krystalizacji, musi zachodzić bardzo szybka zmiana osiowego gradientu temperatury. Możemy się spodziewać, że w obszarze przejściowym generacja defektów struktury będzie szczególnie duża. Możemy więc wydzielić trzy typy obszarów na poprzecznym przekroju kryształu:

- obszar z wklęsłym do stopu frontem krystalizacji o minimalnej liczbie defektów,

- obszar z wypukłym do stopu frontem krystalizacji o większej liczbie defektów,
- obszar przejściowy o maksymalnej liczbie defektów struktury.

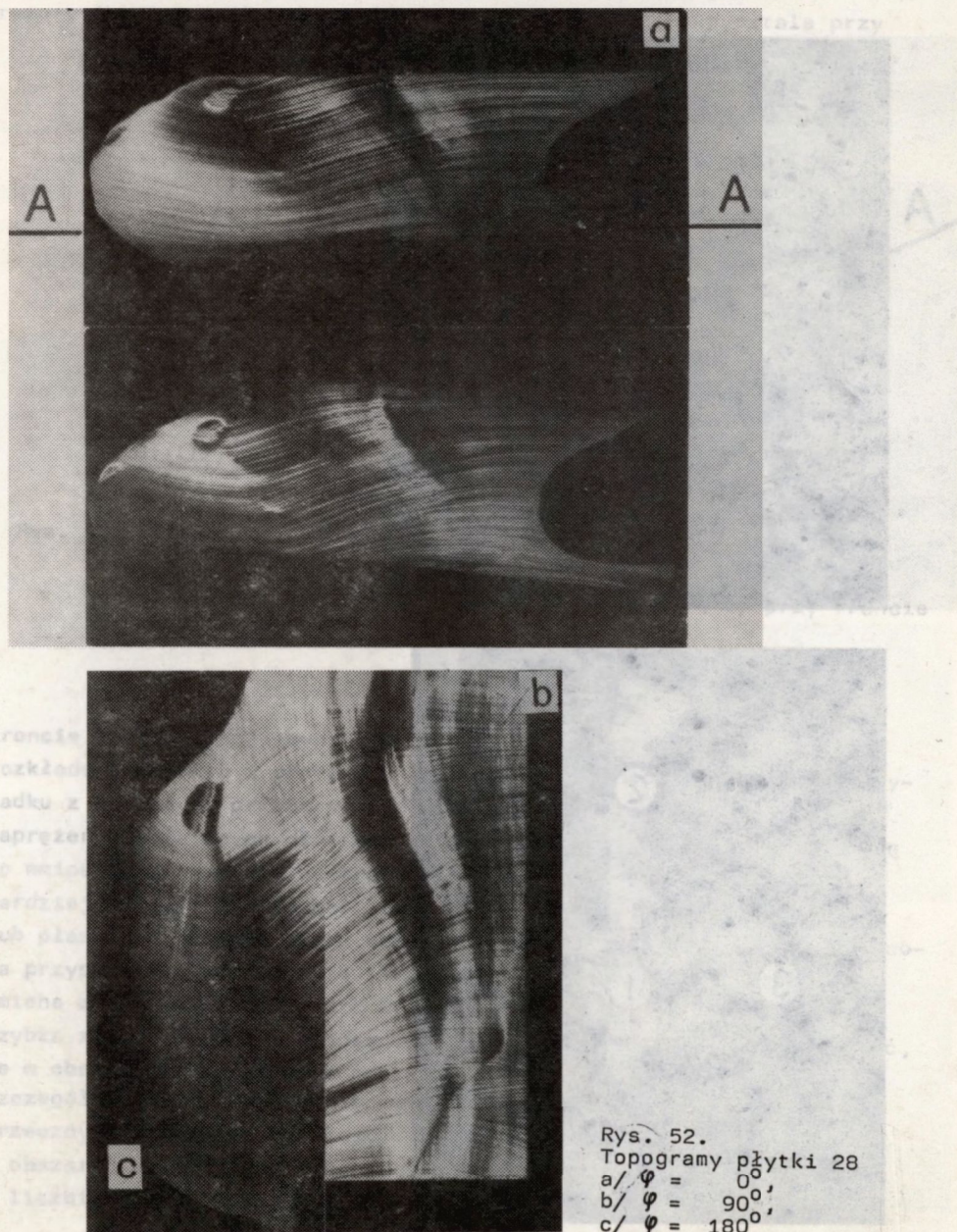
Przypadek zmiany frontu krystalizacji został tu przedstawiony dość szczegółowo, gdyż jak będzie się można przekonać występuje on na całej długości kryształu IX.

Na granicy dwóch systemów pasm wzrostu, a więc w miejscu gdzie występuje zmiana kierunku pasm wzrostu, jest widoczna zmiana kierunku pasm wzrostu.



Rys. 51
Topogramy płytki 22

Charakter wygięcia frontu krystalizacji można odtworzyć z kształtu pasm wzrostu i obszarów ściankowanych, co szczególnie dobrze jest widoczne na płytce 22 /rys. 51/. Następuje przesunięcie centrum pasm wzrostu i położenia skupiska dyslokacji. Górna część rys. 51 odpowiada mniej wygiętemu frontowi krystalizacji, natomiast część dolna - znacznie silniej wygiętemu fragmentowi frontu krystalizacji.

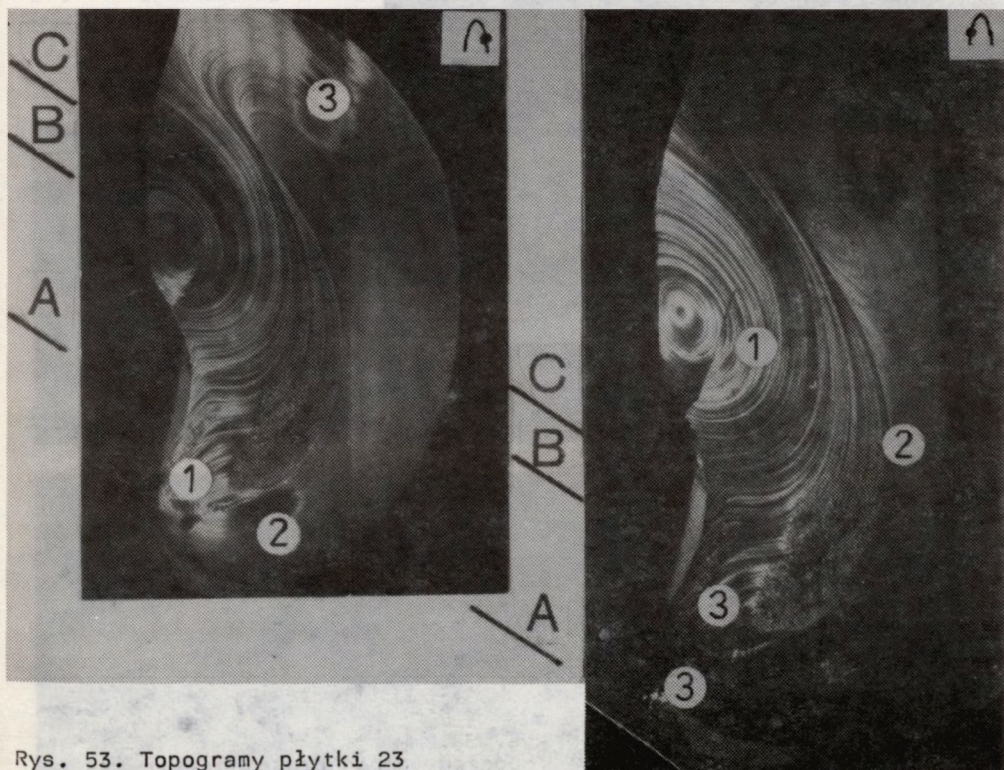


Rys. 52.
 Topogramy płytki 28
 a/ $\varphi = 0^\circ$
 b/ $\varphi = 90^\circ$
 c/ $\varphi = 180^\circ$

Widoczne jest to również z położenia obszarów ściankowanych. W dolnej części topogramu są one blisko centrum płytki, podczas gdy w górnej - - prawie wypchnięte z kryształu.

Wygięcie frontu krystalizacji postępuje w miarę dalszego wzrostu kryształu. Rys. 52 przedstawia topogramy płytki 28, przy czym linia A-A na rys. 52a odpowiada miejscu, gdzie była cięta płytka 28. Na granicy dwóch systemów pasm wzrostu, w miejscu szczególnie silnego wygięcia pasm wzrostu, jest widoczne tworzenie się obszaru ściankowanego /rys. 52c/.

Jednocześnie w części kryształu z pasmami wzrostu o większym okresie następuje rozmnażanie się dyslokacji. Sieć jest tak naprężona, że w niektórych miejscach następuje załamanie ciągłości pasm wzrostu. Ze względu na niemożność przejęcia przez obszar ściankowany całości naprężenia następuje również pęknięcie kryształu. Linie dyslokacyjne po prawej stronie zdjęcia 52c są prostopadłe do pasm wzrostu /i równoległe do kierunku $[111]$ /, natomiast w centralnej części topogramu, w miejscu szczególnie silnego ich wygięcia, odchylają się od kierunku $[111]$ o około 20° . Są to już dyslokacje nie proste, lecz złożone. Dyslokacje biegnące prostopadle do pasm wzrostu /w miejscu silnego ich wygięcia/ ulegają zogniskowaniu w skupiska dyslokacji

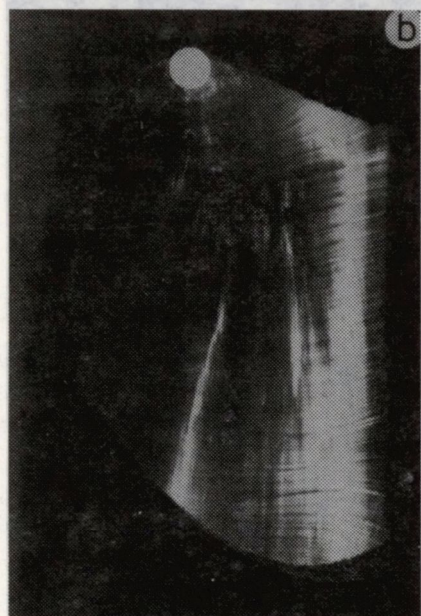
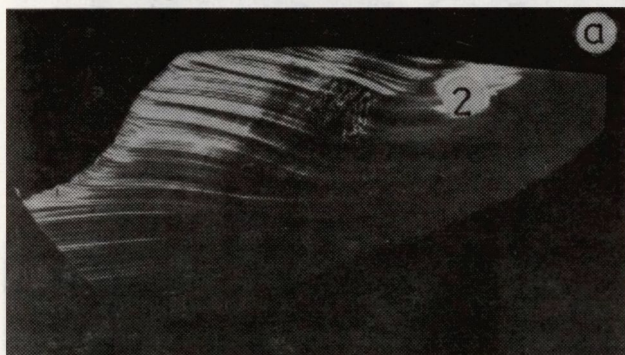


Rys. 53. Topogramy płytki 23

/analogicznie jak na rys. 45/. Widoczne to jest na rys. 53 /płytki 23/. Należy zwrócić uwagę, że dolna część płytki 28 przylega do płytki 23 wzdłuż linii A-A zaznaczonej na rys. 53.

Na lokalnym przegięciu frontu krystalizacji tworzy się nowy system obszarów ściankowanych /obszar 1 na rys. 53a/ obok dotychczas istniejącego układu obszarów ściankowanych /2 i 3 na rys. 53a/. Ze względu na lokalny charakter wygięcia frontu krystalizacji, "nowe" obszary ściankowane są bardzo małe w odniesieniu do "starych". Sądząc z charakteru kontrastu dyfrakcyjnego mają one duże naprężenie w stosunku do sieci macierzystej /patrz p. 6/.

W miejscu odpowiadającym linii B-B na rys. 53a zaczyna się płytka 30, wycięta równoległe do osi wzrostu /rys. 54/. Część b płytki 30 odpowiada przecięciu kryształu przy obrocie spirali o 180° . Widoczne

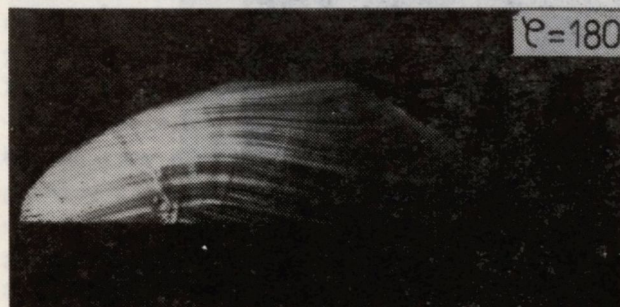
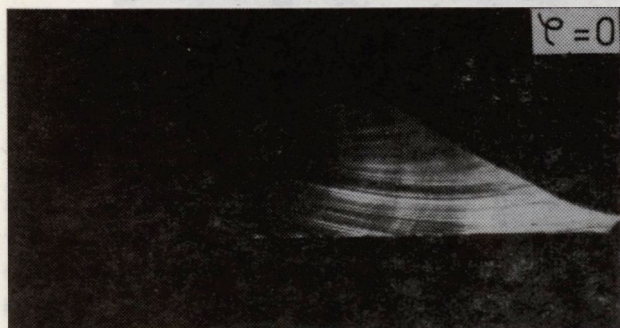


Rys. 54.
Topogramy dwóch części płytki 30

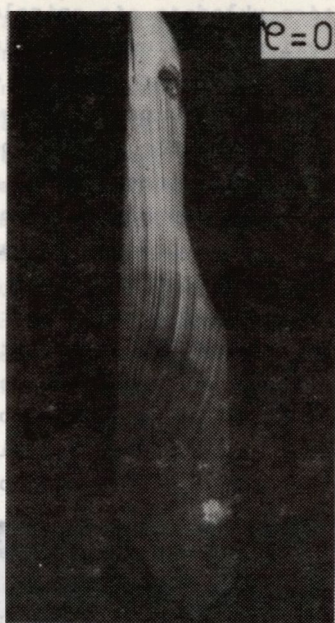
jest utrzymanie się pęku dyslokacji, które układają się spiralnie na granicy dwóch typów pasm wzrostu, czyli na lokalnym wygięciu frontu krystalizacji, przy czym biegną one prawie prostopadle do pasm wzrostu /obszar 1 na rys. 54a i b/. Próbka 30 przecina dwa obszary ściankowane. Przecięcie obszaru 2 z rys. 53a jest widoczne na rys. 54a, natomiast obszar 1 z rys. 53a jest widoczny jako obszar 3 na rys. 54b. Pomimo, że płytka 30 była wycięta równolegle do osi wzrostu, obszary ściankowane są widoczne tylko w pewnym fragmencie, czyli nie biegną równolegle do osi wzrostu; ulegają skręceniu po linii spiralnej, czyli nie zachowują krystalograficznej orientacji.

W miejscu linii C-C /rys. 53a/ zaczyna się płytka 31 wycięta równolegle do osi wzrostu z tego samego fragmentu kryształu, co płytka 30, tylko nieco przesunięta na ramieniu spirali. Nie obserwuje się tutaj tak silnego skupienia dyslokacji jak w płytce 30, ale też wygięcie frontu krystalizacji jest słabsze niż w poprzedniej płytce chociaż charakter wygięcia jest analogiczny /rys. 55/.

Z tego samego fragmentu kryształu co płytka 30 i 31 została wycięta płytka 32. Topogram /rys. 56/ jest jak gdyby przedłużeniem topogramu z rys. 54b w kierunku dalszych zwojów spirali. Można zauważyć że w centralnej części kryształu następuje wygięcie frontu krystalizacji do stopu, natomiast w częściach zewnętrznych - do kryształu /rys. 56/. Na miejscach silnego wygięcia frontu krystalizacji są widoczne obszary ściankowane. Brak jest natomiast silnego skupienia



Rys. 55.
Topogramy płytki 31
a/ $\varphi = 0^\circ$
b/ $\varphi = 180^\circ$

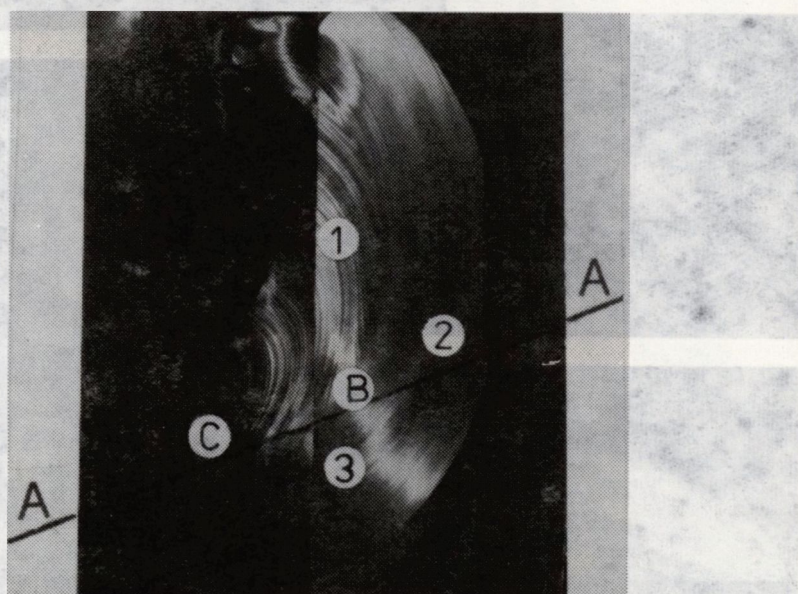


$\varphi = 0$



$\varphi = 180$

Rys. 56. Topogramy płytki 32 a/ $\varphi = 0^\circ$, b/ $\varphi = 180^\circ$



Rys. 57. Topogram płytki 24

dyslokacji /tylko pojedyncze linie dyslokacyjne/ charakterystycznego dla płytki 30. W tym fragmencie kryształu nastąpiło więc rozmnożenie, a następnie eliminowanie dyslokacji. Płytką 32 przylega dolną krawędzią do płytki 24 /prostopadłej do osi wzrostu/. Podobnie jak na płytce 32, również i na płytce 24 są widoczne trzy rodzaje pasm wzrostu /rys. 57/: D-C tworzy zamknięty układ pasm wzrostu, C-B to pasma o dużym okresie a B-A pasma o małym okresie. Dyslokacje skupiające się na płytce 23 /rys. 53/ w dużą aglomerację, na płytce 24 tworzą tylko granicę naprężeniową pomiędzy pasmami o dużym i małym okresie. Zachowały się natomiast obszary ściankowane z płytki 23.

Próbka 33 wycięta równolegle do osi wzrostu bezpośrednio poniżej płytki 24 wykazuje również wygięcie frontu krystalizacji /rys. 58/. Brak jest, podobnie jak na płytce 24, silnego układu dyslokacji. Jest to w takim razie ten fragment zwojów spirali, w którym następowało eliminowanie dyslokacji.



Rys. 58. Topogram płytki 33

Inny obraz obserwujemy natomiast na płytce 34 wyciętej z ostatniego zwoju spirali /rys. 59/. W miejscu ponownego silnego przegięcia frontu krystalizacji pojawia się granica naprężeniowa, złożona z dyslokacji biegnących prawie prostopadle do lokalnie wygiętego frontu krystalizacji. Widoczny jest podział na trzy obszary różniące się skupieniem dyslokacji. Podobny układ jest widoczny na poprzecznym przekroju kryształu /płytką 25/: płytka została wycięta w odległości 5 mm od końca spirali. Na rys. 60 są pokazane topogramy tej płytki. Z powodu pęknięcia płytki topogramy wykonano na czterech fragmentach.

W przeciwieństwie do płytek 23 i 24 zaczyna tutaj zanikać podział na dwa typy pasm wzrostu; ulegają one zamknięciu na naprężeniowej granicy z dyslokacji. Jedynie na końcowym fragmencie płytki /rys. 60d/, w pobliżu obszarów ściankowanych, tworzy się drugi, zamknięty system pasm wzrostu. Wykształca się on ostatecznie na końcowym fragmencie kryształu /płytką 26/ /rys. 61/. Jednakże, po utworzeniu dwóch nie-

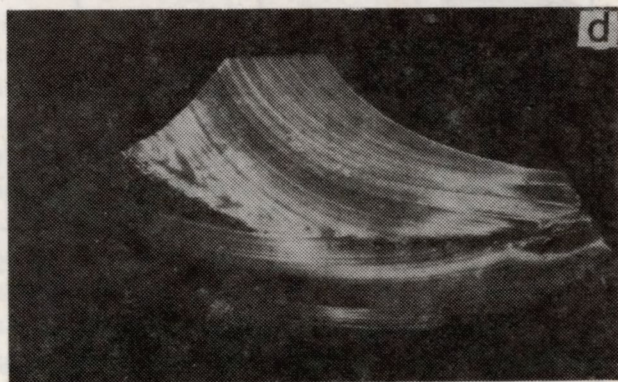
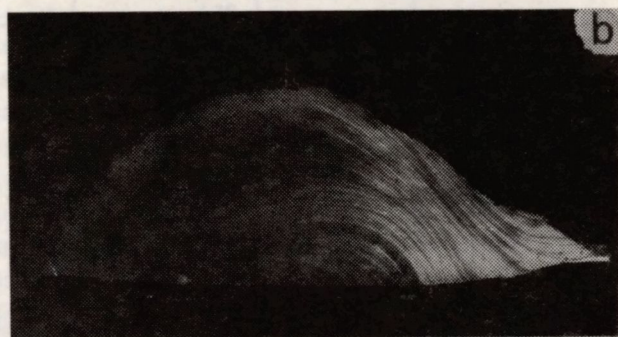
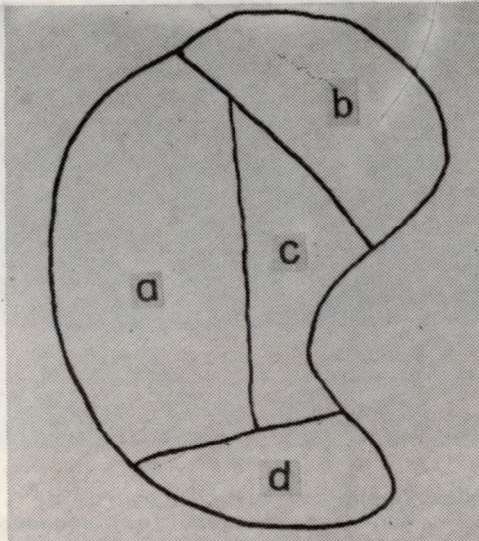
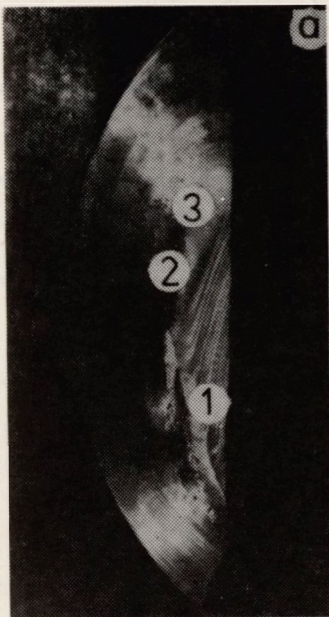


Rys. 59.
Topogramy płytki 34
a/ $\varphi = 0^{\circ}$,
b/ $\varphi = 90^{\circ}$.

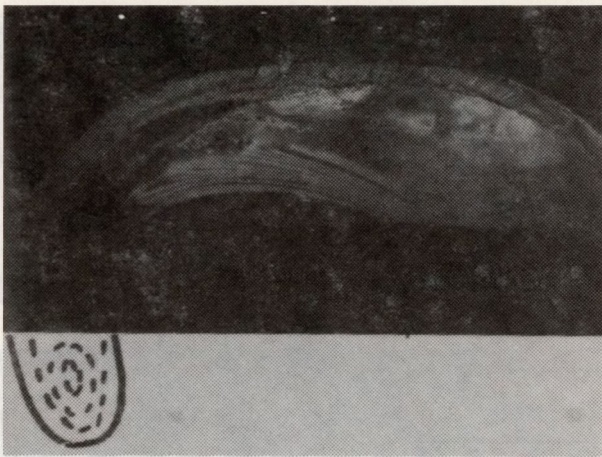
ciągłych między sobą układów pasm wzrostu, spirala nie może rosnąć i kończy się wzrost kryształu. Już na podstawie późniejszych obserwacji jest widoczna analogia do spirali niepełnozwojowej.

W celu prześledzenia zmiany frontu krystalizacji w czasie wzrostu kryształu IX - na podstawie analizy wszystkich płytek, a zwłaszcza ciętych równoległe do osi wzrostu - przedstawiono schematycznie przebieg pasm wzrostu /rys. 62/. Odległość pomiędzy pasmami wzrostu została zwiększona kilkakrotnie. Zaznaczone obszary zwiększonej gęstości dyslokacji pojawiają się na fragmentach bardzo wygiętego frontu krystalizacji. Generacja dyslokacji zachodzi na skutek szybkiej zmiany charakteru gradientów termicznych, a nie z powodu obecności domieszek. Należy podkreślić, że wygięcia frontu krystalizacji są znacznie silniejsze, niż w przypadku normalnego wzrostu, nawet dla płytek o nachylonym froncie krystalizacji. Zachodzące podczas wzrostu kryształu periodyczne zmiany frontu krystalizacji, od wypukłego do wklęsłego względem stopu, są przyczyną rozmnażania się lub eliminowania dyslokacji.

Należy się teraz zastanowić nad jednorodnością parametru sieciowego mierzonego na płytkach ciętych prostopadle do osi wzrostu. Wyniki są zebrane w tabeli 10.



Rys. 60. Topogramy poszczególnych części płytki 25 /oznaczonych na schematycznym rysunku płytki/



Rys. 61. Topogram płytki 26.
Kontrast brzegowy jest spowodowany przez niedostatecznie spolerowaną część płytki.



Rys. 62.
Zmiana kształtu frontu krystalizacji na osiowym przekroju kryształu. Linią przerywaną zaznaczono obszary o wyraźnie zwiększonej gęstości dyslokacji

Silna zmiana kształtu frontu krystalizacji, którą obserwujemy na płytce 20/A i 20/B, wraz z pierwszym pojawieniem się dyslokacji /brak na 20/A, bardzo silne skupienie na 20/B/ ma również swe odbicie w zmianie wielkości parametru sieciowego, wynoszącej aż $0,006 \text{ \AA}$. Podobnie dużą zmianę obserwujemy pomiędzy płytkami 20/B i 22 /średnia dla punktów 1 i 2/; wynosi ona około $0,0033 \text{ \AA}$. Dlatego na wyciętej równoległe do osi płytce 27 /łączącej płytkę 20/B i 22/ są widoczne tak duże skupienia dyslokacji.

Tabela 10

Wyniki pomiaru parametru sieciowego w kryształach IX

Numer płytki	Miejsce pomiaru	Θ zmierzone	a_0 [Å]	a_0 [Å] średnie	Standardowe odchylenie kwadratowe
20/A	1	59° 33' 59,5" 59,0" 34' 3,0"	12,380 355 361 238	12,38032	0,000070
20/B	1	59° 31' 9,5" 9,0" 8,0"	12,386 360 389 406	12,38638	0,000024
22	1	59° 32' 52,0" 50,0" 48,0"	12,382 736 813 890	12,38281	0,000077
	2	59° 32' 36,5" 33,0" 34,0"	12,383 287 417 375	12,38336	0,000066
23	1	59° 32' 45,5" 43,4" 42,0"	12,382 958 383 039 383 097	12,38303	0,000070
	2	59° 32' 39,0" 39,0" 40,5"	12,383 188 188 138	12,38317	0,000029
	3	59° 32' 38,0" 35,5" 36,5"	12,383 307 325 260	12,38331	0,000037
24	1	59° 32' 52,5" 58,5" 49,0"	12,382 714 506 835	12,38268	0,00017
	2	59° 32' 45,0" 44,0" 40,5"	12,382 980 383 019 383 142	12,38305	0,000084
	3	59° 32' 38,5" 41,0" 40,5"	12,383 220 123 136	12,38316	0,000053
25	1	59° 32' 45,5" 44,0" 46,5"	12,382 968 383 015 382 922	12,38297	0,000046
	2	59° 32' 43,5" 46,0" 43,0"	12,383 044 382 951 383 061	12,38302	0,000059
	3	59° 32' 43,0" 46,5" 44,5"	12,383 061 382 922 383 000	12,38300	0,000059

Na dalszych płytках zmiany parametru sieciowego są o ponad rząd mniejsze. Dla przykładu, różnica parametru sieci pomiędzy płytkami 23 i 24 wynosi $0,00021 \text{ \AA}$ /różnice ze średnich wartości parametru dla wszystkich punktów/.

Znacznie ciekawsze są zmiany parametru sieciowego zachodzące w obrębie jednej płytki. Parametr sieciowy układu pasm wzrostu o mniejszym okresie jest wyraźnie większy od układu pasm o okresie większym. Różnica waha się od $0,0001$ do $0,0002 \text{ \AA}$. Różnica ta bardzo maleje na płytce 25, ale właśnie na niej zaczyna zacierać się podział na pasma o małym i dużym okresie. W niektórych punktach parametr sieciowy jest powiększony przez obecność dyslokacji; obserwując topogram można ten czynnik wyraźnie zauważyć. Ogólnie biorąc wielkość parametru sieciowego i jego zmiany bardzo dobrze oddają wszystkie zaburzenia doskonałości strukturalnej, zachodzące podczas wzrostu kryształu GGG w formie spirali.

6.3.3. Mechanizm powstawania spiralnych form wzrostu

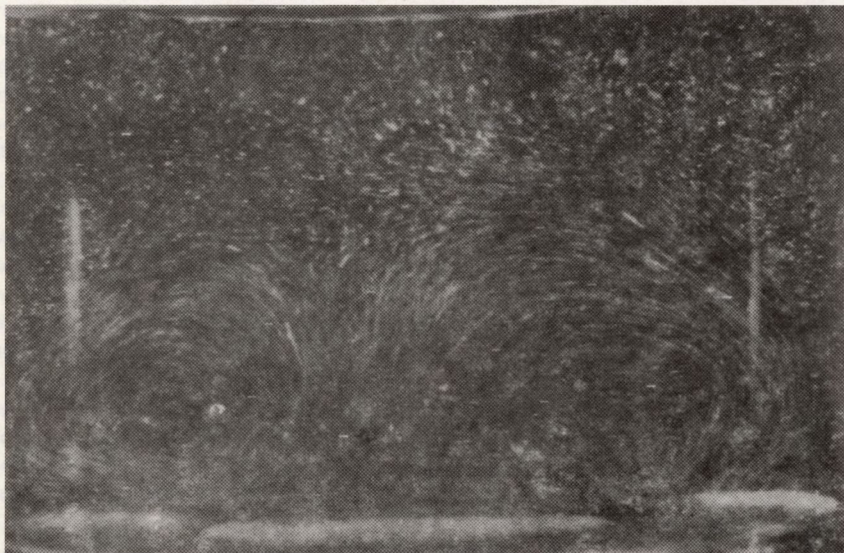
Na podstawie obserwacji zmian stopnia zdefektowania kryształów VIII i IX można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące powstawania spiralnych form wzrostu:

- a. Dyslokacje sprzyjają wzrostowi spiralnemu, jednakże dyslokacje te nie pochodzą od zarodka. Powstanie dużego skupiska dyslokacji następuje dopiero w odległości około 5 mm od zarodka. Związana z tym skupiskiem zmiana parametru sieciowego wynosi około $0,006 \text{ \AA}$. Jak z tego wynika dyslokacje istniejące w zarodku nie mogą być czynnikiem wpływającym na powstanie spiralnej postaci wzrostu.
- b. Wykluczony jest również wpływ wtrąceń irydowych. Wtrącenia te dają bowiem bardzo silny kontrast dyfrakcyjny, nie obserwowany jednakże na zarejestrowanych topogramach.
- c. Bardzo istotny wpływ ma rozmnażanie się dyslokacji na wygiętym froncie krystalizacji, gdzie zmienia się charakter osiowego gradientu temperatury. Prawdopodobnie w miejscach szczególnego nagromadzenia dyslokacji powstają wytrącenia typu zredukowanych tlenków gadolinowo-galowych.
- d. Powstanie dwóch typów pasm wzrostu jest spowodowane nachyleniem frontu krystalizacji. Parametr sieciowy układu zewnętrznego /o mniejszym okresie/ jest powiększony w stosunku do układu wewnętrznego /o większym okresie/ o wielkość $0,0001 - 0,0002 \text{ \AA}$. Różnica w parametrze sieciowym może być spowodowana różną szybkością wzrostu kryształu na obszarze pasm zewnętrznych i wewnętrznych. Przy nachylnym froncie krystalizacji różne części kryształu przechodzą periodycznie przez obszary stopu o wyższej i niższej

temperaturze. To właśnie powoduje odpowiednio zmniejszenie i zwiększenie szybkości wzrostu.

- e. Nachylenie frontu krystalizacji jest warunkiem koniecznym, lecz niewystarczającym do zapoczątkowania spiralnego wzrostu. Należy bowiem pamiętać, że spiralny wzrost nie był obserwowany przy wzroście w tyglach o mniejszej średnicy. Musi istnieć w takim razie czynnik, który w dużych tyglach tę równowagę zakłóca. Nasuwa się tu na myśl ruch strumieni ciepła i stopu w tyglu. Teoretyczne wyliczenie prawdziwej hydrodynamiki stopu jest prawie niemożliwe.

Shiroki [72] przeprowadzał eksperymentalnie symulacje ruchu stopu w ogrzewanym tyglu dla przypadku wzrostu metodą Czochralskiego. Fotografował strugi cieczy w tyglu przy rotującym dysku i dla zbliżonych warunków, w jakich rośnie kryształ GGG, otrzymał obraz pokazany na rys. 63. W przypadku tym termiczny ruch konwekcyjny jest stłumiony przez wymuszony ruch stopu. Powstający układ strug stopu sprzyja tendencji rośnięcia kryształu wzdłuż dwóch niezależnych ośrodków wzrostu ujawniających się w kryształach jako dwa centra pasm wzrostu. Ponieważ kryształ rośnie według modelu warstewkowo-spiralnego, przy wzroście wzdłuż dwóch centrów tworzy się nieuniknione skreślenie /na skutek rotacji/ i kryształ ostatecznie wzrasta w postaci spirali. W przypadku utraty ciągłości pomiędzy dwoma systemami pasm wzrostu wzrost musi ulec przerwaniu.



Rys. 63. Obraz strug stopu w tyglu przy rotującym dysku i nagrzewaniu według Shirokiego [72]

- f. Istotną rolę przy wzroście spiralnych form odgrywają obszary ściankowane, a zwłaszcza "nowe" systemy powstające na silnych przegięciach frontu krystalizacji. Jak to zostało wykazane w rozdziale 6, obszary ściankowane powstające na granicy dwóch systemów pasm wzrostu odznaczają się kilkakrotnie większą zmianą parametru sieciowego w stosunku do doskonałego kryształu, niż "stare" obszary ściankowane. Mogą one dzięki temu przejmować większe niedopasowanie sieci krystalicznej i stają się możliwe płynne przejście pomiędzy dwoma typami pasm wzrostu odpowiadającymi różnie nachylonemu frontowi krystalizacji. Przegięcie frontu krystalizacji, które spowodowało powstanie "nowych" obszarów ściankowanych utrzymuje stałą wielkość, co można poznać obserwując formę i wielkości tych obszarów.
- g. Mechanizm powstawania obu spiralnych form wzrostu jest taki sam, niezależnie od końcowej zewnętrznej postaci morfologicznej. Mimo znacznie słabszego uwidocznienia formy spiralnej w kryształach VIII zjawisko powstawania dwóch systemów pasm wzrostu jest analogiczne jak w kryształach IX.

Na podstawie wyżej przytoczonych wniosków można przyjąć, że spiralne formy wzrostu są spowodowane przede wszystkim zaburzeniami termicznymi warunków procesu, czyli asymetrią pola cieplnego i przyłożeniem termicznego ruchu konwencyjnego [73]. Natomiast wszystkie pozostałe obserwowane zjawiska /jak: powstawanie dwóch systemów pasm wzrostu, generowanie i eliminowanie dyslokacji, powstawanie "nowego" układu obszarów ściankowanych/ są efektami wtórnymi, ale tylko dzięki nim można było zrozumieć wpływ czynników podstawowych.

1. Bobeck A. H., Fischer R. F., Perneshi A. J., Remeika J. P., van Vitert L. G.: IEEE Trans. Magnetics, 5, 544 /1969/
2. Jakowlew J. M., Giendielew S. H.: Monokrystały ferritow w radioelektronikie, Sowietskoje Radio, Moskwa 1975
3. Deven P. M., Pictorius J. A., Robertson J. M.: Mat. Res. Bull., 12, 73 /1977/
4. Varnevin L. J.: IEEE Trans. Magnetics, 404 /1971/
5. Chandhari P.: IEEE Trans. Magnetics, 333 /1972/
6. Tanner B. K.: X-Ray Diffraction Topography, Pergamon Press, Oxford 1976
7. Tanner B. K.: Prog. Crystal Growth Charact., 1, 23 /1977/
8. Bonse U. K., Hart M., Newkirk J. B.: [w] Advances in X-Ray Analysis, edit. J. B. Newkirk, Vol. 10, Plenum Press, New York 1966
9. Kato N.: [w] Crystal Growth and Characterization, edit. E. Ueda i J. B. Mullin, North-Holland, Amsterdam 1975
10. Stacy W. T.: J. Crystal Growth, 24/25, 137 /1974/
11. Stacy W. T.,ENZ U.: IEEE Trans. Magnetics, 268 /1972/
12. Glass H. L.: Mat. Res. Bull., 7, 1087 /1972/
13. Glass H. L.: Mat. Res. Bull., 7, 385 /1972/
14. Belt R. F., Moss J. P.: Mat. Res. Bull., 8, 1197 /1973/
15. Takagi K., Ikeda T., Fukazawa T., Ishii M.: J. Crystal Growth, 38, 206 /1977/
16. Matthews J. W., Mader S.: Scripta Metallurgica, 6, 1195 /1972/
17. Matthews J. W.: Phys. Stat. Sol. /a/, 15, 607 /1973/
18. Matthews J. W., Klokholm E., Plaskett T. S., Sadagopan V. S.: Phys. Stat. Sol. /a/, 19, 671 /1973/
19. Matthews J. W., Klokholm E., Plaskett T. S.: IMB J. Res. Develop., 426 /1973/
20. Matthews J. W., Klokholm E., Sadagopan V., Plaskett T. S., Mendel E.: Acta Metallurgica, 21, 203 /1973/
21. Bruni F. J.: [w] Crystals Growth Properties and Applications, Vol. 1, Springer-Verlag, Heidelberg 1978
22. Strocka B., Tolksdorf W.: Philips J. Res., 33, 186 /1978/
23. Brandle C. D.: J. Crystal Growth, 26, 169 /1974/
24. Brandle C. D., Valentino A. J.: J. Crystal Growth, 12, 3 /1972/
25. Geller S., Espinosa G. P., Fullmer L. D., Crandall P. B.: Mat. Res. Bull., 7, 1219 /1974/
26. Carruthers J. R., Kokta M., Barns R. L., Grasso M.: J. Crystal Growth, 19, 204 /1973/
27. Allibert M., Chatillon C., Mareschal J., Lissalde F.: J. Crystal Growth, 23, 289 /1974/
28. Makino H., Nakamura S., Matsumi K.: Jap. J. Appl. Phys., 15, 415 /1976/
29. Linares R. C.: Solid State Commun., 2, 229 /1964/
30. Brandle G. D., Miller D. C., Nielsen J. W.: J. Cryst. Growth, 12, 195 /1972/
31. Schneider S. J., Both R. S., Waring J. L.: J. Res. Nat. Bureau Stand., 65a, 345 /1961/
32. Geller S., Espinosa G. P., Crandall P. B.: J. Appl. Cryst., 2, 86 /1969/
33. Besser P. J., Mee J. E., Glass H. L., Heinz D. M., Austerman S. B., Elkins P. E., Hamilton T. N., Whitcomb E. C.: Proc. 1971 Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, Eds. C. D. Graham, J. J. Rhyne /Am. Inst. Phys., New York, 1972/125
34. Glass H. L., Mondy L. A.: J. Appl. Cryst., 7, 22 /1974/
35. Cinak J., Frukacz Z., Zalewski E.: [w] Materiały dla Elektroniki, Technologia Monokryształów, Wyd. Geolog., Warszawa 1980
36. Zalewski E., Cinak J.: Materiały Elektroniczne, Nr 2/22/1978, str. 39-42

37. Piekarczyk W., Pajęczkowska A., Chabiera M.: [w] Materiały dla Elektroniki, Technologia Monokryształizacji, Wyd. Geol., Warszawa 1980, str. 47-54
38. Brice J. C.: J. Crystal Growth, 6, 205 /1970/
39. Brice J. C. Whiffin P. A. C.: Solid State Electronics, 7, 183 /1964/
40. Witt A. F., Lichtensteiger M., Gatos H. C.: J. Electrochem. Soc., 121, 787 /1974/
41. Milwidski M. G., Berkowa A. W.: Fizika Twierdowo Tieleża, 5, 709 /1963/
42. Petrosyan A. G., Shirinyan G. O., Ovanesyan K. L., Avetisyan A. A.: Kristall und Technik, 13, 43 /1978/
43. Cockayne B., Roslington J. M., Vere A. W.: J. Mat. Science, 8, 382 /1973/
44. Jindal B. K., Karelin V. V., Tiller W. A.: J. Electrochem. Soc., 120, 101 /1973/
45. Muragi A., Witt A. F., Gatos H. C.: J. Electrochem. Soc., 122, 1276 /1975/
46. Witt A. F., Lichtensteiger M., Gatos H. C.: J. Electrochem. Soc., 120, 1120 /1973/
47. Baralis G., Perosino M. C.: J. Crystal Growth, 3/4, 651 /1968/
48. Abe T.: J. Crystal Growth, 24/25, 463 /1974/
49. Komatsu H., Homma S., Kimura S., Miyazawa Y., Shindo I.: J. Crystal Growth, 24/25, 633 /1974/
50. Godwod K., Kowalczyk R., Szmid Z.: Phys. Stat. Sol. /a/, 21, 227 /1974/
51. Ohama N., Sakashita H., Okazaki A.: J. Appl. Cryst., 12, 455 /1979/
52. Okazaki A., Ohama N.: J. Appl. Cryst., 12, 450 /1979/
53. Naumowicz P., Wieteska K.: Kristall und Technik, 15, K57 /1980/
54. Łukaszewicz K., Pietraszko A., Kucharczyk D., Malinowski M., Stępień-Damm J., Urbanowicz E.: Precyzyjne pomiary stałych sieciowych kryształów metodą Bonda, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 1976
55. Kikuta S., Kohra K., Sugita Y.: Japan J. Appl. Phys. 5, 1047 /1966/
56. Kohra K., Nakano S., Yoshimatsu M.: J. Phys. Soc. Jap., 18, suppl. II, 341 /1963/
57. Yoshimura J., Miyazaki T., Wada T., Hosaka H., Ogawa T., Taki S.: J. Crystal Growth, 46, 691 /1979/
58. Bonse U.: Z. Phys., 184, 71 /1965/
59. Basterfield J., Prescott M. J., Cockayne B.: J. Mat. Science, 3, 33 /1968/
60. Takagi K., Fukazawa T., Ishii M.: J. Crystal Growth, 32, 89 /1976/
61. Carruthers J. R.: J. Crystal Growth, 36, 212 /1976/
62. Zydzik G.: Mat. Res. Bull., 10, 701 /1975/
63. Cockayne B., Lent B., Roslington J. M.: J. Mat. Science, 11, 259 /1976/
64. Cochran W. G.: Proc. Cambridge Phil. Soc., 30, 365 /1934/
65. Woronkow W. W.: Kristallografia, 19, 922 /1974/
66. Schwuttke G. H.: [w] Direct Observation of Imperfection in Crystals, edit. J. B. Newkirk, Interscience, New York 1962
67. Miller D. C., Valentino A. J., Shick L. K.: J. Crystal Growth, 44, 121 /1978/
68. Belt R. F., Moss J. P., Latore J. R.: Mat. Res. Bull., 8, 357 /1973/
69. Pfann W. G.: Zone Melting, Wiley, New York 1966
70. Schmidt W., Weiss R.: J. Crystal Growth, 43, 515 /1978/
71. Borodin V. A., Davidowa L. B., Erofeev V. N., Shdanov A. V., Startsev S. A., Tatarchenko V. A.: J. Crystal Growth, 46, 757 /1979/
72. Shiroki K.: J. Crystal Growth, 40, 129 /1977/
73. Naumowicz P., Wieteska K., Szarras S., Cinak J.: Crystal Res. Techn., 16, 983 /1981/

	Str.
1. Wstęp	5
2. Struktura i własności fizyczne	7
3. Technologia otrzymywania monokryształów	10
4. Charakterystyka defektów struktury	13
4.1. Obszary ściankowane	14
4.2. Pasma wzrostu	17
4.3. Spiralne formy wzrostu	18
5. Metoda badawcza	19
5.1. Zasada topografii dwukrystalicznej	19
5.2. Zasada pomiaru parametru sieciowego	20
5.3. Zasada pomiaru wielkości naprężeń	22
5.4. Przygotowanie próbek do badań	23
6. Wyniki badań	26
6.1. Naprężenia wprowadzone do kryształu przez obszary ściankowane	26
6.1.1. Zmiany parametru sieciowego na obszarach ściankowanych w stosunku do obszaru niezaburzonego	26
6.1.2. Pasma wzrostu na granicach obszarów ściankowanych	29
6.1.3. Wpływ warunków wzrostu na charakter obszarów ściankowanych ..	30
6.1.4. Charakterystyczne cechy budowy obszarów ściankowanych	33
6.2. Zaburzenia wprowadzone do kryształu przez pasma wzrostu	34
6.2.1. Potwierdzenie warstewkowo-spiralnego modelu wzrostu kryształu	35
6.2.2. Zmiany parametru sieci wywołane przez pasma wzrostu	41
6.2.3. Charakterystyczne cechy budowy pasm wzrostu	51
6.3. Kryształy wyrosnięte w postaci spirali	52
6.3.1. Spirala niepełnozwojowa	52
6.3.2. Spirala wielozwojowa	56
6.3.3. Mechanizm powstawania spiralnych form wzrostu	72
7. Literatura	75

1984: W. Wierzbowski -

"Odwzorowanie dyfrakcji w kryształach w warunkach
spiralnych metodami obrotowymi rentgenowskiej
topografii dyfrakcyjnej".

1984: A. Badziak -

"Syntetyzowane wysokociężnościowe kryształy z strukturą
typu diamentu i ich struktura atomowa z uwzględnieniem
badań rentgenowskich".

37	1981
38	1981
39	1981
40	1981
41	1981
42	1981
43	1981
44	1981
45	1981
46	1981
47	1981
48	1981
49	1981
50	1981
51	1981
52	1981
53	1981
54	1981
55	1981
56	1981
57	1981
58	1981
59	1981
60	1981
61	1981
62	1981
63	1981
64	1981
65	1981
66	1981
67	1981
68	1981
69	1981
70	1981
71	1981
72	1981
73	1981

W ramach wydawanych zeszytów serii "Prace ITME" ukazały się następujące pozycje:

- Nr 4 - 1982: D. Szymański, B. Szczytko -
"Metody pomiaru parametrów aplikacyjnych past i warstw grubych". - część I
- Nr 5 - 1982: jw. - część II
- Nr 6 - 1982: E. Tomasiak -
"Wpływ dodatku fosforu na niektóre własności fizykochemiczne i lutownicze stopu SnPb".
- Nr 7 - 1983: Ł. Kaczyński -
"Metody korekcyjne ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej pierwiastków lekkich".
- Nr 8 - 1983: K. Sikorski, A. Szummer -
"Mikroanaliza rentgenowska cienkich warstw".
- Nr 9 - 1983: L. Hozer, A. Szymański -
"Tworzywa warystorowe na bazie ZnO - badania mikrostruktury i własności elektrycznych".
- Nr 10 - 1983: J. Senkara -
"Wpływ antymonu na zjawiska powierzchniowe w procesie wytwarzania kompozytu W-CuSb".
- Nr 11 - 1984: W. Wierzchowski -
"Odwzorowanie dyslokacji w krzemowych warstwach epitaksjalnych metodami odbiciowymi rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej".
- Nr 12 - 1984: A. Badzian -
"Syntezy wysokociśnieniowe kryształów o strukturze typu diamentu i ich struktura atomowa w świetle badań rentgenowskich"

W ramach wykonanych rozpraw nr 11 "Prace LHM" ukazały się następujące rozprawy:

Nr 4 - 1982: G. Szyszka, B. Jankowski -
 "Metody pomiaru parametrów dyfrakcyjnych oraz i warstw grubych" - część I

Nr 5 - 1982: W. - część II

Nr 6 - 1982: J. Tomasz -
 "Wpływ dodatku fosforu na niektóre własności fizyko-chemiczne i iustownicze stopu SnP"

Nr 7 - 1982: J. Kaszyński -
 "Metody korekcyjne ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej pierwiastków lekkich"

Nr 8 - 1982: K. Sikorski, A. Szumera -
 "Mikroanaliza rentgenowska cienkich warstw"

Nr 9 - 1982: J. Hozar, A. Szyszka -
 "Wzrost warstwowa na bazie ZnO - badania mikrostruktury i własności elektrycznych"

Nr 10 - 1982: J. Senkarski -
 "Wpływ entalpii na zjawiska powierzchniowe w procesie wytworzenia kopolimeru W-CuB"

Nr 11 - 1984: W. Witkowski -
 "Odczorowanie dyfrakcji w krystalach warstwowych epitaksjalnych metodami obrotowej rentgenowskiej tomografii dyfrakcyjnej"

Nr 12 - 1984: A. Bedzia -
 "Syntezy wysokoćmiennej krystalizacji o strukturze typu diament i ich struktura stopowa w badaniach rentgenowskich"

