

# Rentgenowska topografia dyfrakcyjna defektów sieci krystalicznej w monokryształach $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ i $\text{ScAlMgO}_4$ otrzymywanych w różnych warunkach technologicznych

Edyta Wierzbicka, Agnieszka Malinowska, Wojciech Wierzchowski, Jarosław Kisielewski, Marek Świrkwicz, Włodzimierz Szyski, Magdalena Romaniec, Krystyna Mazur

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa;  
e-mail: edyta.wierzbicka@itme.edu.pl

**Streszczenie:** Za pomocą konwencjonalnej rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej scharakteryzowana została realna struktura monokryształów spinelu magnezowego  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  i monokryształów  $\text{ScAlMgO}_4$  (SCAM). Badania uzupełniające prowadzono za pomocą dyfraktometrii wysokorozdzielczej, skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej oraz metod polaryskopowych. Topogramy  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  wskazują na jakość kryształów pozwalającą na przeprowadzenie szczegółowych badań realnej struktury metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej. W żadnej z badanych próbek nie zaobserwowano kontrastów pochodzących od pasm segregacyjnych. Topogramy badanych kryształów ujawniają obecność rdzenia w centralnej części próbek, często z wyraźnie zaznaczonymi obszarami ściankowymi odpowiadającymi wzrostowi na niskowskaźnikowych płaszczyznach krystalograficznych. W zewnętrznej części rdzenia zaobserwowano liczne kontrasty dyfrakcyjne związane najprawdopodobniej z defektami objętościowymi typu *solute trails* oraz wyraźne kontrasty związane z grupą dyslokacji. Za pomocą topografii dwukrystalicznej ujawniono naprężenia związane z rdzeniem oraz defektami objętościowymi *solute trails*. Ze względu na tendencję do rozwarstwiania się kryształu  $\text{ScAlMgO}_4$  badania przeprowadzono na wybranych próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału. Topogramy dwukrystaliczne ujawniły kontrast dyfrakcyjny odzwierciedlający poszczególne warstwy materiału. Szczegóły rozdzielania się warstw ujawniły obserwacje SEM.

**Słowa kluczowe:** topografia rentgenowska,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ScAlMgO}_4$ , defekty krystaliczne, metoda Czochralskiego

## X-ray diffraction topography of lattice defects in $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{ScAlMgO}_4$ crystals grown under different technological conditions

**Abstract:** Conventional X-ray diffraction topography was used for characterization of the real structure of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ScAlMgO}_4$  (SCAM) single crystals. Complementary investigations were performed by means of high resolution X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and polariscopic methods. The obtained topographs indicated a good crystallographic quality of the examined  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystals. In all investigated crystals no segregation fringes were observed. A distinct core region was revealed in all samples, often including three or more faceted regions. Some contrast connected with solute trails and groups of dislocations were observed in the region outside the core. The double-crystal topographs indicated the presence of distinct residual strains connected with the core and other defects. In view of the tendency for  $\text{ScAlMgO}_4$  to split into layers, the investigations were performed using the samples obtained by mechanical cleavage. The double-crystal topographs revealed diffraction contrast corresponding to consecutive "layers" of the material. The details of splitting were shown by SEM investigation, which also confirmed the homogeneity of the crystal.

**Key words:** X-ray diffraction topography,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ScAlMgO}_4$ , crystal lattice defects, Czochralski method

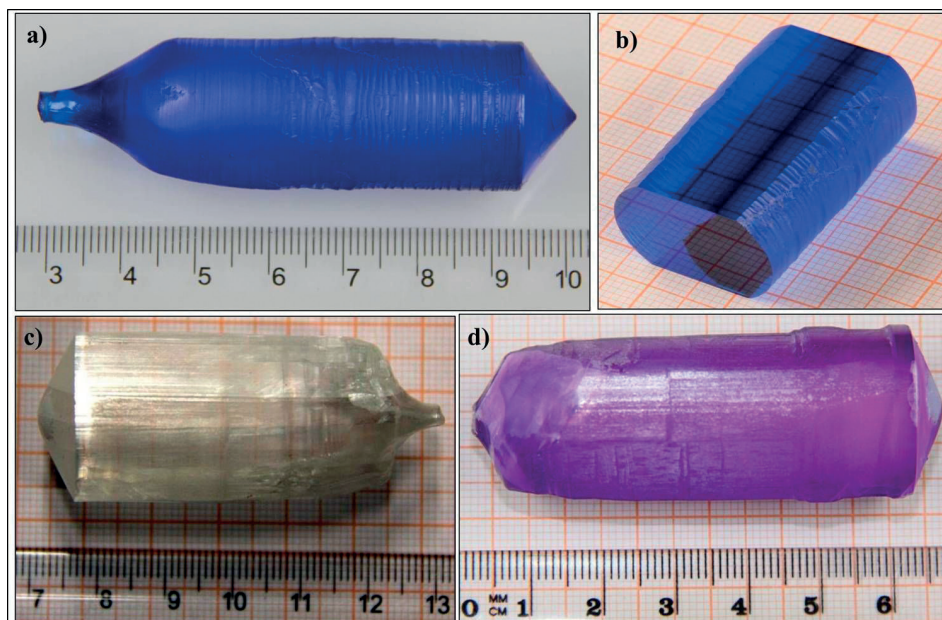
## 1. Wstęp

Praca poświęcona jest badaniom monokryształów dwóch materiałów. Jeden z nich to spinel magnezowo - glinowy  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  domieszkowany kobaltem o strukturze regularnej.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  może być wykorzystywany jako pasywny modulator dobroci (*Q* – *switch*) i w połączeniu ze szkłem fosforanowym domieszkowanym Er i Yb stanowić układ mikrolasera do urządzeń dalmierzyczych [1 - 2]. Drugi z badanych monokryształów  $\text{ScAlMgO}_4$  pomimo podobnego składu chemicznego, ma strukturę trygonalną należącą do grupy przestrzennej  $R\bar{3}mH$ . Wiele publikacji dotyczy zastosowania obydwu monokryształów jako materiałów podłożowych do nanoszenia warstw

epitaksjalnych tlenku cynku oraz azotku galu. Materiały te są stosowane również jako elementy urządzeń akustooptycznych i elektrooptycznych, laserów krystalicznych, ultradźwiękowych linii opóźniających, przetworników częstotliwości, rezonatorów oraz detektorów promieniowania jonizującego [3 – 10].

Dla wymienionych wyżej zastosowań  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  i  $\text{ScAlMgO}_4$  istotne znaczenie ma dobra doskonałość krystalograficzna – niska koncentracja dyslokacji i wytrąceń, jednorodność składu chemicznego oraz brak naprężeń i innych bardziej złożonych defektów.

Naturalne i wytwarzane sztucznie monokryształy spinelu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  były przedmiotem badań topograficznych w pracach [11 – 13]. Autorzy nie znaleźli publikacji opisujących zastosowania topografii dyfrakcyjnej



**Rys. 1.** Przykłady monokryształów  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}$  (a, b),  $\text{ScAlMgO}_4$  (c) oraz  $\text{ScAlMgO}_4:\text{Co}$  (d) otrzymanych metodą Czochralskiego w Zakładzie Technologii Materiałów Tlenkowych Z-18 w ITME.

**Fig. 1.** Examples of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}$  (a, b),  $\text{ScAlMgO}_4$  (c) and  $\text{ScAlMgO}_4:\text{Co}$  (d) single crystals grown by the Czochralski method at the Department of Oxide Single Crystals Technology at the Institute of Electronic Materials Technology.

do monokryształów  $\text{ScAlMgO}_4$ , ale na podstawie wielu wcześniejszych zastosowań metod topograficznych do badań monokryształów tlenkowych [14, 17 - 18] liczone na dużą efektywność tych metod.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej. Badania uzupełniające przeprowadzono za pomocą dyfraktometrii wysokorozdzielczej, skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej oraz metod polaryskopowych.

## 2. Opis przeprowadzonych badań

Monokryształy obydwu materiałów uzyskano metodą Czochralskiego. Zastosowano w nich układ cieplny z tygłem irydowym o średnicy wewnętrznej 50 mm i wysokości 50 mm, umieszczonym w krystalicznej zasypce  $\text{ZrO}_2$  firmy Zircar. W przypadku spinelu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (temperatura topnienia  $\sim 2140^\circ\text{C}$ ) stosowano czynny dogrzewacz irydowy umieszczony bezpośrednio na tyglu, a w przypadku  $\text{ScAlMgO}_4$  – irydowy dogrzewacz bierny umieszczony na zasypce cyrkonowej poza tygłem. Wokół dogrzewacza umieszczano zestaw trzech osłon z porowatej ceramiki  $\text{ZrO}_2$  firmy Zircoa, a na górze trzy płytki wykonane z tej samej ceramiki.

Wsad wyjściowy do krystalizacji przygotowywano jako mieszaninę o składzie stechiometrycznym z odpowiednich tlenków. Stosowano tlenki magnezu ( $\text{MgO}$ ), glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i skandu ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) o czystości 4,5 N oraz tlenek kobaltu ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) o czystości 4 N. Wszystkie tlenki pochodziły z firmy Auer - Remy. W przypadku

obydwu materiałów kobalt podstawiano za magnez. Podane koncentracje kobaltu dotyczą jego zawartości we wsadach wyjściowych.

Do wzrostu monokryształów stosowano urządzenie Oxypuller 20 - 04 firmy Cyberstar (Francja). Parametry wzrostu były następujące:

- dla  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ : szybkość wzrostu 1,5 – 2 mm/h; szybkość obrotowa 15 – 20 obr./min;
- dla  $\text{ScAlMgO}_4$ : szybkość wzrostu 1,2 – 2 mm/h; szybkość obrotowa 6 – 20 obr./min.

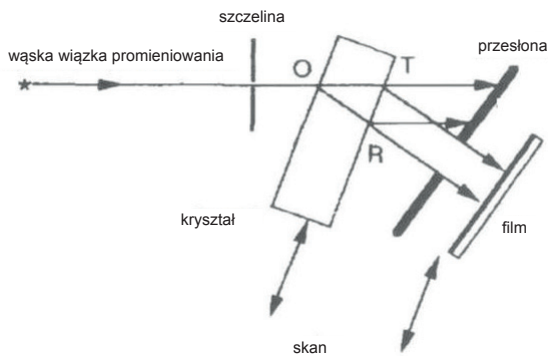
Atmosferę ochronną stanowił czysty azot.

Przykładowe fotografie otrzymanych monokryształów przedstawiono na Rys. 1.

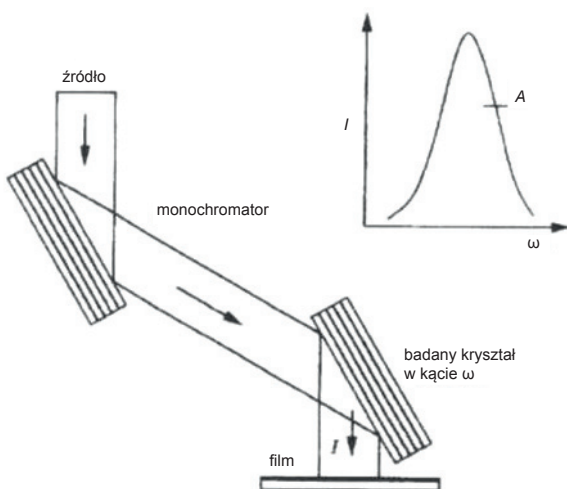
Przeznaczone do badań próbki zostały wycięte prostopadle do osi wzrostu  $\langle 111 \rangle$  i zawierały pełny przekrój poprzeczny kryształu. Płytki przygotowano do badań rentgenowskich przez obustronne mechaniczno-chemiczne polerowanie. Przebadano próbki z następujących monokryształów domieszkowanych kobaltem:

- $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ : 0,135% at. Co;
- $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ : 0,285% at. Co;
- $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ : 0,6% at. Co.

W monokryształach  $\text{ScAlMgO}_4$  występowało zjawisko rozdzielania się materiału wynikające z warstwowego charakteru jego struktury (analogicznie jak w przypadku miki i grafitu). Zjawisko to było bezpośrednią przyczyną trudności z przygotowaniem płasko-równoległych wypolerowanych płytek, które byłyby odpowiednie dla rentgenowskich badań topograficznych. Prezentowane badania przeprowadzono na próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału.



**Rys. 2.** Schemat rentgenowskiej topografii transmisyjnej Langa.  
**Fig. 2.** Schematic diagram of the X-ray Lang transmission topography technique.



**Rys. 3.** Schemat metody topografii dwukrystalicznej w geometrii odbiciowej.  
**Fig. 3.** Schematic diagram of the double-crystal method.

Badania realnej struktury monokryształów  $MgAl_2O_4$  i  $ScAlMgO_4$  przeprowadzono głównie metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej metodą Langa oraz metodą dwukrystaliczną. Metody te charakteryzują się wysoką czułością na zmianę nachylenia odbijających płaszczyzn sieciowych względem kierunku promieni padających i/lub zmianę odległości międzyplaszczynowych, dzięki czemu możliwe jest ujawnienie deformacji sieci towarzyszącej defektom.

W metodzie rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej Langa (Rys. 2) badaną próbkę ustawia się w położeniu spełniającym warunek dyfrakcji Bragga, a następnie rejestruje się wiązkę ugiętą na emulsji fotograficznej. W przypadku topografii transmisyjnej uzyskujemy informację z całej objętości kryształu, natomiast w topografii odbiciowej odwzorowana jest warstwa przypowierzchniowa. Obszary idealne dają jednolity obraz, natomiast w obszarach zdeformowanych następuje silne zaburzenie propagacji fal (nie są tam spełnione warunki dyfrakcji lub też natężenia wiązek ugiętych promieni X znacznie się różnią od natężeń wiązek ugiętych na obszarach o niezaburzonej budowie). Efektem tego jest ujawnienie

kontrastu między obszarami idealnymi a zdeformowanymi w rejestrowanym obrazie. Wyniki z topografii Langa zostały uzyskane przy użyciu konwencjonalnego źródła promieniowania rentgenowskiego  $MoK\alpha_1$  ( $\lambda = 0,0709$  nm). Na przedstawianych zdjęciach duże zaczernienie kliszy oznacza duże natężenie wiązki ugiętej i na odwrót.

W topografii dwukrystalicznej (Rys. 3) wykorzystuje się tzw. układy równoległe lub quasi-równoległe, w których płaszczyzny odbijające w monochromatorze i próbce mają zbliżone do siebie odległości międzyplaszczynowe. W ten sposób eliminuje się dyspersję widmową na obydwu kryształach i uzyskuje się bardzo wąskie krzywe odbicia, co zapewnia wysoką czułość metody, a odwzorowania ujawniają szczegóły pól naprężeń dyslokacji i słabe efekty segregacyjne [15 – 21].

Topogramy dwukrystaliczne spineli i innych monokryształów otrzymywano za pomocą spektrometru dwukrystalicznego wzorowanego na opisanym przez Bubákovą [22 – 23] i wykorzystującym precyzyjne teodolity WILD T3A. Zastosowano promieniowanie  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154$  nm) i układy z silnie asymetrycznym refleksem na monochromatorze oraz refleksem o możliwie niewielkiej asymetrii na badanym kryształcie [17 – 18]. Do badań zastosowano monochromator germanowy z refleksem 511 (z kątem Bragga  $\sim 45^\circ$  i kątem wejścia  $\sim 9^\circ$ ). Eliminacja składowej  $CuK\alpha_2$  była możliwa dzięki szczelinie kolimującej przed monochromatorem.

W badaniach kryształów o silnych wygięciach zastosowano technikę topogramów typu zebra (*zebra pattern*) [24] polegającą na naświetleniu na jednym filmie wielu ekspozycji przy zmienianych skokowo ustawieniach próbki.

Badania uzupełniono pomiarami na znajdującym się w wyposażeniu Zakładu Badań Mikrostrukturalnych ITME wysokorozdzielczym dyfraktometrze z konwencjonalną lampą rentgenowską (promieniowanie  $CuK\alpha_1$ ). W zastosowanym układzie wykorzystano pionowo położone ognisko liniowe, którego szerokość wynosiła 0,05 mm (jest to również szerokość wiązki padającej na kryształ), a wysokość była funkcją szczeliny ograniczającej i wynosiła minimum 3 mm. Badania wykonano za pomocą skanów  $\theta/2\theta$ , podczas których próbka i detektor zmieniają pozycję w sposób sprzężony.

Dodatkowe informacje dotyczące jakości powierzchni oraz jednorodności składu uzyskano za pomocą wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej na mikroskopie Carl Zeiss AURIGA CrossBeam® Workstation w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych ITME.

## 3. Wyniki

### 3.1 Monokryształy $MgAl_2O_4$ domieszkowane kobaltem

Wszystkie otrzymane topogramy wskazują na jakość kryształów  $MgAl_2O_4$  zapewniającą efektywność badań topograficznych. W żadnej z badanych próbek



nie zaobserwowano kontrastów pochodzących od pasm segregacyjnych.

Topogramy badanych kryształów ujawniają istnienie rdzenia w centralnej części próbek (Rys. 4 – 9). W  $MgAl_2O_4$  domieszkowanym 0,135% at. Co oraz 0,6% at. Co ujawniono rdzeń z wyraźnie zaznaczonymi w swojej centralnej części obszarami ściankowymi, które odpowiadają spowolnionemu wzrostowi na płaszczyznach z niskimi wskaźnikami Millera. W zewnętrznej części rdzenia zaobserwowano liczne kontrasty dyfrakcyjne związane najprawdopodobniej z defektami objętościowymi, takimi jak wydzielenia, mikrowtrącenia lub *solute trails* – obszary rurkowate, w których następuje opóźnienie krystalizacji, tworzące się najczęściej za wtrąceniem pochodzącym z zanieczyszczeń materiału wsadowego (Rys. 4, 7 – 9). Rdzeń monokryształu  $MgAl_2O_4$ :0,285% at. Co (Rys. 5 – 6) wykazuje słabiej rozwinięte ścianki i w zasadzie brak charakterystycznych kontrastów związanych z defektami objętościowymi. Topogramy tego obszaru ujawniają wyraźne kontrasty związane z grupami dyslokacji. Ślady obszarów ściankowanych w rdzeniu tego kryształu i związane z nimi naprężenia sieci bardzo dobrze ujawniają rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne (Rys. 6).

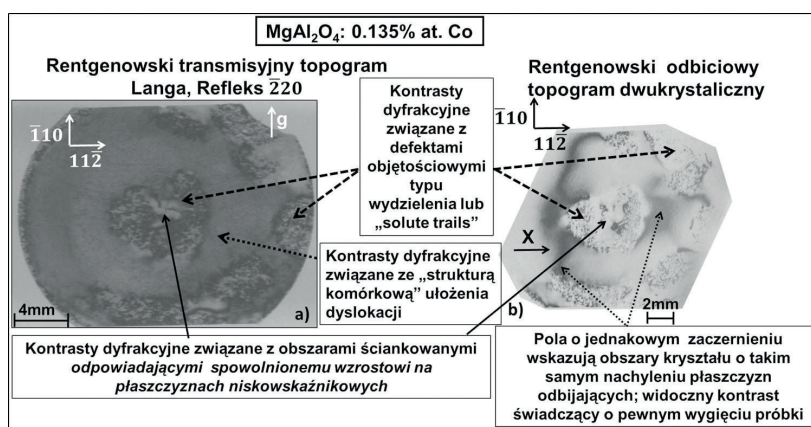
Topogramy transmisyjne Langa wszystkich próbek (Rys. 4 – 5, 7, 9, a szczególnie Rys. 5) w obszarze poza rdzeniem ujawniają kontrasty dyfrakcyjne związane z tzw. „strukturą komórkową” ułożenia dyslokacji, podobną do obserwowanej w kryształach GaAs o niskim poziomie domieszkowania [25 – 28]. W pracy [25] wykazano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, że istotnym elementem budowy ścian komórek są oprócz dyslokacji wytrącenia. Również w przypadku badanych przez autorów próbek monokryształów  $MgAl_2O_4$  na liniach dyslokacyjnych tworzących poszczególne „komórki” można zaobserwować punktowe kontrasty związane najprawdopodobniej z wytrąceniami. Oprócz „struktury komórkowej” ułożenia dyslokacji w obszarach poza

rdzeniem zaobserwowano jedynie blisko brzegu próbki wyciętej z monokryształu  $MgAl_2O_4$ : 0.135% at. Co grupy kontrastów związanych najprawdopodobniej z defektami objętościowymi typu wydzielenia, mikrowtrącenia lub defekty *solute trails* (Rys. 4). Również blisko brzegu próbki wyciętej z monokryształu  $MgAl_2O_4$ :0.285% at. Co (Rys. 5) ujawniono pojedyncze bloki krystaliczne z widocznymi dodatkowymi kontrastami związanymi najprawdopodobniej z pasmami poślizgu.

Deformację i naprężenia sieci w obszarze zaobserwowanych defektów bardzo dobrze ujawniają obrazy uzyskane za pomocą metody topografii dwukrystalicznej – czulej na względne zmiany parametru sieciowego i lokalne zmiany orientacji płaszczyzn odbijających (Rys. 4b, 6, 8 - 9). Topografia dwukrystaliczna bardzo wyraźnie ujawnia wygięcia próbek. Na topogramach uwidacznia się to poprzez występowanie białych kontrastów odpowiadającym obszarom wychodzącym z zakresu odbicia i zawężeniom obszaru odbijającego (Rys. 4b, 6, 8 – 9). Pola o jednakowym zacierzeniu wskazują na obszary kryształu o takiej samej wartości efektywnej dezorientacji, a więc takim samym lokalnym kącie Bragga.

W aktualnym przypadku układów quasi równoległych możliwy jest pewien udział kontrastu bezpośredniego powstającego wskutek dyspersji widmowej. Będzie on jednak prawdopodobnie niewielki, gdyż odstępstwo od równoległości jest niewielkie (na poziomie ~ 5%), a kontrast bezpośredni podobnych kryształów w promieniowaniu miedziowym jest słaby i dotyczy obszarów o bardzo dużej deformacji, jak np. granice wytrąceń i obszarów ściankowanych.

Przy badaniach kryształów o silnych wygięciach, co dotyczyło szczególnie próbek cieńszych niż 500  $\mu m$ , stosowano technikę topogramów typu zebra [24]. Seria ekspozycji naświetlona na jednym filmie dla kilku skokowo zmienianych ustawień kątowych kryształu daje możliwość uzyskania obrazu od większego obszaru niż na pojedynczym topogramie dwukrystalicznym. Technika



**Rys. 4.** Rentgenowskie topogramy próbki wyciętej z monokryształu  $MgAl_2O_4$ :0,135% at. Co: (a) transmisyjny topogram Langa, promieniowanie  $MoK\alpha_1$  ( $\lambda = 0,0709$  nm), refleks  $\bar{2}20$ ; (b) odbiciowy topogram dwukrystaliczny, promieniowanie  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154$  nm), refleks 335.

**Fig. 4.** X-ray topographs of the sample cut out from a  $MgAl_2O_4$ :0.135 at.% Co single crystal: (a) Lang transmission topograph,  $MoK\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.0709$  nm),  $\bar{2}20$  reflection; (b) double-crystal reflection topograph,  $CuK\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm), 335 reflection.

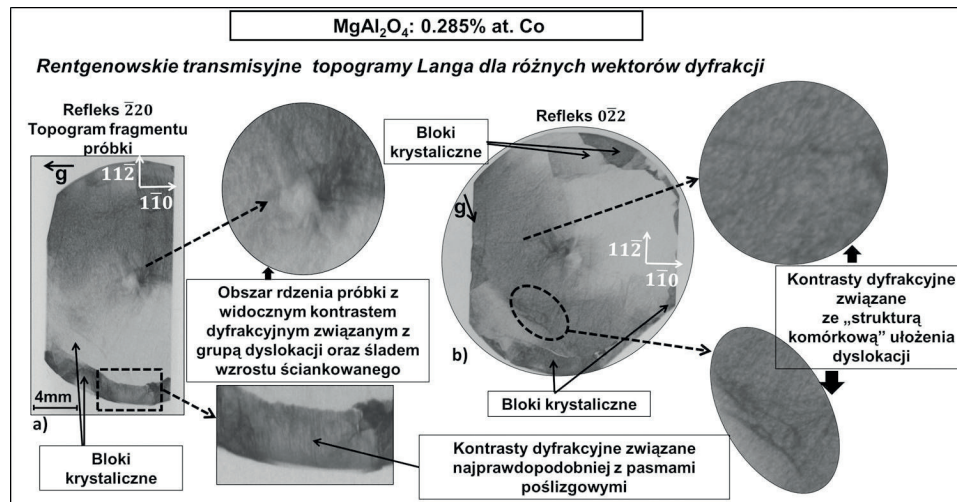


ta jest korzystna dla próbek z pewnym wygięciem lub/i z dużą ilością płaskich defektów oraz związanych z nimi odkształceniami sieci.

Dla wybranych próbek  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  wykonano badania na wysokorozdzielczym dyfraktometrze rentgenowskim. Wykonano krzywe dyfrakcyjne (skan  $\theta/2\theta$ ) dla obszaru poza rdzeniem (Rys. 10) oraz dla obszaru rdzenia (Rys. 11). W pierwszym przypadku (Rys. 10) otrzymano pojedyncze maksimum o szerokości połówkowej FWHM (*full width at half maximum*) równej 82 sekundy kątowe. Poszerzenie krzywej dyfrakcyjnej wynika najprawdopodobniej z obecności „struktury komórkowej” ułożenia

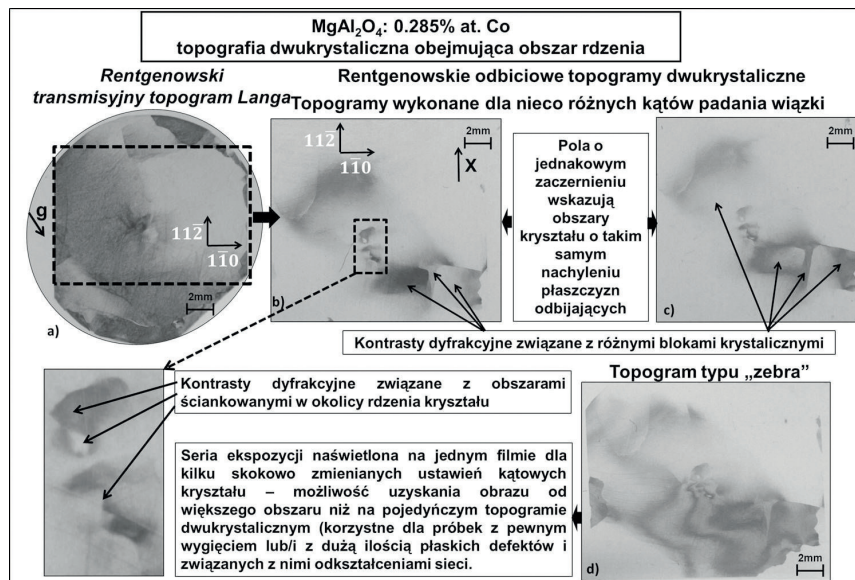
dyslokacji, która została ujawniona na topogramach. W obszarze rdzenia (Rys. 11), oprócz poszerzenia krzywej dyfrakcyjnej, zaobserwowano jej asymetrię oraz dodatkowe maksima. Wynik ten jest prawdopodobnie związany z obszarami ściankowanymi oraz defektami objętościowymi, które ujawniono na topogramach.

Wykonano również zdjęcia fotograficzne przy skrzyżowanych polaryzatorach, jednakże, podobnie jak w pracy [28], otrzymane obrazy w zasadzie nie ujawniły naprężeń związanych z defektami ujawnionymi na topogramach (Rys. 12).



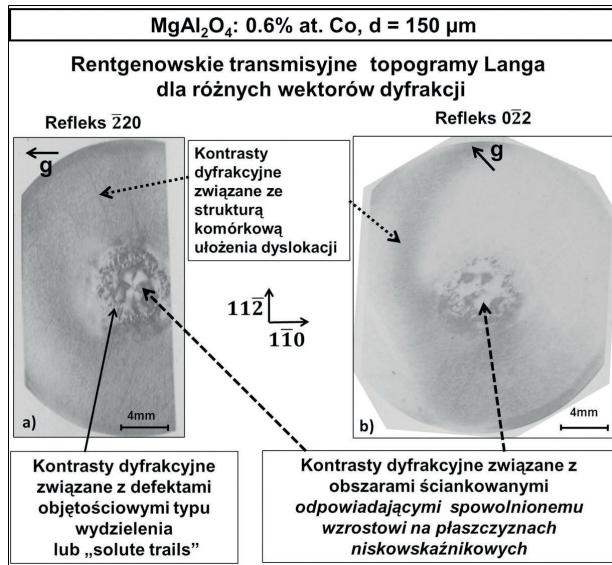
**Rys. 5.** Rentgenowskie transmisyjne topogramy Langa próbki  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.285\%$  at. Co, promieniowanie  $\text{MoK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0,0709$  nm): (a) refleks  $220$ , (b) refleks  $022$ .

**Fig. 5.** X-ray Lang transmission topographs of the sample cut out from a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.285$  at.% Co single crystal,  $\text{MoK}\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.0709$  nm): (a)  $220$  reflection, (b)  $022$  reflection.



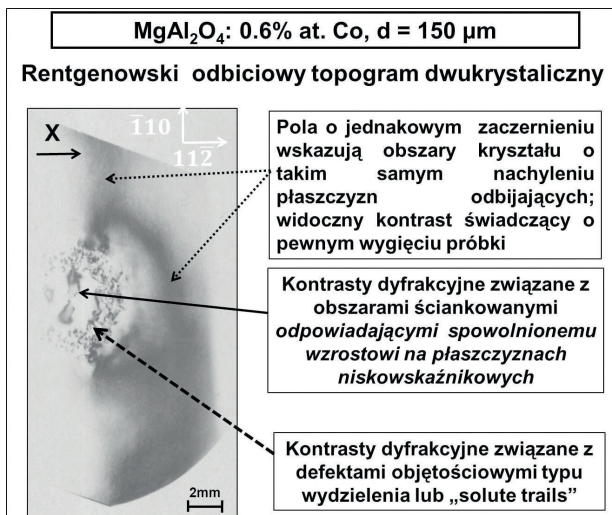
**Rys. 6.** Rentgenowskie topogramy próbki wyciętej z monokrystalu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.285\%$  at. Co: (a) transmisyjny topogram Langa, promieniowanie  $\text{MoK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0,0709$  nm), refleks  $022$ ; (b) – (c) odbiciowe topogramy dwukrystaliczne wykonane dla różnych kątów padania wiązki, promieniowanie  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154$  nm), refleks 335 (d) odbiciowy topogram dwukrystaliczny typu „zebra”.

**Fig. 6.** X-ray topographs of the sample cut out from a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:0.285$  at.% Co single crystal: (a) Lang transmission topograph,  $\text{MoK}\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.0709$  nm),  $022$  reflection; (b) – (c) double-crystal reflection topograph taken with slightly different angles of an incident beam,  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm), 335 reflection; (d) “zebra pattern” topograph.



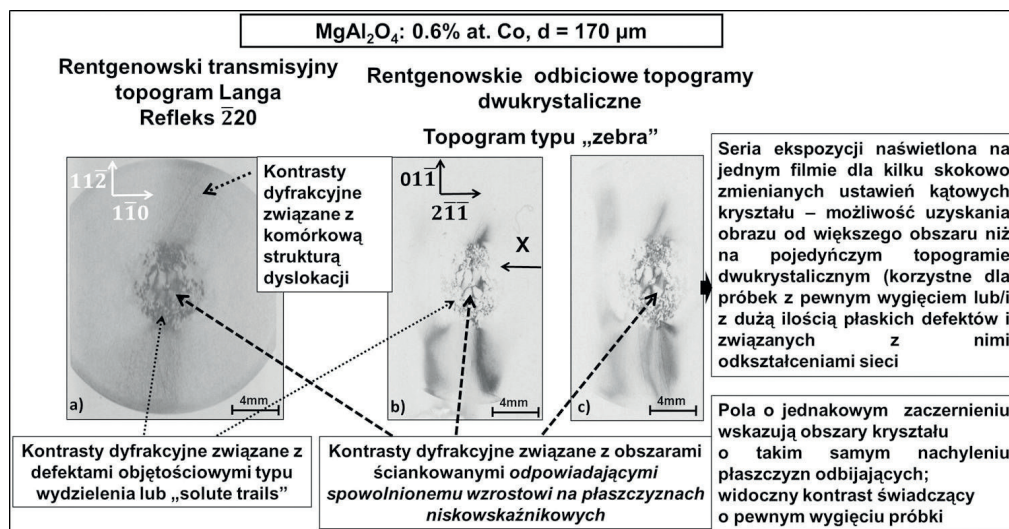
**Rys. 7.** Rentgenowskie transmisyjne topogramy Langa próbki wyciętej z monokryształu  $MgAl_2O_4$ :0,6% at. Co, promieniowanie  $MoK\alpha_1$  ( $\lambda = 0,0709$  nm).

**Fig. 7.** X-ray Lang transmission topographs of the sample cut out from a  $MgAl_2O_4$ :0.6 at. % Co single crystal,  $MoK\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.0709$  nm).



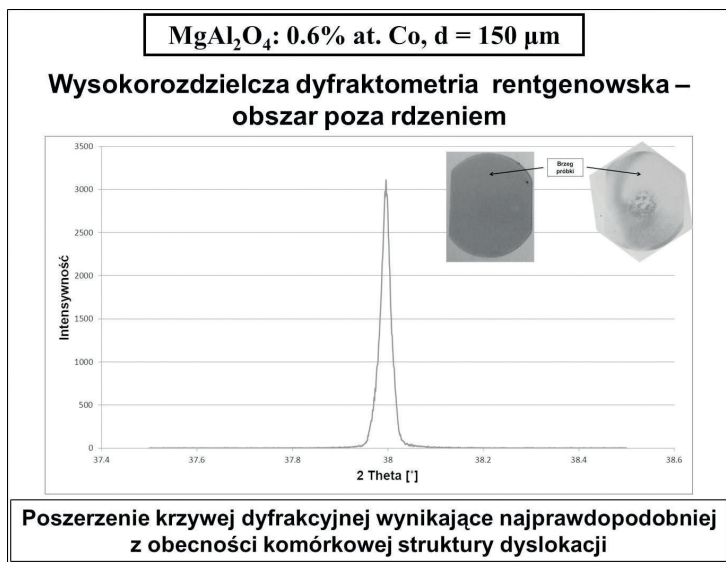
**Rys. 8.** Rentgenowski odbiciowy topogram dwukrystaliczny próbki wyciętej z monokryształu  $MgAl_2O_4$ :0,6% at. Co, promieniowanie  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154$  nm), reflex 335.

**Fig. 8.** X-ray reflection double-crystal topograph of the sample cut out from a  $MgAl_2O_4$ :0.6 at. % Co single crystal,  $CuK\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm), 335 reflection.



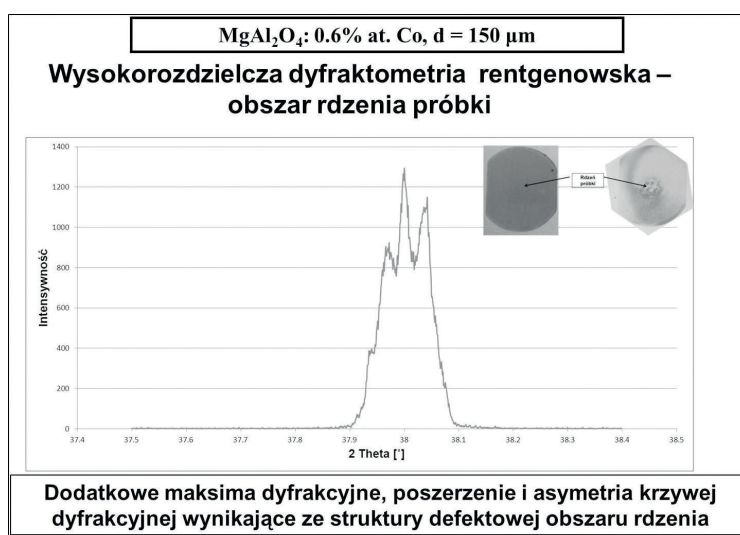
**Rys. 9.** Rentgenowskie topogramy próbki wyciętej z monokryształu  $MgAl_2O_4$ :0,6% at. Co: (a) transmisyjny topogram Langa, promieniowanie  $MoK\alpha_1$  ( $\lambda = 0,0709$  nm); (b) odbiciowy topogram dwukrystaliczny, promieniowanie  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154$  nm), reflex 533; (c) topogram typu „zebra”.

**Fig. 9.** X-ray topographs of the sample cut out from a  $MgAl_2O_4$ :0.6 at. % Co single crystal: (a) Lang transmission topograph,  $MoK\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.0709$  nm); (b) double-crystal reflection topograph,  $CuK\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm), 533 reflection; (c) “zebra pattern” topograph.



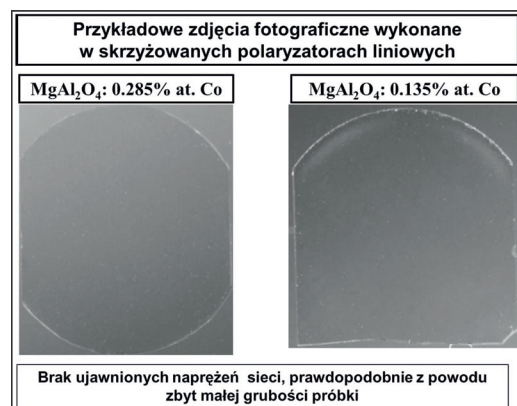
**Rys. 10.** Krzywa dyfrakcyjna otrzymana metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej wykonana w skanie  $\theta/2\theta$  dla obszaru poza rdzeniem próbki wyciętej z monokryształu MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0,6% at. Co, promieniowanie CuK $\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154$  nm), refleks 222, FWHM = 82".

**Fig. 10.** Diffractometric curve in a  $\theta/2\theta$  scan for the area outside the core of the sample cut out from a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.6 at. % Co single crystal, CuK $\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm), 222 reflection, FWHM = 82".



**Rys. 11.** Krzywa dyfrakcyjna otrzymana metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej wykonana w skanie  $\theta/2\theta$  dla obszaru rdzenia próbki wyciętej z monokryształu MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0,6% at. Co, promieniowanie CuK $\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154$  nm), refleks 222.

**Fig. 11.** Diffractometric curve in a  $\theta/2\theta$  scan for the core region of the sample cut out from a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.6 at. % Co single crystal; CuK $\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm), 222 reflection.



**Rys. 12.** Obrazy polaryskopowe próbek wyciętych z monokryształów MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Co wykonane w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych.

**Fig. 12.** Polariscopic micrographs of the samples cut out from MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Co single crystals; taken in crossed polarizers.

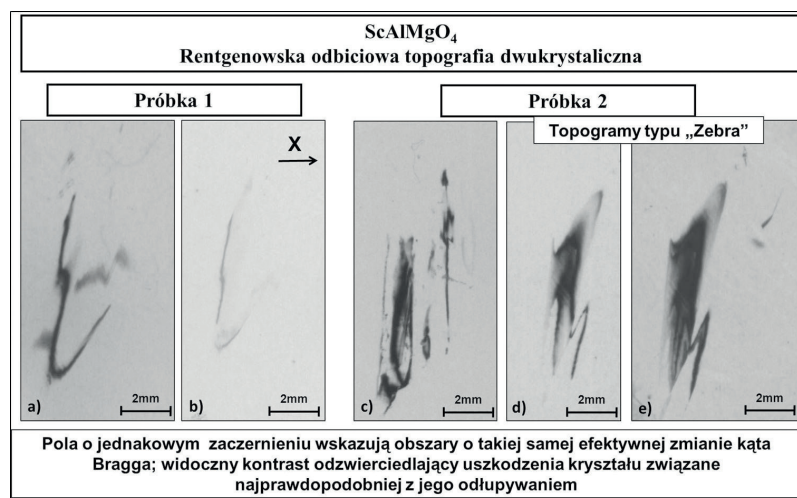


### 3.2 Monokryształy $\text{ScAlMgO}_4$

Badania monokryształów  $\text{ScAlMgO}_4$  przeprowadzono na wybranych próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału. Otrzymane próbki były ponadto znacznej grubości ( $\sim 1$  mm) co uniemożliwiało ustawienie refleksów transmisyjnych dla wykonania rentgenowskiej topografii transmisyjnej Langa.

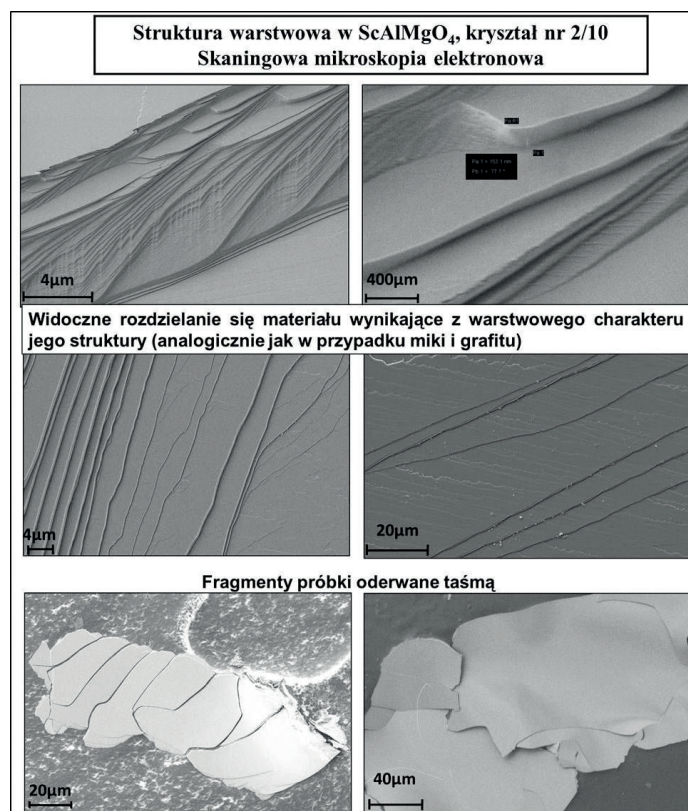
Topogramy dwukrystaliczne próbek  $\text{ScAlMgO}_4$  (Rys. 13) ujawniają kontrast dyfrakcyjny odzwierciedlający uszkodzenia kryształu związane najprawdopodobniej z jego odłupywaniem. Pola o jednakowym zaczerwienieniu wskazują obszary kryształu o takiej samej efektywnej zmianie kąta Bragga.

Dla wybranych próbek  $\text{ScAlMgO}_4$  wykonano badania na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) przedstawione na Rys. 14. Na obrazach SEM widoczne jest rozdzielanie się materiału wynikające z warstwowego charakteru jego struktury. W celu wykrycia ewentualnych niejednorodności składu przeprowadzono badania za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej EDX. Mikroanaliza rentgenowska nie ujawniła żadnych innych pierwiastków oprócz tych wchodzących w skład  $\text{ScAlMgO}_4$  (Rys. 15). Mapy rozkładu poszczególnych pierwiastków wykonane w różnych obszarach próbki nie wykazały żadnych zmian składu chemicznego w badanych kryształach (wybrane wyniki przedstawiono na Rys. 16).



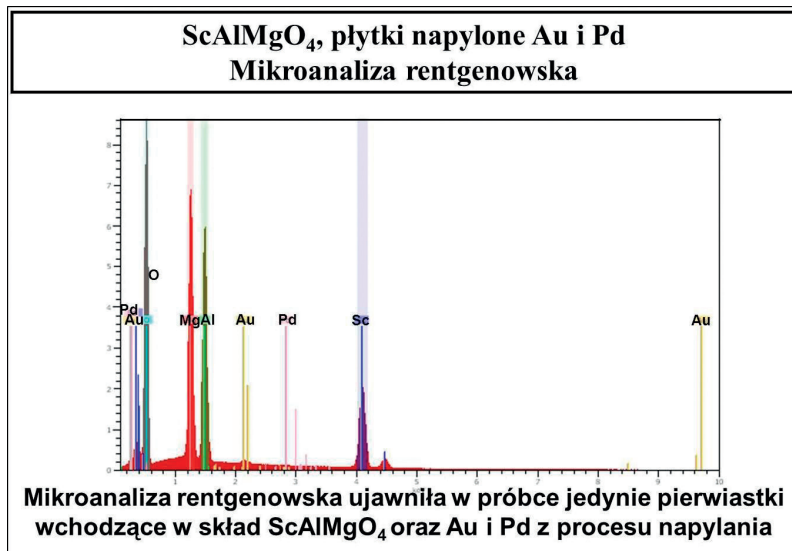
Rys. 13. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbki  $\text{ScAlMgO}_4$ , promieniowanie  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154$  nm).

Fig. 13. X-ray reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a  $\text{ScAlMgO}_4$  single crystal,  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm).

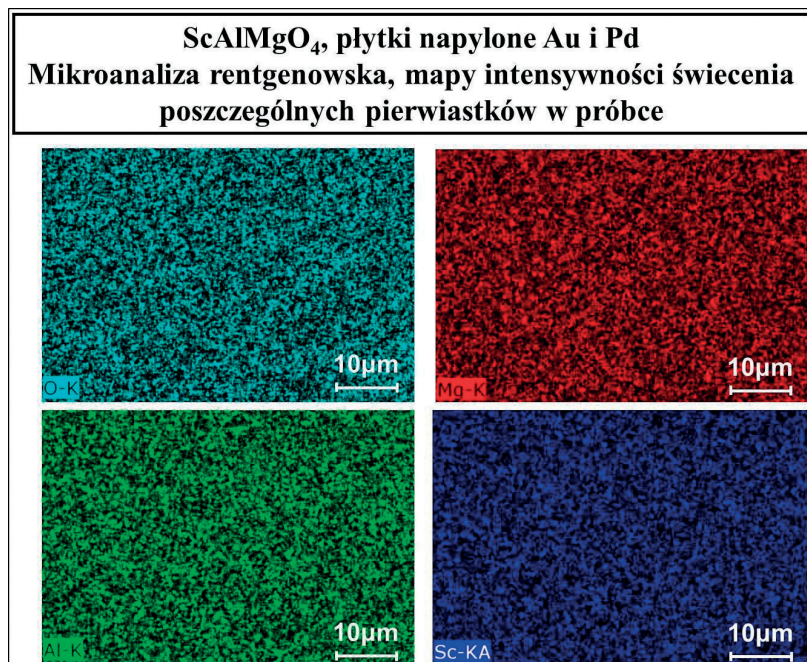


Rys. 14. Skaningowa mikroskopia elektronowa próbek wyciętych z kryształu  $\text{ScAlMgO}_4$ .

Fig. 14. Scanning electron microscopy measurements of the samples cut out from a  $\text{ScAlMgO}_4$  crystal.



**Rys. 15.** Mikroanaliza rentgenowska próbki wyciętej z kryształu ScAlMgO<sub>4</sub>.  
**Fig. 15.** X-ray microanalysis of the sample cut out from a ScAlMgO<sub>4</sub> crystal.



**Rys. 16.** Mikroanaliza rentgenowska: mapy intensywności świecenia poszczególnych pierwiastków w wybranym obszarze próbki wyciętej z kryształu ScAlMgO<sub>4</sub>.  
**Fig. 16.** X-ray microanalysis: maps of the fluorescence intensity of particular elements in the selected area of the sample cut out from a ScAlMgO<sub>4</sub> crystal.

#### 4. Podsumowanie

W pracy przeprowadzono badania realnej struktury monokryształów MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i ScAlMgO<sub>4</sub> otrzymywanych metodą Czochralskiego. Jakość kryształów MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pozwoliła na uzyskanie poprawnych topogramów rentgenowskich.

W żadnej z badanych próbek MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nie zaobserwowano kontrastów pochodzących od pasm segregacyjnych. Wprowadzona domieszka nie powoduje

istotnych zmian parametru sieciowego i nie jest źródłem lokalnych naprężeń. Może to wynikać z łatwości wbudowywania się atomów kobaltu w odpowiednie pozycje w sieci krystalicznej.

Dotychczasowe wyniki nie pozwalają jednoznacznie powiązać struktury defektowej z poziomem domieszkania MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kobaltom, jednakże struktura defektowa kryształów MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0,135% at. Co i MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0,6% at. Co wykazuje pewne różnice w stosunku do struktury defektowej MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0,285% at. Co. Topogramy próbek



z dwóch pierwszych kryształów ujawniają istnienie rdzenia w centralnej części próbek z wyraźnie zaznaczonymi obszarami ściankowymi, które odpowiadają spowolnionemu wzrostowi na płaszczyznach z niskimi wskaźnikami Millera. Układ obszarów ściankowanych jest zdeterminowany przez kształt powierzchni krystalizacji, mocno zależnej od obrotów kryształu w trakcie wyciągania. W zewnętrznej części rdzenia zaobserwowano liczne kontrasty dyfrakcyjne związane najprawdopodobniej z defektami objętościowymi - mikrowtrąceniami oraz „solute trails”.

Topogramy centralnej części monokryształu  $MgAl_2O_4$ : 0,285% at. Co wykazują słabiej rozwinięte obszary ściankowane oraz brak charakterystycznych kontrastów wskazujących na obecność defektów objętościowych. Zaobserwowano natomiast wystąpienie dużych bloków krystalicznych i wyraźne kontrasty związane z grupami dyslokacji. Powodem powstawania struktury blokowej są zbyt duże naprężenia termiczne powstające podczas nierównomiernego studzenia kryształu, już w trakcie narastania jego końcowych partii. Zaburzenia takie mogą powstać w wyniku różnych zmian parametrów wyciągania, czy też przypadkowych zaburzeń geometrycznych, jak np. wzrost boczny. Przy krytycznym ustawieniu parametrów wzrostu może to być nawet wynikiem różnego kształtu powierzchni wzrostu i związanym z tym układem obszarów ściankowanych, który ma wpływ na sumaryczną wielkość naprężeń. Podanie szczegółowej przyczyny byłoby łatwiejsze po przebadaniu większej liczby próbek wyciętych z różnych miejsc kryształu, reprezentujących kolejne etapy krystalizacji.

Na obrazach wszystkich badanych próbek ujawniono w obszarze poza rdzeniem charakterystyczne kontrasty dyfrakcyjne odpowiadające tzw. „strukturze komórkowej” ułożenia dyslokacji. Na liniach dyslokacyjnych tworzących poszczególne „komórki” zaobserwowano punktowe kontrasty związane najprawdopodobniej z wytrąceniami.

Ze względu na tendencję do rozwarstwiania się kryształu  $ScAlMgO_4$  badania przeprowadzono na wybranych próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału, co wiązało się z wprowadzeniem dodatkowych defektów i uniemożliwiło pełne wykorzystanie dostępnych metod. Topogramy dwukrystaliczne ujawniły kontrast dyfrakcyjny odzwierciedlający uszkodzenia próbki przy jej przygotowaniu przez odłupanie sąsiednich części wzdłuż rozwarstwiających się płaszczyzn.

Szczegóły rozdzielania się warstw ujawniły obserwacje SEM. Warstwowy charakter kryształu i łupliwość wzdłuż płaszczyzn typu (001) jest najprawdopodobniej związana ze specyficzną budową komórki elementarnej  $ScAlMgO_4$ , a w szczególności ze stosunkowo dużym parametrem sieciowym wzdłuż osi c.

## 5. Podziękowania

Badania zostały wykonane w ramach tematu statutowego realizowanego w 2014 roku w ITME. Kryształy zostały otrzymane w ramach projektu, pt.: *Opracowanie warunków wytwarzania spinelu magnezowego  $MgAl_2O_4$ , skandowo-magnezowego  $ScMgAlO_4$ , oraz szkła Er, Yb, do zastosowania w mikrolaserach dalmierznych (PBS1/B5/16/2012) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.*

## 6. Literatura

- [1] Hamlin S. J., Alan D. Hays, C. Ward Trussell, Vernon King: Eyesafe erbium glass microlaser, *Proc. SPIE* 5332, Solid State Lasers XIII: Technology and Devices, 97 (July 8, 2004)
- [2] Micro-Laser Range Finder Development: Using the Monolithic Approach. Raport US ARMY CECOM RDEC NVESD Fort Belvoir, VA 00021999
- [3] Tamura K., Ohtomo A., Saikusa K., Osaka Y., Maki-no T., Segawa Y., Sumiya M., Fuke S., Koinuma S., Kawasaki M.: Epitaxial growth of ZnO film on lattice matched  $ScAlMgO_4$  substrates, *J. Cryst. Growth*, 2000, 214/215, 59 – 42
- [4] Schmidt-Mende L., McManus-Driscoll J.: ZnO-nanostructures, defects, and devices, *Materials Today*, 2007, 10, 40 – 48
- [5] Wessler B., Steinecker A., Mader W.: Epitaxial growth of ZnO thin films on  $ScAlMgO_4$  (0001) by chemical solution deposition, *J. Cryst. Growth*, 2002, 242, 283 – 292
- [6] Katase T., Nomura K., Ohta H., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H.: Fabrication of  $ScAlMgO_4$  epitaxial thin films using  $ScGaO_3(ZnO)_m$  buffer layers and its application to lattice-matched buffer layer for ZnO epitaxial growth, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 5842 – 5846
- [7] Koyama T., Fouda A. N., Shibata N., Chichibu S. F.: Effects of the high - temperature - annealed self - buffer layer on the improved properties of ZnO epilayers grown by helicon - wave - excited - plasma sputtering epitaxy on a-plane sapphire substrates, *J. Appl. Phys.*, 2007, 102, 073505
- [8] Katase T., Nomura K., Ohta H., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H.: Large domain growth of GaN epitaxial films on lattice-matched buffer layer  $ScAlMgO_4$ , *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, 2009, 161, 66 – 70
- [9] Tang H., Xua J., Dong Y., Lin H., Wu F.: Study on growth and characterization of  $ScAlMgO_4$  substrate crystal, *J. Alloys and Comp.*, 2009, 471, L43 – L46
- [10] Obata T., Takahashi R., Ohkubo I., Oshima M., Na-



- kajima K. et al.: Epitaxial  $\text{ScAlMgO}_4$  (0001) films grown on sapphire substrates by fluxmediated epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 191910
- [11] Fregola R. A., Scandale E., De Lorenzo G.: XRDT study of spinel magnesium aluminate natural crystals growth dislocations, *Mater. Chem. Phys.*, 2000, 66, 149 – 154
- [12] McFarlane S. H., Wang C. C.: Lang topographic studies of III-V heteroepitaxial films grown on sapphire and spinel, *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 1724
- [13] Klapper H., Hahn Th.: The application of eigen symmetries of face forms to X-ray diffraction intensities of crystals twinned by ‘reticular merohedry’, *Acta Crystallogr. A*, 2012, A68, 82 – 109
- [14] Wierzchowski W., Wieteska K., Malinowska A., Wierzbicka E., Lefeld-Sosnowska M., Świrkowicz M., Łukasiewicz T., Pajęczkowska A., Paulmann C.: Synchrotron diffraction topography in studying of the defect structure in crystals grown by the Czochralski method, *Acta Phys. Pol. A*, 2013, 124, 350 – 359
- [15] Bonse U., Kappler E.: Röntgenographisches Abbildung des Verzerrungsfeldes einzelner Versetzungen in Germanium - Einkristallen, *Z. Naturforsch.*, 1958, 13A, 348 - 349
- [16] Bonse U.: Zur röntgenographischen Bestimmung des Types einzelner Versetzungen in Germanium - Einkristallen, *Z. Physik*, 1958, 153, 278 – 296
- [17] Bond W. L., Andrus J.: Structural imperfections in quartz crystals, *Am. Mineralogist*, 1952, 37, 622 – 632
- [18] Renninger M.: Doppeldiffraktometrische Transmissions-Topographie, *Z. Naturforsch.* (a) 1964, 19, 783 – 787
- [19] Bedyńska T.: Contrast of dislocation image in the Bragg case, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1973, 18, 147
- [20] Gronkowski J.: X-Ray diffraction contrast of the dislocation image in the Bragg case, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1980, 57, 105
- [21] Wierzchowski W., Mazur K., Wieteska K.: Numerical simulation of Bragg - case topographic images of dislocations and precipitates in GaAs epitaxial layers, *J. Phys. D.* 1995, 28, A33
- [22] Bubakova R.: Exact adjustment of monocrystals on many-crystal X-ray equipment, *Czech. J. Phys. B*, 1958, 12, 695 – 702
- [23] Szmíd Z., Ler B., Deluga A., Bubakova R., Draho-koupil J., Fingerland A., *Electron Technology*, 1973, 6, 31 – 37
- [24] Renninger M.: Beiträge zur doppeldiffraktometrische Kristall-Topographie mit Röntgenstrahlen, *Z. Angew. Phys.*, 1965, 19, 20 – 33
- [25] Chabli A., Molva E., George A., Bertin F., Bunod B., Bletry J.: Photoluminescence studies near residual dislocations in In-alloyed GaAs. E-Î/IRS, Strasbourg, June 1986, 27
- [26] Ponce F. A., Wang F. C., Hiskes R.: Structure of defects in semi-insulating LEC GaAs crystals. Semi - Insulating III-V materials, Kah-nee-ta OR-USA 24 – 26 April 1984, Shiva publishing 1984, 68
- [27] Kitano T., Ishikawa T., Matsui J.: Contrast formation around the cell walls in equi-lattice-spacing mapping X-ray topographs for an undoped GaAs crystal, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1989, 115, 383
- [28] Adamkiewicz G., Bajor A., Wierzchowski W.: Photoelastic and X-ray topographic studies of residual stress and lattice deformation in GaAs single crystals, *Cryst. Res. Techn.* 1988, 23, 901 – 909