### ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ им. А.В. ШУБНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

## Волошин Алексей Эдуардович

УДК 538.9

## Количественная рентгеновская топография и её применение для анализа слабых неоднородностей состава кристаллов

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Москва 2013 г.

## оглавление

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ ПЛОСКОВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ	
ТОПОГРАФИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СЛАБЫХ	
НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ	21
1.1 Вводные замечания об особенностях рентгенотопографического	
исследования слабодеформированных кристаллов	21
1.2 Развитие плосковолновой рентгеновской топографии для	
исследования микродефектов	29
1.2.1 Контраст изображений микродефектов в плосковолновой	
рентгеновской топографии (анализ литературных данных)	29
1.2.1.1 Изображения микродефектов в геометрии Лауэ	31
1.2.1.2 Изображения микродефектов в геометрии Брэгга	33
1.2.2 Применение асимметричных съемок в плосковолновой	
рентгеновской топографии для исследования микродефектов	37
1.2.2.1 Методика эксперимента и объекты исследования	37
1.2.2.2 Влияние асимметрии съемки на чувствительность	
метода	39
1.2.2.3 Плосковолновые изображения микродефектов в	
асимметричной геометрии Лауэ	41
1.2.2.4 Моделирование плосковолновых	
рентгенотопографических изображений микродефектов в	
асимметричной геометрии Лауэ	44
1.2.2.5 Анализ результатов исследования микродефектов	48
1.2.3 Заключение к разделу 1.2	49
1.3 Количественный анализ зонарной неоднородности методами	
рентгеновской топографии	50
1.3.1 Проблема исследования деформированного состояния	
пластины с одномерно-неоднородным распределением состава	
(анализ литературных данных)	50
1.3.2 Решение обратной задачи теории упругости для случая	
одномерного распределения примеси	56
1.3.2.1 Постановка одномерной обратной задачи теории	
упругости	56
1.3.2.2 Приближенное решение обратной задачи и его анализ	62

1.3.2.3 Сравнение вычислительных алгоритмов и анализ	
погрешностей	66
1.3.3 Выбор условий дифракционного топографического	
эксперимента для характеризации примесных неоднородностей в	
кристаллах	70
1.3.3.1 Выбор отражений для проведения	
рентгенотопографического эксперимента	70
1.3.3.2 Модельный эксперимент по восстановлению заданного	
распределения $\varepsilon^0_{xx}$	72
1.3.3.3 Особенности формирования экстинкционного	
контраста в геометрии Брэгга и его влияние на точность	
определения $\varepsilon_{xx}^0$	77
1.3.4 Экспериментальная оценка распределения кислорода в	
кремнии	88
1.3.5 Заключение к разделу 1.3	93
1.4 Аппаратурное обеспечение плосковолновой рентгеновской	
топографии	95
1.5 Выводы к Главе 1	100
ГЛАВА 2 ВОССТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА КРИСТАЛЛА ИЗ РАСПЛАВА ПО ДАННЫМ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ В НЕМ ПРИМЕСИ НА ПРИМЕРЕ Gasbite выращенного в условиях	
МИКРОГРАВИТАЦИИ	103
21 Схема космического эксперимента по выращиванию кристациа	
GaSb:Те и структурное совершенство образца	104
2.1.1 Особенности роста кристаллов из расплава в условиях	
микрогравитации (по литературным данным)	104
2.1.2 Методика эксперимента по выращиванию GaSb: Те в ходе	100
космического полета	108
2.1.3 Методика рентгентопографических исследований	110
2.1.4 Характеризация образца GaSb:Те методом однокристальной рентгеновской топографии	112
215 Характеризация образца GaSh:Те метолом прухиристальной	
плосковолновой рентгеновской топографии	117
2.1.6 Заключение к разделу 2.1	121

2.2 Развитие одномерных аналитических моделей захвата примеси при	
росте кристалла в присутствии конвекции	122
2.2.1 Свойства антимонида галлия и оценка кинетических	
параметров кристаллизации GaSb:Te	122
2.2.2 Исследование стационарного режима захвата примеси	
растущим кристаллом	130
2.2.2.1 Аналитические модели для расчета эффективного	
коэффициента распределения примеси в кристалле (анализ	
литературных данных)	130
2.2.2.2 Численное моделирование захвата примеси кристаллом	
при наличии конвекции в расплаве	139
2.2.2.3 Результаты двумерного численного моделирования:	
особенности течения расплава и распределения примеси	141
2.2.2.4 Анализ моделей Бартона-Прима-Слихтера и	
Острогорского-Мюллера в сравнении с результатами	
двумерного численного моделирования	149
2.2.2.5 Анализ модели Гаранде в сравнении с моделями Бартона-Прима-Слихтера и Острогорского-Мюллера и	
результатами численного моделирования	15/
2.2.3 Начальный переходный режим в одномерных аналитических	134
моделях	157
2231 Анациз молеци Типлера	157
	157
2.2.3.2 Исследование начального переходного режима в	1.0
	160
2.2.3.3 Исследование начального переходного режима в молеци Острогорского-Мюниера	1.62
	163
2.2.3.4 Начальный переходный режим в модели 1 аранде	169
2.2.3.5 Анализ выражений для начального переходного	
режима в одномерных аналитических моделях	170
2.2.3.6 Сравнение аналитических формул для начального	
переходного режима с результатами численного	171
модолирования	1/1

2.2.4 Заключение к разделу 2.2	175
2.3 Анализ условий роста кристалла GaSb:Те в ходе космического	
эксперимента	180
2.3.1 Предварительный анализ особенностей распределения Те в	
исследуемом кристалле	180
2.3.2 Рост кристалла в области округлого фронта	182
2.3.3 Учет влияния конвекции Марангони	185
2.3.4 Рост кристалла в области грани	191
2.3.5 Анализ тепловых условий роста кристалла на основе данных о движении грани	100
	198
2.5.6 Заключение к разделу 2.5	201
2.3.6.1 Основные результаты раздела 2.3	201
2.3.6.2 Возможные причины наблюдаемой нестабильности	
тепловых условий на фронте кристаллизации	202
2.3.6.3 Возможности оптимизации условий роста кристалла по	
результатам проведенного исследования	211
2.4 Выводы к Главе 2	216
ГЛАВА З НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ	
НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ,	
ВЫРАЩИВАЕМЫХ ИЗ РАСТВОРОВ	219
3.1 Введение	219
3.2 Исследование неоднородностей состава кристаллов KDP	221
3.2.1 Влияние морфологии растущей поверхности на совершенство	
кристаллов KDP (по литературным данным)	221
3.2.2 Секториальное строение кристаллов KDP	225
3.2.3 Описание экспериментальных методик	230
3.2.4 Вицинальная секториальность на гранях дипирамиды и	
призмы кристалла KDP	232
3.2.5 Образование зонарной неоднородности при движении	
макроступеней в секторе роста грани (100)	234

3.2.6 Измерение величины зонарной неоднородности, возникшей в результате конкуренции источников ростовых ступеней при изменении пересыщения	235
3.2.7 Зависимость морфологии грани (100) от пересыщения и ее влияние на зонарную неоднородность кристалла КDP	240
3.2.8 Влияние вицинальной секториальности на секториальную неоднородность в кристаллах KDP	248
3.2.9 Заключение к разделу 3.2	251
3.3 Рентгеновская топография кристалла тетрагонального лизоцима	260
3.3.1 Проблема изучения дефектов структуры кристаллов белков	
(по литературным данным)	260
3.3.2 Методика эксперимента	263
3.3.3 Результаты и их обсуждение	267
3.3.4 Выводы к разделу 3.3	273
3.4 Взаимосвязь и взаимозависимость различных типов композиционной неоднородности при послойном росте кристаллов	274
3.4.1 Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта	274
3.4.2 Смешанные кристаллы К₂(Ni, Co)(SO₄)₂·6H₂O	281
3.4.3 Данные о неоднородностях состава других кристаллов,	
растущих по послойному механизму	288
3.5 Выводы к главе 3	295
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	298
ЛИТЕРАТУРА	301
Список научных работ А.Э. Волошина по теме диссертации	328

#### ВВЕДЕНИЕ

Говоря о кристаллах, как об атомно-молекулярных структурах, обладающих ближним и дальним порядком, следует принимать во внимание, что локальные нарушения этого порядка, то есть дефекты кристаллической структуры, практически неизбежны. При этом именно реальная структура кристалла во многом определяет его конечные свойства и возможности практического применения.

Среди различных типов структурных дефектов особое место занимают разного рода неоднородности состава кристаллов, представляющие собой, по сути, неоднородное распределение точечных дефектов. Под это определение подпадают самые разные виды композиционных неоднородностей, начиная от зонарной («полосчатой») и секториальной структуры кристалла и заканчивая различного рода кластерами, микродефектами и включениями. Учитывая, что существование точечных дефектов в кристалле обусловлено термодинамическими причинами, а именно – образование точечных дефектов приводит к уменьшению свободной энергии системы за счет увеличения ее энтропии, становится понятным, почему неоднородности состава практически невозможно устранить. Таким образом, этот тип дефектов присущ всем кристаллам без исключения, различие состоит лишь в величине колебаний состава и степени их влияния на конечные свойства кристалла.

Неоднородности состава, в том числе примесные неоднородности, могут оказывать различное негативное действие при производстве конечных изделий. Например, вариации состава легирующей примеси В полупроводниках меняют концентрацию и подвижность носителей заряда, что приводит К нарушению требуемых свойств р-п-переходов В гетероструктурах. Интенсивные колебания состава также сопровождаются генерацией заметных упругих напряжений, которые могут приводить к быстрой деградации полупроводниковых приборов. В оптических кристаллах

подобные неоднородности ведут к заметным локальным изменениям показателя преломления, а также снижают лазерную прочность оптических элементов. В некоторых случаях, как правило, при выращивании кристаллов из расплава, когда подвижность дислокаций высока, интенсивная зонарная неоднородность может приводить к повышению плотности дислокаций по механизмам, сходным с механизмами образования дислокаций несоответствия в эпитаксиальных структурах.

Приемлемый на практике уровень неоднородности кристаллов сильно различается в зависимости от их конечного применения. Например, степень однородности пьезоматериалов оценивается по уровню остаточных упругих напряжений, и допустимая неоднородность кристаллов кварца составляет порядка  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  атомных долей. В полупроводниках она оценивается по степени локальных вариаций ширины запрещенной зоны и концентрации носителей заряда и может меняться от  $10^{-5}$  (в сильно легированных полупроводниках) до  $10^{-10}$  атомных долей. В кристаллах линейной и нелинейной оптики допустимая неоднородность определяется величиной локального изменения показателя преломления и находится в интервале от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  атомных долей.

Приведенные оценки показывают, что в большинстве случаев практически допустимый уровень неоднородности очень мал и его обнаружение, а тем более количественное исследование представляют серьезную трудность для большинства современных методов химического и физико-химического анализа. Между тем, изучение именно таких слабых неоднородностей имеет решающее значение при доведении качества кристалла до уровня практической пригодности.

Важным свойством примесей является чрезвычайно высокая чувствительность их концентрации в кристалле к механизму его роста и кинетике. С одной стороны, это приводит к необходимости тщательного контроля процесса выращивания кристалла с целью повышения его однородности, для чего необходимо знание влияния условий роста на

механизмы захвата примесей. С другой стороны, неоднородность состава кристалла дает практически точный «снимок» истории его роста, что может быть использовано для изучения влияния различных факторов на процесс захвата примесей кристаллом, а также для реконструкции условий выращивания кристалла, если они были неизвестны. Знание возможных причин и механизмов образования различного типа неоднородностей состава наиболее вероятных конфигураций и сравнительной кристаллов, ИХ мощности, в конечном счете, должно дать в руки исследователям способы осознанного управления качеством кристаллов. Однако постановка и проведение таких исследований требуют выбора соответствующего метода, способного уверенно регистрировать И анализировать слабые неоднородности состава кристаллов.

Практически универсальными В этом плане являются методы рентгеновской дифракции. Их чувствительность к неоднородному распределению точечных дефектов основывается на деформационном воздействии последних на кристаллическую решетку. При работе с достаточно большими кристаллами из-за динамических эффектов при распространении рентгеновских волн В структурированной среде собственная ширина кривых дифракционного отражения уменьшается до величин ~1", что позволяет говорить о чувствительности к деформациям на уровне 10<sup>-6</sup>-10<sup>-7</sup>. Это в свою очередь соответствует примерно таким же по порядку величины вариациям состава кристалла, выраженным в атомных долях. Можно видеть, что такая чувствительность перекрывает большую часть требуемого диапазона и достаточна для изучения принципиальных вопросов зарождения и развития слабых неоднородностей в кристаллах. Методы рентгеновской топографии особенно удобны в этом плане, поскольку позволяют не только регистрировать наличие структурных несовершенств, но и наблюдать их пространственное расположение, что исключительно важно при анализе причин их образования и связи с историей роста кристалла.

При том удобстве, которое обеспечивает рентгеновская топография по наблюдению дефектов, особенно остро ощущается отсутствие возможности проводить этим методом прямые измерения их параметров. Поскольку решение обратной задачи дифракции в общем случае не найдено, количественной характеризации возможности параметров реальной структуры кристаллов связаны, главным образом, с моделированием рентгентопографических изображений, которое весьма трудоемко и часто не дает однозначного результата. Поэтому весьма важной проблемой является повышение информативности метода и развитие подходов, обеспечивающих получение количественной информации о дефектах структуры, что оказалось возможным в применении плосковолновой топографии к исследованиям неоднородностей состава кристаллов.

Актуальность представленной работы определяется, с одной стороны, огромной практической значимостью исследованных в работе кристаллов и актуальностью решаемых в работе задач, направленных на оптимизацию методов их выращивания. С другой стороны – новизной развиваемых экспериментальных методов, обеспечивающих новые возможности по характеризации кристаллов и исследованию механизмов образования в них дефектов. Развитые в работе методы и подходы, а также полученные с их помощью результаты были использованы для решения целого ряда фундаментальных И практических задач. Подавляющее большинство исследований было выполнено в Институте кристаллографии имени А.В.Шубникова Российской академии наук (ранее – ИК АН СССР), многие из них – в кооперации с различными отечественными и зарубежными научными и производственными организациями. Автор благодарит всех своих научных коллег и партнеров за плодотворное сотрудничество.

#### Цели и задачи работы

Целью исследования являлась разработка рентгентопографических методов количественной характеризации неоднородностей состава

кристаллов, изучение с их помощью механизмов образования этих неоднородностей и разработка принципов применения развитых методов для восстановления условий роста кристаллов по данным о распределении в них примесей.

Для достижения цели работы были последовательно поставлены следующие задачи, направленные на установление количественных зависимостей между интенсивностью дифракционного изображения кристалла, неоднородностью его состава и условиями роста:

• изучение особенностей формирования изображений микродефектов в плосковолновой рентгеновской топографии при асимметричной геометрии съемок для определения их параметров – мощности, размера и глубины залегания;

 разработка теоретических и экспериментальных основ количественной рентгеновской топографии – метода количественной характеризации одномерно-неоднородного распределения примесей на основе плосковолновых рентгеновских топограмм;

• применение количественной рентгеновской топографии для решения задачи восстановления условий роста кристаллов из расплава по данным о распределении примесей и апробация методики на примере GaSb:Te, выращенного в космосе;

• количественная характеризация рентгентопографическими методами неоднородностей состава в кристаллах KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP), как модели для изучения механизмов образования и взаимной связи различных типов неоднородности при дислокационно-спиральном росте кристаллов;

 изучение особенностей образования зонарной неоднородности в условиях двумерного зарождения на примере кристалла тетрагонального лизоцима;

 подтверждение найденных закономерностей образования неоднородностей состава при послойном росте кристаллов как по результатам собственных исследований, так и по литературным данным.

#### Объекты исследования

Объектами исследований являлись кристаллы, имеющие важное практическое значение:

• Si – основной материал электронной промышленности;

• GaSb – материал для туннельных диодов и светодиодов диапазона 1,6 -5,0 мкм;

• КH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP), КТіОРО<sub>4</sub> (КТР) – нелинейно-оптические и электрооптические материалы, в том числе для мощных (тераваттных) лазерных систем;

•  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH4)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, смешанные кристаллы K<sub>2</sub>(Ni, Co)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – материалы для оптических фильтров УФ диапазона;

• КНС<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (бифталат калия) – материал для кристалл-анализаторов в светосильных спектрометрах длинноволнового излучения.

Также в качестве модельного объекта использовался кристалл белка лизоцима тетрагональной модификации.

#### Научная новизна

1. Обнаружено, что при исследовании микродефектов применение асимметричных съемок позволяет повысить чувствительность и информативность плосковолновой рентгеновской топографии. Обосновано и экспериментально доказано, что за счет вклада в дифракционную картину большего числа компонент тензора упругой дисторсии и релаксационного поля деформаций вблизи поверхности кристалла оказывается возможным однозначное определение типа дефекта (вакансионный или межузельный) и его физического размера.

2. Разработан метод прямого количественного определения величины неоднородности по набору плосковолновых рентгеновских топограмм. Впервые показано, что квазипластическая деформация может быть вычислена как линейная комбинация исходных дифракционных изображений с коэффициентами, зависящими только от упругих констант кристалла и условий дифракционного эксперимента; определены погрешность модели и оптимальные условия дифракционного эксперимента.

3. Разработана методика восстановления параметров кристаллизации (скорости роста кристалла и максимальной скорости конвекции в жидкой фазе) по данным о распределении примеси в образце. Впервые получены решения для начального переходного режима захвата примеси кристаллом в моделях Бартона-Прима-Слихтера и Острогорского-Мюллера и показано, что совместный анализ стационарного и начального переходного режимов позволяет определить и скорость роста кристалла, и скорость конвекции в расплаве. Впервые на основе двумерного численного моделирования проведено систематическое исследование процесса захвата примеси в системе GaSb-Te для рабочих ячеек разного размера при различном уровне конвекции, по результатам которого выполнена оценка точности одномерных аналитических моделей Бартона-Прима-Слихтера, Острогорского-Мюллера и Гаранде.

4. На примере кристалла GaSb:Te, выращенного в космосе, впервые по данным о распределении примеси в образце восстановлены условия его роста: скорость роста, максимальная скорость конвекции в расплаве и температуры. Впервые предложен и обоснован величина градиента возможный механизм формирования полос зонарной неоднородности при росте кристалла в космосе, связанный с малыми (несколько десятков микрон) перемещениями ростовой ампулы под воздействием остаточной микрогравитации и центробежной силы, вызванной вращением спутника вокруг своей оси.

5. Впервые сформулированы характерные особенности зонарной неоднородности морфологического типа, связанной с перестройкой морфологии растущей грани – разрывность полос на границах и внутри секторов роста, резкие границы между полосами. Обнаружен новый механизм образования зонарной неоднородности при дислокационноспиральном росте кристаллов, связанный с изменением захвата примесей при вицинального холмика. Обнаружена изменении наклона зависимость интенсивности полос зонарной неоднородности, возникающих при движении макроступеней, от их высоты. На примере кристалла тетрагонального лизоцима впервые показано, что при росте по механизму двумерного зарождения зонарная неоднородность носит кинетический характер (полосы неоднородности непрерывны вдоль всей поверхности кристалла).

6. Выявлена связь между секториальной, вицинально-секториальной и зонарной неоднородностями кристаллов при дислокационно-спиральном механизме роста. Установлено, что при эквивалентных для всех граней кристалла условиях массообмена вицинальная секториальность определяет неоднородность между секторами роста граней одной простой формы и влияет на неоднородность между секторами роста смежных граней разных простых форм. Показано, что неоднородность между секторами роста граней и и влияет на неоднородность между секторами роста смежных граней разных простых форм и зонарная неоднородность, как правило, выявляются или не выявляются одновременно.

#### Практическая значимость работы

Разработанные рентгентопографические методики используются в ИК РАН при проведении фундаментальных и прикладных исследований, также они могут быть применены для характеризации монокристаллов при отработке технологий их выращивания.

Разработанная методика восстановления параметров кристаллизации (скорости роста кристалла и максимальной скорости конвекции) по данным о распределении примеси в образце открывает возможность реконструкции истории роста кристаллов из жидкой фазы и количественной оценки влияния

на него различных факторов при проведении экспериментов как в космосе, так и на Земле. По результатам реконструкции условий роста в космосе кристалла GaSb:Те даны рекомендации, которые позволят снизить неоднородность кристалла в аналогичных космических экспериментах.

Результаты рентгентопографических исследований кристаллов Si, KDP,  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O были использованы при оптимизации условий их выращивания, при разработке метода скоростного выращивания кристаллов KDP, а также при разработке технологий выращивания кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Оптические фильтры из кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O внедрены в производство УФ детектора «Корона» в ЗАО HTЦ «Реагент».

Развитые представления о механизмах образования неоднородностей состава при послойном росте кристаллов могут быть использованы при оптимизации условий выращивания кристаллов из растворов, а также для реконструкции условий образования минералов.

Полученные в ходе работы результаты входят в курсы лекций, читаемых аспирантам ИК РАН и студентам 5 курса МИТХТ им. М.В.Ломоносова.

**Ценность выполненных исследований** подтверждается их финансовой поддержкой грантами РФФИ, Минобрнауки РФ и др., в том числе – договорами в рамках проектов, руководителем и исполнителем которых являлся автор диссертации:

– договор № В304321 между Университетом Калифорнии (США) и Институтом кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук «Источники дефектов в быстро выращенных кристаллах КDP и DKDP» (1995 – 1998);

 - грант РФФИ 96-03-33316-а «Изучение механизмов возникновения дефектов и неоднородностей при росте кристаллов из растворов» (1996 -1997);

– грант ИНТАС № 99-0247 «Polymineral and Mixed Crystal Formation from Solution: an Experimental and Theoretical Study of the Origin of Natural and Synthetic Crystals» (2000 – 2003);

– грант РФФИ 00-02-17557-а «Скоростной рост монокристаллов К(H, D)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с различной степенью дейтерирования, рентгеноструктурный и нейтронографический анализ состава и строения разных зон роста кристалла, исследование связей: условия роста - строение – свойства» (2000 – 2002);

– грант РФФИ 01-02-17350-а «Морфологические явления и дефектообразование при кристаллизации многокомпонентных и многофазных систем из растворов» (2001 – 2003);

грант РФФИ 05-02-17301-а «Кинетика роста, морфология и дефекты структуры кристалла белка лизоцима» (2005 – 2007);

– государственный контракт от 10.11.2005 № 02.435.11.202 «Создание оптических фильтров на основе кристаллов сульфатов элементов ІІ-й группы» (2005-2006);

– договор № ДН 08/07-02 от 07.08.2007 «Разработка технологий мелкосерийного производства кристаллов сульфатов переходных металлов и неорганических фторидов для оптических фильтров УФ-диапазона» (2008-2010);

– грант РФФИ 10-02-01303-а «Композиционная мозаичность смешанных кристаллов при росте из растворов: природа и структурные особенности» (2010 – 2012);

– грант РФФИ 11-02-12120-офи-м-2011 «Образование дефектов при кристаллизации белков» (2011 – 2012);

– грант РФФИ 11-02-13107-офи-м-2011-РЖД «Ультрафиолетовый монофотонный сенсор и сигнатурный мониторинг тяговых подстанций на железнодорожном транспорте на его основе» (2011 – 2012);

 – договор № 3005.ИКРАН.11.07 от 21.07.2011 г. «Разработка комплекса технологий выращивания кристаллов для изготовления оптических элементов гиперспектральных приборов» (2011-2013);

– грант РФФИ 12-02-01126-а «Исследование влияния конвекции на распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава в условиях невесомости» (2012 – 2014).

#### Положения, выносимые на защиту

1. Применение асимметричных съемок в плосковолновой рентгеновской топографии для исследования микродефектов, обеспечивающее повышение чувствительности метода и однозначное определение типа дефекта (вакансионный или межузельный) и его физического размера за счет вклада в дифракционную картину большего числа компонент тензора упругой дисторсии и релаксационного поля деформаций вблизи поверхности кристалла.

2. Теоретические экспериментальные количественной И основы рентгеновской топографии – количественной метода характеризации неоднородностей состава кристаллов по набору рентгеновских топограмм: приближенное решение обратной задачи теории упругости для кристалла с одномерно-неоднородным распределением примеси, оценка вычислительной погрешности полученного решения, выбор условий дифракционного эксперимента.

3. Применение одномерных аналитических моделей распределения примеси между кристаллом и жидкой фазой для определения параметров кристаллизации по данным о распределении примесей в кристалле: оценка точности одномерных аналитических моделей, решения для начального переходного режима в одномерных аналитических моделях, их использование для определения скорости роста кристалла и скорости

конвекции в расплаве, а в случае роста грани – для определения переохлаждения на грани, обобщенного градиента температуры и скорости охлаждения на фронте кристаллизации.

4. Результаты реконструкции условий роста кристалла GaSb:Те в ходе космического полета и анализ влияния различных факторов на его структурное совершенство: значения скорости роста кристалла, максимальной скорости конвекции, градиента температуры, вариаций переохлаждения на грани и зависимость неоднородности состава кристалла от условий проведения эксперимента.

5. Механизм образования зонарной неоднородности при дислокационно-спиральном росте кристаллов, связанный с изменением захвата примесей при изменении наклона вицинального холмика, и характерные особенности зонарной неоднородности, возникающей при послойном росте кристаллов. Связь между секториальной, вицинальносекториальной И зонарной неоднородностями кристаллов при дислокационно-спиральном механизме роста кристаллов.

6. Эффективность применения количественной рентгеновской топографии для исследования механизмов образования неоднородностей состава кристаллов, обусловленная возможностью установления численных зависимостей между вариациями их состава и изменениями условий роста.

#### <u>Личный вклад автора</u>

Соискателю принадлежит основная роль в постановке задач, выборе методов их решения, постановке экспериментов и анализе результатов. При личном участии автора выполнены все этапы работы. Автором лично выполнены съемка всех плосковолновых топограмм и их обработка, разработка всех математических моделей, решение модельных задач и их анализ, самостоятельно проведено компьютерное моделирование рентгентопографических изображений полосчатой неоднородности. Модельные расчеты изображений микродефектов и захвата примеси

растущим кристаллом выполнены при участии автора. Роль соавторов публикаций по теме диссертации отражена в тексте диссертации.

#### Апробация работы

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на 39 конференциях и совещаниях разного уровня. В их число входят:

конференции: XIII Conference международные on Applied Crystallography (1988); XII European Crystallographic Meeting (1989); 1st European symposium "X-ray Topography and High Resolution Diffraction" (1992); XVII, XVIII, XIX, XX International Union of Crystallography Congress and General Assembly (1996, 1999, 2002, 2005); XII, XIII, XIV, XVII International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (1998, 2001, 2004, 2013); 5<sup>th</sup> Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Topography (2000); 15th, 17th Congress of the Japan Society of Microgravity Application – (1999, 2001); 18th General Meeting of the International Mineralogical Association (2002); I, II, III Международные конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (2001, 2007, 2013); I Международная научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных» (2007); VI международный научный семинар и IV международная молодежная научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики» (2013);

- российские конференции: IV Всесоюзное Совещание по когерентному взаимодействию излучения с веществом (1988); III Всесоюзное Совещание по комплексной программе «Рентген» (1989); II Всесоюзная конференция по динамическому рассеянию рентгеновских лучей кристаллах В С динамическими и статическими искажениями (1990); I, II, VI III. Национальные конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов» (1997, 1999, 2001, 2007); IX, X, XI, XII, XIII, XIV Национальные конференции по росту кристаллов (2000, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010); Всероссийская научная

конференция «Геология, Геохимия, Геофизика на рубеже XX и XXI веков» (2002); Конференция стран СНГ по росту кристаллов (2012);

- конкурсы научных работ ИК РАН в 1991, 1994, 1999, 2011 годах (премия им. Б.К.Вайнштейна 2011 г.).

#### Публикации

Результаты работы представлены в 26 статьях в ведущих российских и зарубежных журналах, входящих в Перечень ВАК, 3 статьях в рецензируемых сборниках статей, 53 тезисах докладов конференций, 1 авторском свидетельстве и 1 патенте РФ. Полный список публикаций автора по теме работы приводится в конце диссертации.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения, в котором приведены основные результаты работы и выводы, а также списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 340 страниц, включающих 90 рисунков и 13 таблиц. Список цитированной литературы содержит 279 наименований.

# ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ ПЛОСКОВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СЛАБЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ

 1.1 Вводные замечания об особенностях рентгентопографического исследования слабодеформированных кристаллов

Как правило, в технически важных кристаллах, где неоднородное распределение точечных дефектов реально может приводить к снижению их эксплуатационных характеристик (полупроводники, оптические кристаллы), колебания состава (содержания примесей, либо стехиометрии) составляют миллионные доли, либо меньше. Это затрудняет анализ неоднородностей физическими, либо физико-химическими методами в виду их недостаточной чувствительности и/или локальности. Между тем, такие исследования оказываются возможными методами дифракции рентгеновских лучей, которые потенциально, в схемах, обеспечивающих высокое угловое разрешение, обладают чувствительностью к относительным изменениям межплоскостного расстояния до  $\frac{\Delta d}{d} \sim 10^{-8}$ , что соответствует вариациям состава на уровне 10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup> атомных долей. В том числе, такую возможность дают и методы рентгеновской топографии, в которых распределение дифрагированной интенсивности волны ПО поверхности кристалла фиксируется в виде изображения переменного контраста.

Возможности рентгеновской топографии по регистрации (локализации) дефектов кристаллической решетки связаны с двумя, условно различными типами контраста – ориентационным и экстинкционным, которые в подавляющем количестве случаев можно отделить друг от друга.

*Ориентационный контраст* определяется степенью соответствия различных участков кристалла условию Вульфа-Брэгга [1] для заданного диапазона длин волн:

$$2d\sin\theta = n\lambda,\tag{1.1}$$

где d – межплоскостное расстояние,  $\theta$  - угол между направлением падающего луча и отражающей плоскостью, n – порядок отражения,  $\lambda$  - длина волны излучения. Для описания ориентационного контраста Бонзе [2] было предложено очень хорошее приближение, применимое в весьма широком диапазоне:

$$\Delta I_1 = \frac{dI_1}{d\theta} \alpha_g. \tag{1.2}$$

Здесь *I*<sub>1</sub> – интенсивность дифрагированной волны,  $\alpha_g$  - эффективная разориентация решетки - параметр, введенный Пеннингом и Полдером [3] и равный

$$\alpha_g = \frac{\lambda}{\sin 2\theta} \frac{\partial (\mathbf{g} \cdot \mathbf{u})}{\partial s_1} = -\frac{\Delta d}{d} t g \theta \pm \varphi, \qquad (1.3)$$

где **g** – вектор дифракции, **u** – векторное поле смещений в кристалле, возникающее вследствие деформации,  $\frac{\Delta d}{d}$  - локальное изменение межплоскостного расстояния,  $\varphi$  - локальное изменение углового положения отражающих плоскостей.

Экстинкционный контраст, определяется степенью мозаичности различных участков кристалла. Механизм формирования экстинкционного контраста связан с различной степенью ослабления (вследствие изменения характера взаимодействия друг с другом) падающей и отраженной волн в совершенной и деформированной областях кристалла. При этом область с градиентом деформации может рассматриваться как совокупность элементов мозаики, то есть как мозаичный кристалл, в котором динамическое взаимодействие волн ослаблено, а значит интенсивность волны, отраженной этой областью, будет отличаться от интенсивности излучения, отражаемого окружающим (совершенным) кристаллом.

Описание распространения электромагнитных волн в кристаллах и, в частности, закономерностей формирования дифракционного контраста,

дается динамической теорией рассеяния, которая к настоящему времени хорошо развита и позволяет достаточно точно описать самые разнообразные дифракционные эффекты, как в совершенных кристаллах, так и в кристаллах с дефектами. Основы динамической теории были заложены в работах Дарвина и Эвальда [см., например, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. В настоящее время существует целый ряд монографий, в которых результаты динамической теории излагаются с различной степенью детализации [11, 12, 13, 14, 15]. Из них наиболее полной, по-видимому, следует считать книгу Отье [15]. В дальнейшем мы будем использовать основные понятия и положения динамической теории, считая их общеизвестными. Соответствующие определения и пояснения можно найти в любой из указанных выше работ [11-15].

В действительности, и ориентационный контраст, и экстинкционный являются составляющими общего дифракционного контраста и описанное выше их разделение достаточно условно, поскольку оба типа изображений определяются характером взаимодействия электромагнитных волн С решеткой кристалла и друг с другом. Тем не менее, такое описание весьма удобно, главным образом потому, что формула (1.2) дает очень простой способ определения ориентационного контраста, В то время как экстинкционный контраст может быть корректно описан только в рамках динамической теории. Вообще, в дальнейшем, для определенности под ориентационным контрастом будем понимать ту часть дифракционного контраста, которая описывается формулой (1.2) при условии  $\alpha_g = const$  в пределах области когерентного рассеяния, размер которой для мозаичного кристалла равен характерному размеру блока мозаики, а для совершенного экстинкционной Пол кристалла имеет величину порядка длины. экстинкционным контрастом, соответственно, будем понимать ту часть изображения, которая связана с вариацией  $\alpha_g$  по кристаллу, а в первом приближении – с величиной градиента деформации.

Исследование кристаллов с малой концентрацией точечных дефектов (собственных или примесных) методами рентгеновской топографии имеет свою специфику. Как правило, неоднородное распределение этих дефектов по кристаллу формирует слабый контраст ориентационного характера. Поскольку его интенсивность обратно пропорциональна ширине кривой дифракционного отражения, однокристальные схемы рентгеновской топографии, когда полуширина дифракционного пика составляет величины порядка градуса, мало подходили для визуализации различных типов неоднородностей состава номинально чистых или слабо легированных кристаллов, а также микродефектов – различного типа ассоциатов точечных дефектов. Наблюдение этих типов дефектов стало возможным с развитием метода двухкристальной топографии, впервые предложенного Бонзе и Клаппером [16, 17]. Предельной чувствительностью этот метод обладает в схеме плосковолновой (или более точно квазиплосковолновой) \_ рентгеновской топографии, когда съемки проводятся в бездисперсионной схеме (n, -n), а для создания квазиплоской волны используется асимметричный кристалл-монохроматор (рисунок 1.1). Такая схема впервые была применена Ренингером В работах [18, 19], была где продемонстрирована ее высокая чувствительность к слабым деформациям.



Рисунок 1.1 Схема двухкристальной плосковолновой топографии

Применение плосковолновой схемы дает возможность сузить кривую отражения от кристалла практически до величины ее собственной

полуширины (порядка угловой секунды), не связанной с аппаратной сферичности (угловой функцией, зависящей OT расходимости) И немонохроматичности пучка рентгеновских лучей. Это позволяет поднять интенсивность ориентационного контраста слабых деформаций до уровня, сравнимого с интенсивностью совершенного кристалла. Благодаря этому плосковолновая топография позволяет успешно наблюдать не только малые неоднородности состава кристалла, но И увеличить изображения микродефектов до размеров, превышающих пространственное разрешение рентгеновской топографии (1-10 мкм) за счет визуализации слабодеформированных периферийных областей.

Вообще говоря, в настоящее время, в связи с отсутствием общего решения обратной задачи дифракции, количественное исследование деформаций по их рентгенотопографическим изображениям в общем случае возможно лишь на основе модельных расчетов топограмм на основе численного решения уравнений Такаги [20, 21]:

$$\frac{\partial E'_0(\mathbf{r})}{\partial s_0} = -i\pi k C \chi_{\overline{g}} E'_1(\mathbf{r})$$

$$\frac{\partial E'_1(\mathbf{r})}{\partial s_1} = -i\pi k (C \chi_g E'_0(\mathbf{r}) - 2\alpha'_g E'_1(\mathbf{r}))$$
(1.4)

Здесь  $s_0$ ,  $s_1$  – координаты вдоль направлений падающей  $(E_0)$  и отраженной  $(E_1)$  волн соответственно,  $k = \frac{1}{\lambda}$  - волновой вектор в вакууме,  $\chi_g, \chi_{\overline{g}}$  - Фурье-компоненты поляризуемости в направлениях векторов **g** и  $\overline{\mathbf{g}}$  соответственно,  $\alpha'_g = (\delta\theta)_i + \lambda \frac{\partial(\mathbf{g} \cdot \mathbf{u})}{\partial s_1}$ , где  $(\delta\theta)_i$  - начальное отклонение от угла Брэгга, верхний штрих обозначает, что берется текущее значение параметра в точке, определяемой радиус-вектором **r**. Эти уравнения могут быть переписаны в форме уравнений второго порядка, имеющих вид телеграфного уравнения:

$$\frac{\partial^2 E'_0(\mathbf{r})}{\partial s_0 \partial s_1} - 2i\pi k \alpha'_g \frac{\partial E'_0(\mathbf{r})}{\partial s_0} + \pi^2 k^2 C^2 \chi_g \chi_{\overline{g}} E'_0(\mathbf{r}) = 0$$

$$\frac{\partial^2 E'_1(\mathbf{r})}{\partial s_0 \partial s_1} - 2i\pi k \alpha'_g \frac{\partial E'_1(\mathbf{r})}{\partial s_0} + (\pi^2 k^2 C^2 \chi_g \chi_{\overline{g}} - 2i\pi k \frac{\partial \alpha'_g}{\partial s_0}) E'_1(\mathbf{r}) = 0$$

$$(1.5)$$

Записанные В такой форме уравнения Такаги относятся К гиперболическому типу и для совершенного кристалла имеют аналитические решения, полученные Такаги для геометрии Лауэ [21] и Урагами для геометрии Брэгга [22, 23, 24]. Имеется также ряд аналитических решений для некоторых частных случаев деформированного кристалла: для случая постоянного градиента деформации ряд решений был получен в работах [25, 26, 27, 28, 29], также было найдено решение для кристалла с переходным слоем [30]. Однако в общем случае приходится прибегать к численному интегрированию уравнений (1.5). Первый алгоритм расчета по сетке точек был предложен Отье с соавторами в работе [31]. Впоследствии этот алгоритм был усовершенствован Карвальо и Эпельбойном [32] за счет использования сетки интегрирования с переменным шагом, когда шаг интегрирования уменьшается в окрестности дефекта и увеличивается вдали от него. Это позволило существенно ускорить выполнение расчетов.

Уравнения Такаги в наиболее общей форме описывают процессы распространения волн в кристалле и используются для моделирования как кривых дифракционного отражения, так рентгенотопографических И изображений. К сожалению, это довольно трудоемкий процесс, занимающий много времени, особенно если говорить о моделировании изображений. Кроме того, в этом случае существует довольно высокая вероятность получения некорректного результата, особенно, если параметры дефекта пытаются установить, моделируя единственное рентгентопографическое изображение, поскольку существует довольно много параметров, влияющих на характер распределения контраста. Это - тип поля деформаций (деформации растяжения, сжатия или разориентировка), характер пространственного распределения деформаций (одномерное, двумерное или

трехмерное поле, а также его направление), глубина залегания дефекта в кристалле, мощность источников внутренних напряжений, наличие у дефекта физического размера (то есть конечного размера поверхности, ограничивающей область локальной совокупности источников внутренних напряжений). Довольно часто различные комбинации указанных параметров приводят к формированию одинаковых изображений на топограммах. Поэтому, вообще говоря, для корректного решения обратной задачи материаловедения (то есть, задачи определения типов и параметров дефектов по ИХ дифракционным данным) необходимо проводить моделирование и сопоставление с экспериментом серий дифракционных топографических изображений, получаемых в различных условиях. Сама по себе задача определения необходимого для идентификации дефекта набора моделируемых (а также получаемых в эксперименте) изображений не является простой и решается для каждого типа дефектов индивидуально. Для правило, проводится подробный анализ закономерностей этого, как формирования контраста для дефектов того или иного типа, при этом, зачастую в процессе такого анализа вырабатываются простые и удобные критерии качественной оценки параметров дефекта. Такой анализ был проведен для линейных и двумерных дефектов, и были выработаны простые критерии идентификации дислокаций, границ (секториальных, межфазных и др.), дефектов упаковки, двойников.

Однако в случае слабых деформаций, когда в изображении преобладает ориентационный контраст, благодаря простой зависимости интенсивности отраженной волны от  $\alpha_g$  (1.2), появляется возможность прямой количественной оценки величины деформации решетки. Кроме того оказалось, что в этом случае возможен общий подход для качественного, а иногда - полуколичественного анализа экстинкционного контраста.

В работе [33] Афанасьевым и Коном для кристалла с дефектами было получено представление уравнений Такаги в интегральной форме с помощью функции Римана идеального кристалла. Для некоторой точки наблюдения *D* 

на поверхности кристалла с координатами (*s*<sub>0</sub>, *s*<sub>1</sub>) амплитуда дифрагированной волны дается выражением

$$E_1(s_0, s_1) = \int_L R \frac{\partial E_1}{\partial s_1'} ds_1' + i \frac{2\pi \cos\theta}{\Lambda} \iint_G \frac{\partial (\alpha_g^* E_1)}{\partial s_0'} ds_0' ds_1', \qquad (1.6a)$$

$$\alpha_g^* = \frac{\Lambda}{\cos\theta} \frac{\partial(\mathbf{g} \cdot \mathbf{u})}{\partial s_1} \tag{1.66}$$

где R – функция Римана идеального кристалла,  $\Lambda$  - экстинкционная длина,  $\alpha_g^*$  - эффективная разориентация решетки, выраженная в динамических единицах, G – область влияния для точки наблюдения D, заключенная между входной поверхностью кристалла и характеристиками  $s_0 = const$  и  $s_1 = const$ , проходящими через D, L – участок входной поверхности, заключенный между этими характеристиками (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 Область влияния *G* для точки наблюдения *D* в случае геометрии Лауэ (а) и Брэгга (б)

Позднее, в серии работ [34-37, 38] Инденбом и Каганер развили этот подход. Ими было показано, что в случае слабых деформаций выражение (1.6) может быть преобразовано к виду:

$$E_1(D) = i \frac{2\pi \cos\theta}{\Lambda} \left[ -\frac{1}{2} \int_L RE_0^{in} ds_1' + \int_{BD} \alpha_g^* E_1 ds_1' - \iint_G \alpha_g^* E_1 \frac{\partial R}{\partial s_0} ds_0' ds_1' \right], \quad (1.7)$$

где  $E_0^{in}$  - амплитуда падающей волны на входной поверхности кристалла. В уравнении (1.7) первый член описывает волновое поле  $E_1^{id}$  в идеальном

кристалле. Второй интеграл, названный авторами кинематическим ( $E_{kin}$ ), описывает распространение волнового поля в направлении дифрагированной волны без дополнительного дифракционного размытия. Он несет в себе информацию о поле смещений дефекта, то есть описывает формирование прямого изображения. Третий член описывает поле внутри дельты Бормана с вершиной в точке наблюдения, поэтому этот член характеризует динамическую часть изображения дефекта ( $E_{dyn}$ ). То есть,

$$E_1(D) = E_1^{id}(s_0, s_1) + E_{kin}(s_0) + E_{dyn}(s_0, s_1)$$
(1.8)

На основе этого подхода авторами были проанализированы особенности контраста микродефектов в зависимости от их типа и условий съемки. Однако выражения (1.7), (1.8) пригодны для анализа изображений и в других случаях.

# 1.2 Развитие плосковолновой рентгеновской топографии для исследования микродефектов

## 1.2.1 Контраст изображений микродефектов в плосковолновой рентгеновской топографии (анализ литературных данных)

Впервые микродефекты были обнаружены в середине 60-х годов при селективном травлении бездислокационного кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки [39, 40]. Благодаря характерным «вихревым» картинам распределения микродефектов на поперечных срезах кристалла, название свирл-дефектов. они также получили Позднее [41] было установлено, что по размерам, характеру образующихся ямок травления и их распределению микродефекты условно можно разделить на четыре типа: А, В, С и D. После обнаружения микродефектов предпринимались попытки исследовать их строение различными методами: помимо селективного травления применялись методы просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) [42, 43, 44, 45], ИК-микроскопии [46], а также рентгеновской топографии [46, 38, 47, 48, 49, 50, 51]. Тем не менее, в виду чрезвычайной сложности объектов до сих пор нет однозначных данных о природе микродефектов тех или иных типов. В наибольшей степени изучены дефекты А-типа. В [42] было найдено, что они представляют собой скопления микродислокационных петель, однако более поздние исследования [43-46] показали, что А-дефекты могут являться скоплениями примесей и даже когерентными включениями второй фазы. При ЭТОМ структура микродефектов очень сильно зависит от условий выращивания кристалла. Вменьше, однако, как и дефекты исследованы еще А-дефекты они представляют скопления точечных дефектов и иногда также содержат микродислокационные петли [45]. Природа С и D-дефектов до сих пор не установлена.

Таким образом, вообще говоря, под микродефектами в широком смысле можно понимать любые объемные микроструктурные неоднородности достаточно малого размера (вплоть до субмиллиметрового). По крайней мере, с точки зрения рентгеновского дифракционного контраста эти объекты принципиально не отличаются друг от друга. С учетом этого первое наблюдение микродефектов методами рентгеновской топографии, вероятно, принадлежит Чикава [52]. Изображения в форме черно-белочерных пятен размером 30-60 мкм были получены методом Ланга. Чикава впервые проанализировал (качественно) поле деформаций вокруг включения и дал объяснение наблюдаемому контрасту.

Однако наибольшее количество работ по исследованию микродефектов было выполнено методом плосковолновой рентгеновской топографии.

Как упоминалось выше, подробный анализ дифракционного контраста микродефектов в плосковолновой топографии был дан Инденбомом и Каганером в работах [34-38]. Анализ проводился на основе выражения (1.7).

Обычно в модельных расчетах микродефект рассматривают как сферическое включение малого радиуса в упругой изотропной среде. Далее

считается, что упругое поле микродефекта слабо нарушает периодическую структуру кристалла в области, размер которой много меньше экстинкционной длины  $\Lambda$ . Поэтому волновое поле в кристалле можно получить на основе теории возмущений с использованием волнового поля идеального кристалла в подинтегральных выражениях (1.7). Авторами были получены следующие выражения для прямого и динамического изображений микродефектов:

$$E_{kin}(s_0) = \frac{2\pi^2 \cos\theta}{\Lambda} \int \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(s_0, s_1') E_0^{id}(s_0, s_1') ds_1', \qquad (1.9a)$$

$$E_{dyn}(s_0, s_1) = -\left(\frac{\partial R(s_0 - s'_0, s_1 - s'_1)}{\partial s'_0}\right) \int ds'_0 E_{kin}(s'_0), \tag{1.96}$$

Выражения (1.9 а, б) составляют основу для анализа изображений микродефектов при различных условиях как в геометрии Лауэ [34], так и в геометрии Брэгга [37]. Авторы подробно изучили вариации контраста для дефектов различной мощности в зависимости от знака поля деформаций, глубины залегания, физического размера дефекта. Их выводы подтверждены модельными расчетами изображений микродефектов на основе численного интегрирования уравнений Такаги. Однако для понимания ситуации наибольший интерес представляет именно качественный анализ, выполненный ими на основе уравнений (1.7)-(1.9). Остановимся на этом более подробно и рассмотрим отдельно случаи геометрий Лауэ и Брэгга.

#### 1.2.1.1 Изображения микродефектов в геометрии Лауэ

Необходимые для вычисления амплитуды дифрагированной волны параметры имеют вид:

- функция Римана идеального кристалла в симметричной геометрии [53]:

$$R(s_0, s_1) = J_0(\frac{2\pi\cos\theta}{\Lambda}\sqrt{s_0s_1})$$
(1.10)

- амплитуды проходящей и дифрагированной волн для идеального кристалла при *η*>>1 [34]:

$$E_0^{id} = \exp(i\frac{2\pi\cos\theta}{\Lambda}\eta s_1)$$

$$E_1^{id} = \frac{1}{2\eta} \left[ \exp(i\frac{2\pi\cos\theta}{\Lambda}\eta s_1) - \exp(i\frac{2\pi\cos\theta}{\Lambda}\eta s_0) \right]$$
(1.11)

Прямое изображение микродефекта определяется интерференцией  $E_1^{id}$  и  $E_{kin}$ . Его интенсивность равна:

$$I_{kin} = |E_1^{id} + E_{kin}|^2 = \frac{1}{\eta^2} \left[ \sin^2(\pi z / \Lambda_{eff}) + |q|^2 + \operatorname{Re} \left\{ q(\exp(-i\frac{2\pi}{\Lambda_{eff}}(z - z_d)) - \exp(i\frac{2\pi}{\Lambda_{eff}}z_d) \right\} \right], (1.12a)$$

где  $z_d$  – глубина залегания микродефекта, z – толщина кристалла,  $\Lambda_{eff} = \Lambda/\eta$ ,

$$q = \frac{2\pi^2 \cos\theta}{\Lambda_{eff}} \exp(-i\frac{\pi}{\Lambda_{eff}}(x - x_c)\operatorname{ctg}\theta) \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}) \exp(i\frac{2\pi \cos\theta}{\Lambda_{eff}}(s_1' - s_1)) ds_1', \quad (1.126)$$

где  $x_c$  – координата проекции центра микродефекта вдоль  $s_1$  на выходной поверхности.

Таким образом, прямое изображение в случае слабых деформаций является результатом интерференции волны, рожденной на дефекте, с опорной волной идеального кристалла. Первый член в квадратных скобках (1.12а) описывает постоянный фоновый контраст, то есть изображение идеального кристалла. Интенсивность фона меняется в зависимости от толщины кристалла с периодом  $\Lambda_{\rm eff}$ . За формирование собственно кинематического изображения ответственны второй и третий члены.

Анализ уравнений (1.12) позволяет сделать следующие выводы:

- при изменении толщины кристалла контраст изображения меняется от черно-белого при  $z=(n+1/2) \Lambda_{eff}$ , до черного при  $z=n\Lambda_{eff}$  (n – целое число);

- изменение знака η (переход на противоположный склон кривой отражения) меняет контраст изображения на противоположный (темное и светлое поля меняются местами);

- изменение знака **u** (замена дефекта межузельного типа на дефект вакансионного типа) приводит к изменению контраста на противоположный;

- при изменении глубины залегания дефекта на  $\Lambda_{\rm eff}/2$  контраст изображения также меняется на противоположный.

Также в [34] проведен анализ закономерностей формирования динамического изображения микродефектов. Показано, что расстояние между центрами динамического и кинематического изображений не зависит от размера дефекта, а определяется только его глубиной и толщиной кристалла. При этом размер и интенсивность динамического изображения логарифмически возрастают с ростом размера микродефекта и толщины кристалла. Как результат, для достаточно крупных микродефектов динамическое и кинематическое изображения могут сливаться, или даже накладываться друг на друга, усложняя общий вид изображения. С другой стороны это означает, что заметное динамическое изображение могут формировать только микродефекты, превышающие определенный размер: кристалла кремния (отражение ( $6\overline{6}0$ ), излучение МоК $\alpha_1$ ,  $\eta=4$ , ДЛЯ избыточный объем включения  $\upsilon = 0.05$ ) эта величина составила  $r_0 = 0.1$  мкм.

#### 1.2.1.2 Изображения микродефектов в геометрии Брэгга

Параметры для вычисления амплитуды дифрагированной волны в этом случае имеют вид:

- функция Римана идеального кристалла в симметричной геометрии [33]:

$$R(s_0, s_1) = J_0\left(\frac{2\pi\cos\theta}{\Lambda}\sqrt{s_0s_1}\right) + \frac{s_0}{s_1}J_2\left(\frac{2\pi\cos\theta}{\Lambda}\sqrt{s_0s_1}\right),\tag{1.13}$$

где  $J_n(\xi) = ф$ ункции Бесселя;

- амплитуды проходящей и дифрагированной волн для идеального кристалла при условии  $\eta >>1$  (в координатах (*x*, *z*), где *x* параллельна входной поверхности кристалла, *z* – перпендикулярна ей) [37]:

$$E_0^{id} = \exp(i\pi \frac{\eta x_h + Q_z \operatorname{ctg} \theta}{\Lambda})$$

$$E_1^{id} = -(Q + \eta) E_0^{id}, \qquad (1.14)$$

$$Q = \begin{cases} -\sqrt{\eta^2 - 1} \operatorname{sign} \eta & \operatorname{при} |\eta| > 1 \\ -\sqrt{1 - \eta^2} & \operatorname{при} |\eta| < 1 \end{cases}$$

Интенсивность прямого изображения равна:

$$I_{kin} = |E_1^{id} + E_{kin}|^2 = |\eta + Q|^2 - 2\operatorname{Re}\left\{(\eta + Q)q(x)\exp\left[\frac{i\pi(\eta - Q)z_d\operatorname{ctg}\theta}{\Lambda}\right]\right\}, \quad (1.15a)$$

$$q = -\frac{2\pi^2 \operatorname{ctg}\theta}{\Lambda} \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}) \exp(\frac{i\pi(\eta - Q)z'\operatorname{ctg}\theta}{\Lambda}) dz'$$
(1.156)

Как и в случае Лауэ, анализ формул (1.15) показывает, что при замене  $\eta$ на - $\eta$  и **u** на –**u** контраст изображения меняется на противоположный. В области полного отражения (при  $|\eta|<1$ ), когда волновое поле экспоненциально затухает вглубь кристалла, изображения будут давать только те дефекты, которые удалены от поверхности кристалла менее, чем на расстояние  $\Lambda \operatorname{tg} \theta / (\pi \sqrt{1-\eta^2})$ . Вне области полного отражения (при  $|\eta|>1$ ), изображение периодически изменяется с изменением глубины залегания дефекта  $z_d$ , период равен  $\Lambda_{eff} = \frac{2\Lambda \operatorname{tg} \theta}{\sqrt{\eta^2 - 1} + |\eta|}$ . При изменении  $z_d$  на  $\Lambda_{eff}/2$ 

контраст изображения меняется на противоположный.

В работе [36] изучался вопрос о влиянии «неидеальности» плоской волны на изображения микродефектов. Было показано, что реальным условиям эксперимента соответствует освещение исследуемого кристалла волновыми пакетами, возникающими при отражении от кристалла-монохроматора сферических волн, испущенных источником излучения. В этом случае расходимость падающей на кристалла волны составляет  $\Delta \eta = \sqrt{b}$ , где *b* - коэффициент асимметрии кристалла-монохроматора. При этом

пространственная ширина «плоских волн» составляет  $\Delta x = \frac{\Lambda \operatorname{tg} \theta}{\Delta \eta}$ . Волновой

пакет переносится двумя блоховскими волнами, принадлежащими к разным ветвям дисперсионной поверхности. Направления распространения волн составляют углы ± к отражающим плоскостям, определяемые соотношением

$$tg\,\varphi = \frac{\eta}{\sqrt{1+\eta^2}} tg\,\theta \tag{1.16}$$

При  $\eta=0$ , то есть при брэгговской ориентации кристалла, направления двух блоховских волн совпадают, и распределение волн соответствует плосковолновому решению в полосе шириной  $\Delta x$  (рисунок 1.3, а). Изображения попадающих в эту полосу микродефектов хорошо описываются в приближении плоской падающей волны.



Рисунок 1.3 Распространение волн в кристалле: а, б - компьютерное моделирование при освещении кристалла волной, отраженной от кристалламонохроматора с коэффициентом асимметрии  $b^{-1}=50$  (Si, отражение (600), MoK $\alpha_1$ ) [36]:  $\eta=0$  (a);  $\eta=4$  (б); в - волновой пакет (показан вверху) и схема его дифракции в кристалле с микродефектом [38] (показано изображение микродефекта в тех областях, где происходит интерференция рожденных на нем волн с опорной волной идеального кристалла)

При  $\eta >>1$ , две блоховские волны распространяются по направлениям проходящей и дифрагированной волн и выделяют треугольник (область 1 на 1.3, б), распределение волн котором соответствует рисунке В плосковолновому решению. Приближение плоской волны применимо для описания изображений микродефектов только если толщина кристалла  $z < \frac{\Lambda}{4\Lambda n}$ . Однако и при большей толщине кристалла возможно наблюдение интерференционных и черно-белых изображений микродефектов, поскольку в областях 2 и 3 (рисунок 1.3, б) рожденные на микродефекте волны будут интерферировать с одной из опорных блоховских волн идеального кристалла. Вместе с тем, условия формирования динамического изображения сильно отличаются от того, что имеет место в случае плоской волны. На рисунке 1.3, в показан дефект, расположенный у входной поверхности кристалла. Для него интерференция волн имеет место лишь вблизи границ треугольника Бормана, а в середине треугольника подавляется. Поэтому черно-белое кинематическое изображение и структура конца динамического изображения сохраняются, а интенсивность средней части динамического изображения значительно подавлена. Этот эффект особенно существенен для изображений крупных дефектов, имеющих протяженные динамические «хвосты».

Таким образом, к началу 90-х годов состояние дел в области исследований микродефектов методами рентгеновской топографии характеризовалось следующими обстоятельствами:

- наличием экспериментальных рентгенотопографических методик обнаружения микродефектов и теоретических методов моделирования их изображений, что позволяло определять некоторые параметры наблюдавшихся дефектов;

- сравнительно невысокой надежностью получаемых данных, что связано с периодическим изменением вида наблюдаемых изображений при
изменении таких параметров микродефектов, как глубина залегания и знак поля деформаций.

Дополнительные возможности повышения информативности рентгеновской топографии при исследовании микродефектов связаны с изменением условий освещения кристалла, в частности – использованием асимметричных отражений. Во всех цитированных выше экспериментальных работах [18, 19, 38, 46-51] применялась симметричная геометрия Лауэ. Асимметричные съемки для обнаружения и исследования микродефектов впервые были применены в наших работах [54, 55]. Использование асимметричных отражений позволяет менять полуширину кривой отражения, экстинкционную длину, а также дает возможность выявлять разные компоненты упругих напряжений вокруг микродефекта.

1.2.2 Применение асимметричных съемок в плосковолновой рентгеновской топографии для исследования микродефектов

### 1.2.2.1 Методика эксперимента и объекты исследования

Предметом исследований были монокристаллы Si, выращенные как методом Чохральского с содержанием кислорода ~1·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, так и методом бестигельной зонной плавки (БЗП) с концентрацией кислорода ~1·10<sup>17</sup> -3.10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Всего было исследовано 15 образцов<sup>1</sup>. Образцы кристаллов, выращенных методом БЗП, были вырезаны вдоль плоскостей {111} перпендикулярно оси роста кристалла и имели толщину 300 мкм. Образцы кристаллов, выращенных методом Чохральского, были вырезаны вдоль оси роста параллельно плоскостям {112}. Пластины были отшлифованы и химически отполированы с целью удаления нарушенных слоев. Съемки проводились в геометрии Лауэ, в бездисперсионной схеме (n, -n), в отражений {531} излучении  $MoK\alpha_1$ для серии С различными коэффициентами асимметрии  $b^{-1} = \gamma_1 / \gamma_0$  ( $\gamma_0, \gamma_1$  - косинусы углов падения и

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Образцы предоставлены Н.И.Пузановым (ПХМЗ)

отражения соответственно) на обоих склонах кривой отражения на уровне 50 % от максимальной интенсивности. В качестве кристалла-монохроматора использовали монокристалл кремния с коэффициентом асимметрии  $b^{-1} = 50$ . Горизонтальная расходимость пучка после кристалла-монохроматора составляла 0,07", пространственное разрешение составило около 5 мкм. Параметры использованных отражений даны в таблице 1.1. Также при съемке некоторых топограмм использовали и другие условия - эти случаи оговариваются особо.

Для оценки глубины залегания микродефектов от входной поверхности образца проводили пары съемок с поворотом кристалла вокруг векторов дифракции на угол 10° (аналогично [18, 19]). Точность оценки составила ±25 мкм. Для некоторых микродефектов расстояния до поверхности образца определяли по длине динамических «хвостов» изображений, поскольку длина изображения вдоль вектора дифракции практически равна основанию треугольника Бормана с вершиной на дефекте. В этих случаях точность составила ± 10 мкм

Таблица 1.1 Параметры использованных отражений {531} для образца с ориентацией поверхности [111]. МоКα<sub>1</sub>- излучение (угол Брэгга θ=22,7°)

Отражающие плоскости	Угол между отражающей плоскостью и поверхностью	Коэффициент асимметрии <i>b</i> <sup>-1</sup>	Полуширина кривой отражения, "	Длина экстинкции, мкм
	образца, °			
(513)	46,9	0,44	0,34	57
(531)	73,0	0,77	0,46	81
(531)	84,4	0,92	0,50	85
(351)	95,6	1,09	0,50	85
(351)	107,0	1,29	0,59	81
(153)	133,1	2,29	0,79	57
(153)	151,4	7,59	1,44	26

#### 1.2.2.2 Влияние асимметрии съемки на чувствительность метода

На рисунке 1.4 представлены две плосковолновые рентгеновские топограммы одного и того же участка образца, снятые в геометрии Лауэ.



Рисунок 1.4 Плосковолновые рентгеновские топограммы, полученные при малой (а) и при большой (б) асимметрии съемки в геометрии Лауэ: а отражение ( $\overline{531}$ ), коэффициент асимметрии  $b^{-1}=0,77$ ; б - отражение (153), коэффициент асимметрии  $b^{-1}=7,59$ . Некоторые микродефекты, видимые на обоих топограммах, пронумерованы. S – изображение царапины. Излучение МоК $\alpha_1$ . Si, БЗП

Топограмма на рисунке 1.4, а снята при незначительной асимметрии:  $b^{-1}=0,77$ . Контраст изображений микродефектов, девять из которых отмечены на рисунке, в этом случае достаточно слабый. Изображение царапины на выходной поверхности образца обозначено как S. Изображения этих микродефектов существенно усиливаются на топограммах, снятых при большей асимметрии  $b^{-1}=7,59$  (рисунке 1.4, б), и, кроме того, на этой топограмме возникло большое количество изображений микродефектов, невидимых на первой. Таким образом, чувствительность возрастает с увеличением асимметрии. Разные микродефекты часто обнаруживаются при

съемке топограмм при отражениях с  $b^{-1}>1$  и  $b^{-1}<1$ , исключая крупные микродефекты, которые видны при любой асимметрии. Микродефекты рядом с входной поверхностью образца лучше обнаруживаются при  $b^{-1}>1$ , тогда как  $b^{-1}<1$  предпочтительнее для регистрации микродефектов вблизи выходной поверхности. При этом в зависимости от асимметрии существенно меняется вид изображений микродефектов, что будет рассматриваться ниже.

Две топограммы одного и того же участка образца, полученные в геометрии Брэгга с разной асимметрией, показаны на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 Плосковолновые рентгеновские топограммы, полученные при малой (а) и при большой (б) асимметрии съемки в геометрии Брэгга: а - излучение МоК $\alpha_1$ , отражение (444), коэффициент асимметрии b=0,69; б - излучение СиК $\alpha_1$ , отражение (315), коэффициент асимметрии b=0,38. Некоторые микродефекты, видимые на обеих топограммах, пронумерованы. S – изображение царапины. Si, БЗП. S – изображение царапины

В этой геометрии число наблюдаемых микродефектов (в основном расположенных вблизи освещаемой поверхности) также возрастает с увеличением асимметрии отражения.

1.2.2.3 Плосковолновые изображения микродефектов в асимметричной геометрии Лауэ

Были получены серии рентгеновских топографических изображений с различной асимметрией для двух сравнительно крупных микродефектов I и II (изображения этих дефектов наблюдались при любых условиях), представленных на рисунке 1.6. Эти микродефекты расположены вблизи поверхности образца на расстоянии около 35 мкм от нее. Изображение каждого дефекта было получено на обоих склонах кривой качания на входной и выходной поверхностях образца (для этой цели образец устанавливался соответствующей стороной в гониометрическую головку спектрометра).

Можно считать, что изображения каждого микродефекта на разных склонах кривой качания имеют противоположный контраст, если оценивать изображение в целом, а не в деталях. Этот факт указывает на интерференционную природу изображений. Как показало компьютерное моделирование, различия в деталях изображений возникают вследствие поглощения рентгеновского излучения образцом. Сравнивая изображения микродефектов I и II в целом, можно увидеть, что они всегда имеют противоположный контраст при одинаковых условиях и одинаковый контраст, если мы будем сравнивать изображения, полученные на противоположных склонах кривой качания. Это означает, что искажения решетки вокруг этих двух дефектов имеют противоположные знаки, то есть один микродефект является дефектом межузельного типа, а другой вакансионного. Тип каждого дефекта определяется в следующем подразделе путем сравнения экспериментальных изображений с расчетными.



Рисунок 1.6 Изображения двух микродефектов на плосковолновых рентгеновских топограммах, снятых в отражениях {531} при различной асимметрии: а, б - микродефект I; в, г - микродефект II; а, в - микродефекты расположены вблизи выходной поверхности кристалла; б, г - вблизи входной поверхности (кристалл был развернут к пучку противоположной стороной). Si, БЗП. Излучение МоКа<sub>1</sub>. Топограммы снимались на обоих склонах кривой отражения при 50 % от интенсивности в максимуме

Если сравнить изображения микродефектов I и II более детально, то можно увидеть, что они схожи (с точностью до противоположных знаков контраста) в их внешних частях и имеют существенные различия в центральных. Изображения микродефекта I на всех топограммах не имеют никаких особенностей в центральной части. Напротив, центр изображения

микродефекта II имеет высокую интенсивность и сложный контраст. Микродефект II также дает более интенсивный «хвост» изображения, если микродефекты находятся вблизи входной поверхности образца (рисунок 1.6 б, г). Следовательно, микродефекты I и II существенно отличаются один от другого, хотя их упругие поля приблизительно равны по силе (о чем говорит близость размеров изображений). Микродефект II приводит к сильным искажениям в центре, тогда как искажения микродефекта I локализованы не в центре, а распространены в области, равной по размеру изображению. Значение и важность описанных характеристик изображения могут быть пояснены с использованием различных моделей упругих полей и последующего компьютерного моделирования (см. следующий подраздел).

Отметим несколько деталей на изображениях на рисунке 1.6. Микродефект I на топограммах, полученных на малоугловом склоне кривой отражения (угол падения меньше угла Брэгга), вблизи выходной поверхности изменяет контраст от «изображения-бабочки» (рисунок 1.6, a1, асимметрия  $b^{-1}=0,44$ ) до бело-черного контраста (рисунок 1.6, a2,  $b^{-1}=1,69$ ) и затем до бело-черно-белого контраста (рисунок 1.6, a3,  $b^{-1}=2,29$ ). Все изображения этого дефекта имеют бело-черный контраст различной интенсивности на большеугловом склоне кривой отражения (рисунок 1.6, a4 – a6).

Изображения тех же дефектов, расположенных вблизи входной поверхности (рисунок 1.6, б) имеют длинные динамические «хвосты» с колебаниями интенсивности вдоль них. Поскольку фотопластинка располагалась перпендикулярно к дифрагированному пучку, изображения на рисунках 1.6, б1 и 1.6, б4 ( $b^{-1}$ =0,44) короче, а на рисунках 1.6, б5 и 1.6, б6 ( $b^{-1}$ =2,29) длиннее, чем изображения в почти симметричном случае (рисунки 1.6, б2, б3) ( $b^{-1}$ =1,09).

Контраст изображения для микродефекта II вблизи выходной поверхности образца более сложный (рисунок 1.6, в). Существование прямого изображения в виде темного пятна в центральной части изображения типично для этих условий. Также обращает на себя внимание

изображение типа «бабочка» (рисунок 1.6, в4) сформированное при съемке на большеугловом склоне кривой качания.

Когда дефект типа II расположен вблизи выходной поверхности (рисунок 1.6, г) его изображение также имеет динамические «хвосты», которые более интенсивны, чем в случае микродефекта типа I. Длина "хвостов" определяется асимметрией и расстоянием между микродефектом и выходной поверхностью образца.

1.2.2.4 Моделирование плосковолновых рентгенотопографических изображений микродефектов в асимметричной геометрии Лауэ<sup>1</sup>

Выше анализ отмечалось, наблюдаемых изображений ЧТО микродефектов I и II (рисунок 1.6), позволяет заключить, что они имеют упругие поля различных типов. Дефект Ι имеет упругое поле. распространенное на область, равную по размерам изображению, тогда как упругое поле дефекта II локализовано в центре и противоположно по знаку полю дефекта I. В качестве модели дефекта I была выбрана когерентная сферическая частица. В расчетах учитывалась релаксация упругих напряжений на свободной поверхности пластины. В этом случае поле смещений может быть представлено как сумма  $u = u^{\infty} + u^R$ , где  $u^{\infty}$ - поле смещения частицы в бесконечной среде,  $u^{R}$  - поле релаксации:

$$u^{\infty}(r) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\upsilon}{R^3} r; r < R\\ \frac{1}{4\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\upsilon}{r^3} r; r > R \end{cases},$$
(1.17)

R – радиус частицы,  $\upsilon$  - (избыточный объем) несоответствие объема, то есть изменение объема кристалла вследствие внедрения одиночной частицы,  $\nu$  - коэффициент Пуассона. Микродефект II был описан как центр дилатации или как сферическая частица (1.17), имеющая радиус R=0 при постоянном  $\upsilon$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Программа для моделирования рентгентопографических изображений составлена В.М.Каганером (ИК РАН). Расчеты проводились В.М.Каганером при участии автора.

Сферическая частица вызывает такое же смещение на поверхности, как и центр дилатации, если расстояние от частицы до поверхности превышает радиус частицы. Таким образом, поле релаксации  $u^{R}(r)$  определяется одинаковым образом для обеих моделей с помощью формул, выведенных в [56].

Изображения моделировались путем численного решения уравнений Такаги по алгоритму [31]. Расходимость рентгеновского пучка, освещающего образец, учитывалась путем суммирования интенсивностей расчетных плосковолновых изображений в пределах ограничений, зависящих от асимметрии кристалла-монохроматора [36, 38].

Расчетные изображения сферического включения (рисунок 1.7, а, б) и центра расширения (рисунок 1.7, в, г) смоделированы для условий, соответствующих условиям получения изображений, представленных на рисунке 1.6.

Использование простейшей аппроксимации сферического включения и центра дилатации явилось причиной возникновения некоторых деталей на расчетных изображениях, которые не обнаруживаются в эксперименте. Резкая граница дефекта, возникающая при использовании поля смещений (1.17), приводит к формированию периодических модуляций (своего рода муар) на рисунке 1.7, а. Эти детали будут сглажены, если граница дефекта будет размытой. Присутствие других тонких деталей на расчетных изображениях также связано с их большим разрешением по сравнению с экспериментальными. В то же время, в главных своих деталях расчетные изображения находятся в согласии с экспериментальными топограммами на рисунке 1.6. Для микродефектов вблизи входной поверхности (рисунок 1.6, б, г и рисунок 1.7, б, г) соответствие более точное, поскольку в этом случае эффекты дифракции, возникающие при распространении волн, возникших на дефекте, через кристалл, более значимы, чем детали от упругого поля кристалла. Изображения дефектов вблизи выходной

поверхности (рисунок 1.6, а, в и рисунок 1.7, а, в) более чувствительны к деталям структуры дефекта.



Рисунок 1.7 Расчетные изображения микродефектов: а, б - сферическое включение вакансионного типа с избыточным объемом  $\upsilon$  =-0,55 мкм<sup>3</sup>, диаметр 2*R*=70 мкм; в, г - центр дилатации межузельного типа с избыточным объемом  $\upsilon$  =0,55 мкм<sup>3</sup>. Расстояние частиц от поверхности равно 35 мкм. Все дифракционные условия соответствуют рисунку 1.6.

Вообще говоря, эффекты экстинкции должны быть приняты во внимание при определении типа дефекта по знаку черно-белого контраста, поскольку контраст меняется на противоположный при изменении глубины положения дефекта с периодом  $\Lambda_{eff}/2$  [34, 36]. Однако, это применимо только к небольшим дефектам, создающим слабые искажения, размер

изображений которых меньше  $\Lambda_{eff}/2$ . В случае больших дефектов изменение длины дефекта в пределах  $\Lambda_{eff}$  не приводит к изменению знака контраста.

Расчетные изображение сферического включения (рисунок 1.7, а, б) и центра дилатации (рисунок 1.7, в, г) соответствуют полям смещений противоположных знаков. Путем сравнения расчетных и экспериментальных изображений сферическое включение (дефект I) идентифицируется как дефект вакансионного типа (v < 0), а центр дилатации (дефект II) идентифицируется как дефект межузельного типа (*U*>0) (рис.1.6). Соответствие размеров смоделированного и наблюдавшегося изображений было достигнуто при несоответствии объема  $|\upsilon| = 0,55 \,\mathrm{мкm}^3$ . Моделирование серии изображений сферического включения с постепенно возрастающим радиусом R показало, что интенсивный контраст в центральной части изображения, который типичен для центра дилатации (рисунок 1.7) исчезает, только если диаметр включения приблизительно равен размеру изображения. Смоделированные изображения (рисунок 1.7, а, б) были получены при *R*=35 мкм, изменение межплоскостного расстояния внутри сферы было постоянным. Его значение, которое следует из (1.17):

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{\nu}{R^3} = 6,3 \cdot 10^{-7}.$$
(1.18)

Существенные изменения расчетных изображений в зависимости от асимметрии отражения возникали вследствие учета поля релаксации  $u^R$ , которое очень важно учитывать для дефектов вблизи поверхности кристалла. Компоненты поля  $u^R$  в направлениях, параллельных и перпендикулярных поверхности, различны и их вклад определяется ориентацией вектора дифракции по отношению к поверхности. Поле смещения дефекта в бесконечной среде  $u^{\infty}$  сферически симметрично и дает схожие изображения независимо от асимметрии. Хорошее соответствие смоделированных и наблюдаемых изображений при разных ориентациях вектора дифракции указывает на то, что упругое поле  $u^{\infty}$  исследуемых микродефектов близко к

сферической симметрии. Небольшая асимметрия поля смещения микродефекта типа II проявляется на изображениях (рисунок 1.6, в3, в6).

1.2.2.5 Анализ результатов исследования микродефектов

Изображения дефектов, представленные на рисунке 1.6, типичны для всех исследованных нами кристаллов. Если судить ПО размерам микродефектов, то их следует отнести к типу А. В зависимости от условий роста кристаллов концентрация таких дефектов варьируется от единиц до десятков микродефектов на кубический сантиметр. Изображения почти всех крупных микродефектов в кристаллах, выращенных методом Чохральского, не имеют существенных локальных искажений и сходны с представленными на рисунке 1.6, а, б. Характер черно-белого контраста соответствует образцах микродефектам вакансионного типа, однако нескольких В изображения, встречаются имеющие противоположный контраст. В соответствии с электронно-микроскопическими исследованиями [48], такие дефекты могут быть колониями мелких преципитатов, которые не вызывают упругих напряжений.

Возможным источником дефектов может быть выделение частиц оксида кремния, поскольку кристаллы кремния перенасыщены кислородом внедрения. Одиночная молекула SiO<sub>2</sub> занимает приблизительно такой же объем, что и два атома Si в решетке. Растущий преципитат SiO<sub>2</sub> будет давление на решетку, следовательно, ЭТО будет дефект оказывать внедренного типа. Несоответствие объема от каждой молекулы растущего преципитата равно единичному объему дефекта внедрения, тогда как примесная атмосфера вблизи преципитата обеднена двумя внедренными атомами кислорода. Следовательно, преципитат вместе с атмосферой вокруг него является дефектом вакансионного типа. Упругие напряжения в решетке, возникающие во время роста преципитата, могут ослабляться, если на вытеснение единичного атома внедрения Si будут абсорбироваться два атома внедрения кислорода. В случае полной релаксации сам по себе преципитат

не будет создавать причин для каких-либо искажений решетки, однако, меньшая (по сравнению со средней) концентрация атомов внедрения возникает вокруг него как результат замещения двух внедренных атомов кислорода одним внедренным атомом кремния. Небольшая разница в объемах внедренных атомов кремния и кислорода не существенна для нашего рассмотрения. Электронно-микроскопические исследования не обнаружили упругие напряжения непосредственно вблизи преципитата, схожие с [48], тогда как при рентгенотопографических исследованиях колонии преципитатов будут обнаруживаться как единичные дефекты вакансионного типа.

Можно оценить изменение концентрации внедренного кислорода  $\Delta c$ вблизи дефекта, которое приведет к пространственному изменению (1.18) для дефекта I. Пусть  $\Delta c = (K\omega)^{-1} \Delta d/d$ , где  $\omega$  - объем на атом, K = 0,19 – относительное изменение параметра решетки Si внедренным атомом кислорода [57]. Используя (1.18) мы имеем  $\Delta c = 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Это существенно меньше, чем концентрация кислорода в кристаллах, выращенных методом Чохральского, и приблизительно равна концентрации кислорода в кристаллах, выращенных методом плавающей зоны. В то же время, это значение превышает концентрацию любой другой примеси.

Дефект внедрения может быть образован, если напряжения от преципитата не исчезают полностью, и, в то же время, примесная атмосфера растворяется. На промежуточных стадиях могут быть образованы разнообразные дефекты, состоящие из ядра внедрения и вакансионой атмосферы.

1.2.3 Заключение к разделу 1.2

Использование асимметричной дифракции для исследования микродефектов позволяет повысить чувствительность плосковолновой топографии и соответственно способствует обнаружению более мелких

дефектов. Использование асимметричной дифракции для больших дефектов дает возможность исследовать структуру упругого поля дефекта путем изменения направления вектора дифракции. Дефекты вблизи поверхности образца могут быть более эффективно обнаружены вследствие релаксации напряжений на свободной поверхности. Наблюдались дефекты типа типа. Сравнение наблюдаемых внедрения И вакансионного И смоделированных изображений позволяет оценить несоответствие объема исследуемых дефектов как u=0.55 мкм<sup>3</sup>. Этот избыточный объем может быть сфере диаметром 70 мкм или распределен ПО около локализован. Происхождение наблюдавшихся дефектов вакансионного типа может быть сегрегацией преципитата SiO<sub>2</sub>, если объяснено сам преципитат И окружающая его атмосфера межузельных дефектов проявляются как одно целое.

1.3 Количественный анализ зонарной неоднородности методами рентгеновской топографии

1.3.1 Проблема исследования деформированного состояния пластины с одномерно-неоднородным распределением состава (анализ литературных данных)

Как подчеркивалось в разделе 1.1, при малом содержании примеси в кристалле количественный анализ дифракционной картины может быть проведен на основе приближения ориентационного контраста, что дает возможность прямого расчета деформаций по вариациям интенсивности дифракционного изображения.

Эффективная разориентация решетки (1.3) может быть записана в виде свертки компонент  $w_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$  тензора дисторсии **W** как

$$\alpha_g = \frac{\lambda}{\sin 2\theta} s_i w_{ij} g_j, \qquad (i, j=1, 2, 3).$$
(1.19)

Здесь s<sub>i</sub> и g<sub>i</sub> - компоненты векторов  $s_1$  и g в ортогональном базисе ( $x_i$ ).

Формула (1.3) указывает простой способ, как отделить изменения межплоскостного расстояния от поворотов кристаллической решетки: для этого необходимо провести 2 съемки образца с поворотом на 180° вокруг Тогда сумма двух дифракционных изображений дифракции. вектора  $tg\theta$ ) даст (деленная распределение вариаций межплоскостного на расстояния, а их разность – распределение малых поворотов решетки. При этом оказывается возможным построение распределений вариаций параметра решетки с локальностью метода рентгеновской топографии, то есть порядка 1-10 мкм.

Таким образом, плосковолновой возможность использования ДЛЯ топографии неоднородностей количественного анализа состава кристаллов выглядела весьма привлекательной, и попытки такого её применения начались едва ли ни с момента рождения метода [58-64]. Следует заметить, что все без исключения указанные работы касались изучения зонарной неоднородности, поскольку именно зонарность – наиболее часто встречающийся ВИД неоднородности состава кристаллов. Однако В действительности выполненные в этих работах измерения нельзя было считать корректными по той причине, что при анализе данных не было учтено общее деформированное состояние образца С периодически неоднородным распределением состава.

Наличие в решетке кристалла точечных дефектов приводит к возникновению квазипластической (или остаточной) деформации, которая в континуальной модели кристалла может трактоваться как непрерывная функция координат. Такая деформация, проявляется как изменение параметров решетки, при этом зависимость между концентрацией точечных дефектов и величиной деформации, как правило, является линейной. Сама по себе квазипластическая деформация не создает напряжений в кристалле,

однако ее неоднородное распределение приводит к возникновению упругих напряжений, называемых внутренними. В соответствии с законом Гука, внутренние напряжения создают В кристалле помимо остаточной, дополнительные упругие деформации. Из-за релаксации упругих напряжений на свободной поверхности в таком кристалле устанавливается весьма деформаций, сложное поле сильно отличающееся ОТ исходной, квазипластической деформации, вносимой точечными дефектами, в то время как в дифракционном эксперименте измеряются компоненты именно тензора полной деформации.

Впервые указанная проблема была рассмотрена в статье Инденбома и Кроупы [65], где детально было исследовано напряженное состояние кристалла с синусоидальным распределением примеси. Было показано, что в образце возникает плоское напряженное состояние, что позволило авторам использовать решение классической задачи теории упругости. Были получены решения для полубесконечного тела и пластины со свободными поверхностями. Авторы впервые показали, что распределение различных полной деформации компонент сильно отличается OT исходного распределения примеси, меняется по глубине и зависит от соотношения толщины пластины и периода неоднородности. Учитывая синусоидальный характер исходного распределения примеси, авторами, фактически, было получено решение прямой задачи теории упругости в форме рядов Фурье.

Решение прямой задачи теории упругости устанавливает связь между квазипластической деформацией компонентами тензора полной И вариаций деформации, обеспечивает возможность что определения концентрации точечных дефектов методом моделирования. Однако гораздо привлекательнее выглядит способ, основанный на решении обратной задачи, позволяющий по набору компонент полной деформации сразу рассчитать квазипластическую деформацию, а соответственно, и неоднородность распределения точечных дефектов. Впоследствии подход Инденбома и Кроупы был развит в работах Хертвига с соавторами [66-69] в плане

разработки методов прямого расчета одномерной неоднородности кристаллов по рентгеновским топограммам. В работе [66] было получено обобщенное решение задачи для ступенчатого распределения примеси  $c(x) = \Theta(x_0)$  (здесь  $\Theta$  - ступенчатая функция Хевисайда) в изотропной среде. Были найдены передаточные функции  $H_{ij}$  такие, что компоненты тензора **W** могут быть представлены в виде свертки:

$$w_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} H_{ij}(x-u)c(u)du.$$
 (1.20)

Тогда исходное (произвольное, а не только периодическое) распределение примеси может быть получено в виде обратного преобразования Фурье:  $c(x) = F^{-1} \left( \frac{\hat{w}_{ij}}{H_{ij}} \right)$ . В наиболее общем виде вопрос был рассмотрен в [67-69] (анизотропный кристалл, анизотропная модель дефекта). Однако предлагаемый авторами метод расчета обладает следующими, весьма серьезными недостатками.

1) Передаточная функция меняется по глубине кристалла *z*. Между тем, реальное значение глубины, которой соответствует измеряемое (по дифракционному изображению) значение  $\alpha_g$ , неизвестно. Более того, в силу эффекта искривления траектории лучей в поле деформаций [3] оно различно в различных точках кристалла. В работах [68, 69] в расчетах принимается *z*=0, однако влияние такого допущения на точность получаемых результатов не анализируется.

2) В работе [68] получено хорошее соответствие восстановленного из рентгеновских измерений распределения примеси в кварце с исходным, но аналогичное исследование, выполненное в той же работе для кремния, показало весьма значительное отличие полученных результатов от исходных значений неоднородности (от 4-кратного для неоднородности с периодом 125 мкм, до 2,5-кратного при периоде 300 мкм). При этом значение

коэффициента Пуассона для кварца в изотропном приближении равно v=0,052 [68], а для кремния оно значительно больше ( $v\sim0,3$ ).

Указанные проблемы требуют дополнительного исследования и повышения точности применяемых алгоритмов расчета. Также необходимо дополнительное изучение вопроса корректной постановки дифракционного эксперимента. Закономерности формирования рентгенотопографических изображений в случае неоднородного распределения точечных дефектов исследовались теоретически и экспериментально в работах [70-74], однако никаких сколько-нибудь значимых выводов об условиях съемки, за исключением умозрительного (и вполне очевидного) замечания [70] о преимуществе съемок по Брэггу перед геометрией Лауэ сделано не было.

Действительно, из формулы (1.7) ясно видно, что если эффективная разориентация непостоянна в пределах области влияния, то есть  $\alpha_g^* \sim \frac{\partial \alpha_g^*}{\partial s_i}$ , (i = 0,1), то, при прочих равных условиях, экстинкционный

контраст, определяемый величиной градиента деформации  $\frac{\partial \alpha_g^*}{\partial s_i}$ , будет тем меньше, чем меньше область *G*. Соответственно, рамки применимости формулы (1.3) для расчетов определяются соотношением характерной длины неоднородности и величины, так называемой эффективной области кристалла (области влияния или той ее части, которая дает основной вклад в инетнсивность дифрагированной волны). Если деформация решетки в пределах эффективной области меняется незначительно, то применение формулы (1.3) не должно приводить к заметным ошибкам.

Форма и размеры эффективной области определяются особенностями дифракции. Для случая Лауэ эффективная область эквивалентна области влияния, характерный размер которой – порядка толщины кристалла, а в геометрии Брэгга эффективная область ограничена глубиной проникновения волнового поля в кристалл, то есть имеет размер порядка глубины экстинкции Л (рисунок 1.8). Очевидно, что чем меньше эффективная область

кристалла, тем более неоднородные кристаллы могут быть исследованы в приближении (1.3), что позволяет отдать явное предпочтение съемкам в геометрии Брэгга.



Рисунок 1.8 Эффективная область кристалла: а - в геометрии Лауэ; б - в геометрии Брэгга

В итоге следует признать, что методика определения профиля распределения примеси, основанная на использовании передаточных функций (1.20) не позволяет проводить количественный анализ с достаточной степенью точности. В наших работах [75, 76] впервые по набору рентгеновских топограмм было проведено восстановление профиля распределения примеси кислорода в пластине Si, основанное на решении Инденбома и Кроупы [65] для случая полубесконечного кристалла. Было показано, что в данном случае возможно получить результат в виде линейной комбинации серии плосковолновых рентгентопографических изображений кристалла. Однако, хотя такой подход позволял не прибегать в явном виде к эффективной глубины кристалла, указанию С которой извлекается информация, использованное приближение было очевидно грубым. Кроме действительно количественной того, для создания методики было необходимо получить и проанализировать решение задачи для более общего случая зонарной неоднородности (не обязательно периодической), провести анализ погрешностей решения, определить оптимальные условия съемок и оценить факторы, влияющие на точность получаемых результатов.

# 1.3.2 Решение обратной задачи теории упругости для случая одномерного распределения примеси

1.3.2.1 Постановка одномерной обратной задачи теории упругости

При дальнейшем рассмотрении предполагается, что экспериментальное определение компонент дисторсии производится методом плосковолновой рентгеновской топографии в геометрии Брэгга, чем и обусловлен ряд принятых ограничений и допущений. А именно:

а) будем ограничиваться разрешающей способностью метода  $l_0 = 10$  мкм;

б) дифракционное волновое поле в кристалле чувствительно к дисторсиям кристаллической решетки  $w_{ij} = u_{i,j}$ , (i, j = 1,2,3), которые могут быть определены из серии съемок в различных условиях;

в) будем считать, что информация извлекается из тонкого приповерхностного слоя кристалла толщиной т;

г) в указанной геометрии съёмки измеренные значения  $w_{ij}$  отвечают некоторой глубине  $y_0$ , значение которой точно неизвестно, однако известно, что  $y_0 << d$ , где d - толщина кристалла.

Если градиент деформации в кристалле достаточно мал, зависимость между деформацией решетки и интенсивностью дифрагированной волны описывается непрерывной функцией. В этом случае регистрируемое смещение брэгговского максимума соответствует значению деформации  $\tilde{\alpha}_g$ , некоторым образом усредненной по глубине  $\tau$ . Тогда на некоторой глубине  $0 \le y_0 \le \tau$  значение деформации  $\alpha_g(y_0) = \tilde{\alpha}_g$ . Другими словами, можно считать, что в эксперименте измеряются компоненты тензора дисторсии на некоторой неизвестной глубине  $y_0$ , значения которой, вообще говоря, различны для разных точек поверхности кристалла. Т.к. значение  $y_0$  нам

неизвестно, то данная величина должна быть исключена из окончательного решения.

Таким образом, в данном разделе рассматривается решение задачи восстановления одномерной функции распределения примеси по значениям компонент полной дисторсии, измеренных вблизи поверхности кристаллической пластины в ортотропном (и некоторых других) случаях.

Если кристалл получен одним из методов, при которых преобладает рост в выделенном направлении (вытягивание или гранный рост), то распределение точечных дефектов в кристалле можно представить как одномерное, причем плоскости, вдоль которых концентрация дефектов постоянна, перпендикулярны направлению роста. Будем рассматривать плоскопараллельную пластину толщиной *d*, вырезанную перпендикулярно слоям с постоянной концентрацией точечных дефектов, при этом диметр пластины будем полагать бесконечно большим. Если выбрать оси координат, как показано на рисунке 1.9, то вариация состава есть функция одной координаты:

$$c(x) = C(x) - C_0 \tag{1.21}$$

где C(x) - полная концентрация точечных дефектов данного типа (условно - примеси) в точке x,  $C_0$  - средняя концентрация по кристаллу, c(x) - величина колебаний концентрации, подлежащая определению.



Рисунок 1.9 Система координат в кристаллической пластине с одномерным распределением точечных дефектов вдоль оси *х* 

Полагая, в общем случае, материал кристалла анизотропным, а также принимая анизотропную модель точечного дефекта, воздействие которого на решетку кристалла описывается тензорной величиной  $\mathbf{K} = (K_{ij})$ , изложим коротко основные результаты [67], где интересующая нас задача рассматривается в наиболее общей постановке.

Согласно общему подходу, компоненты полных напряжений и деформаций можно представить как сумму частных решений

$$\varepsilon_{ij}^{T} = \varepsilon_{ij}^{\infty T} + \varepsilon_{ij}, \qquad \sigma_{ij}^{T} = \sigma_{ij}^{\infty T} + \sigma_{ij}$$
(1.22)

где первое решение ( $\varepsilon_{ij}^{\infty T}, \sigma_{ij}^{\infty T}$ ) - компоненты полных деформаций и напряжений для бесконечной среды - относится к бесконечному телу с неоднородным распределением примеси, а второе - ( $\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ ), описывающее упругие деформации и напряжения - к упругой пластине однородного состава при воздействии внешней нагрузки [65]. Для полных напряжений и деформаций должны выполняться уравнения равновесия и совместности деформаций

Div 
$$\boldsymbol{\sigma}^T = 0$$
, Ink  $\boldsymbol{\varepsilon}^T = 0$ . (1.23)

Граничные условия для свободных поверхностей пластины

$$\sigma_{ij}^T n_j \Big|_{y=0} = 0 \tag{1.24}$$

удовлетворяются, если выполняются граничные условия для частного решения:

$$\sigma_{ij}n_j\big|_{y=0} = -\sigma_{ij}^{\infty}n_j\big|_{y=0} \tag{1.25}$$

Далее,  $\varepsilon_{ij}^{\infty T}$  могут быть представлены в виде

$$\varepsilon_{ij}^{\infty T} = \varepsilon_{ij}^{\infty} + \varepsilon_{ij}^{0}, \qquad \varepsilon_{ij}^{0} = K_{ij}c(x)$$
(1.26)

где  $\varepsilon_{ij}^0$  описывают квазипластическую (или собственную) деформацию, обусловленную неравномерным распределением примеси.

Наличие собственных деформаций в бесконечном теле приводит к возникновению упругих напряжений  $\sigma_{ij}^{\infty}$ , связанных с  $\varepsilon_{ij}^{\infty}$  законом Гука:

$$\boldsymbol{\sigma}^{\infty} = \mathbf{c}\boldsymbol{\varepsilon}^{\infty}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^{\infty} = \mathbf{s}\boldsymbol{\sigma}^{\infty} \tag{1.27}$$

Вследствие релаксации напряжений в направлении роста в бесконечном теле выполняются соотношения

$$\varepsilon_{22}^{\infty T} = \varepsilon_{33}^{\infty T} = \varepsilon_{23}^{\infty T} = 0, \quad \sigma_{11}^{\infty} = \sigma_{12}^{\infty} = \sigma_{13}^{\infty} = 0 \quad (m, n = 1, \dots, 6)$$
(1.28)

В общем виде решения для бесконечной анизотропной среды можно записать в виде [67]:

$$\sigma_{ij}^{\infty} = \gamma_{ij}c(x), \quad \varepsilon_{ij}^{\infty} = \eta_{ij}c(x), \quad \varepsilon_{ij}^{\infty T} = \rho_{ij}c(x) \tag{1.29}$$

где  $\rho_{ij} = K_{ij} + \eta_{ij}$ . С учетом (1.28), (1.29) имеем:

$$\gamma_{11} = \gamma_{12} = \gamma_{13} = 0, \ \rho_{22} = \rho_{33} = \rho_{23} = 0$$
 (1.30)

Остальные компоненты  $\gamma_{ij}$  и  $\rho_{ij}$  могут быть найдены из закона Гука с учетом (1.29) и выражены через  $c_{ijkl}$  и  $K_{ij}$  [67].

При самых общих условиях решение задачи весьма сложно и его анализ затруднителен. Поэтому далее ограничимся лишь случаем, когда в исследуемой пластине реализуется плоское деформированное состояние. Это имеет место при выполнении следующих условий:

1) в кристаллическом материале существует хотя бы одна плоскость симметрии, и пластина вырезана так, что эта плоскость параллельна оси *x* - в этом случае

$$s_{14} = s_{15} = s_{24} = s_{25} = s_{34} = s_{35} = s_{46} = s_{56} = 0;$$
(1.31)

2) точечный дефект может быть описан как анизотропный центр дилатации, то есть

$$K_{ij} = 0$$
 при  $i \neq j$ . (1.32)

Даже при таких ограничениях наше рассмотрение охватывает очень большое число практических случаев.

Из результатов [67] следует, что при указанных условиях имеют место соотношения:

$$\sigma_{22}^{\infty} = \gamma_{22}c(x), \ \sigma_{33}^{\infty} = \gamma_{33}c(x), \ \sigma_{11}^{\infty} = \sigma_{12}^{\infty} = \sigma_{13}^{\infty} = \sigma_{23}^{\infty} = 0$$
(1.33)

И

$$\varepsilon_{11}^{\infty T} = \rho_{11}c(x), \quad \varepsilon_{12}^{\infty T} = \rho_{12}c(x), \quad \varepsilon_{22}^{\infty T} = \varepsilon_{33}^{\infty T} = \varepsilon_{13}^{\infty T} = \varepsilon_{23}^{\infty T} = 0, \quad (1.34)$$

то есть имеет место плоское деформированное состояние с граничными условиями:

$$\sigma_{22}(x,0) = \sigma_{22}(x,d) = -\gamma_{22}c(x), \quad \sigma_{12}(x,0) = \sigma_{12}(x,d) = 0.$$
(1.35)

Кроме того ([67]):

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0, \quad \sigma_{33} = -\frac{1}{s_{33}} (s_{13}\sigma_{11} + s_{23}\sigma_{22} + s_{36}\sigma_{12}). \tag{1.36}$$

В этом случае упругие напряжения могут быть выражены через единственную функцию напряжений *F* :

$$\sigma_{11} = F_{,22}, \quad \sigma_{22} = F_{,11}, \quad \sigma_{12} = F_{,12}.$$
 (1.37)

Здесь и далее запись  $F_{,ij}$  означает дифференцирование функции F по переменным *i*, *j*.

После представления  $\varepsilon_{ij}$  через  $\sigma_{ij}$  из закона Гука и подстановки полученных выражений в уравнение совместности деформаций, получим дифференциальное уравнение четвертого порядка относительно *F*. После применения к нему преобразования Фурье по координате *x* оно перейдет в обыкновенное дифференциальное уравнение для производных по *y* Фурьетрансформанты  $\hat{F}$  ([67]):

$$b_{11}\hat{F}^{IV} + i3b_{16}\omega\hat{F}^{III} - 2(b_{12} + b_{66})\omega^2\hat{F}^{II} - i3b_{26}\omega^3\hat{F}^I + b_{22}\omega^4\hat{F} = 0, \quad (1.38)$$
  
we  $\hat{F}(\omega, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, y)e^{i\omega x}dx, \qquad b_{ij} = s_{ij} - \frac{s_{3i} - s_{3j}}{s_{33}}, (i, j = 1, ..., 6).$ 

где

Закончив на этом изложение результатов работы [67], перейдем теперь к поиску решений прямой и обратной задач. Будем искать решения уравнения (1.38) в виде  $\hat{F} = Ce^{pay}$ . Тогда характеристическое уравнение будет иметь вид:

$$b_{11}p^4 + i3b_{16}p^3 - 2(b_{12} + b_{66})p^2 - i3b_{26}p + b_{22} = 0.$$
(1.39)

Уравнение (1.39) имеет четыре корня  $p_i(i = 1,...,4)$ , которые зависят только от упругих констант материала. Если все корни (1.39) - простые, то общее решение уравнения (1.38) может быть записано в виде:

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^{4} \overline{C}_i e^{p_i \omega y} , \qquad (1.40)$$

где  $\overline{C}_i$  - произвольные постоянные. Они могут быть определены из граничных условий (1.35), которые после применения преобразования Фурье, с учетом соотношений (1.37) и (1.40) принимают вид:

$$\sum_{i=1}^{4} C_i = \sum_{i=1}^{4} C_i e^{p_i \omega d} = \gamma_{22} \hat{c}(\omega), \quad \sum_{i=1}^{4} p_i C_i = \sum_{i=1}^{4} p_i C_i e^{p_i \omega d} = 0, \quad (1.41)$$

где  $C_i = \omega^2 \overline{C}_i$ .

Здесь мы рассматриваем лишь анизотропный случай, то есть когда  $p_i$ простые корни. Изотропному случаю соответствуют две пары действительных кратных корней - он будет рассмотрен ниже отдельно. Наличие комплексных кратных корней не отражает реальной симметрии упругих свойств, и поэтому почти не встречается.

Уравнение (1.38) вместе с граничными условиями (1.41) позволяет найти решение прямой задачи теории упругости, а именно, определить поле деформаций в кристаллической решетке с остаточной деформацией (1.26). Тогда отыскание функции c(x) по данным рентгеновского дифракционного эксперимента возможно путем моделирования, то есть путем задания функции c(x) и сопоставления расчетного поля деформаций  $\varepsilon_{ij}^{T}$  с наблюдаемым.

Значительно более плодотворным представляется способ прямого отыскания функции c(x) по набору экспериментально измеренных дисторсий  $w_{ij}^{T}$ . Для этого должна быть решена задача теории упругости в следующей постановке: определить неизвестную функцию распределения примеси c(x) (или, что то же самое в случае одной примеси, распределение остаточных деформаций  $\varepsilon_{ij}^{0}(x, y)$ ) по набору известных компонент тензора полной дисторси  $w_{ij}^{T}(x, y_0)$ , измеренных на некоторой глубине  $y_0$  от поверхности пластины толщиной  $d(y_0 << d)$ .

### 1.3.2.2 Приближенное решение обратной задачи и его анализ

Будем считать, что мы располагаем измеренными значениями четырех компонент дисторсии:  $w_{11}^T(x, y_0), w_{22}^T(x, y_0), w_{12}^T(x, y_0), w_{21}^T(x, y_0)$ . Для решения нашей задачи необходимо установить функциональную связь между ними и c(x). Действуя обычным способом, можно было бы из граничных условий (1.41) найти  $C_i(i = 1, ..., 4)$  как функции  $\hat{c}(\omega)$ , подставить их в выражение для  $\hat{F}$  (1.40) и, учитывая связь между дисторсиями, деформациями, напряжениями и функцией напряжений, после обратного преобразования Фурье выразить, в конечном счете, c(x) через  $w_{ij}^T(x, y_0)$ . Однако, чтобы избежать сложных выкладок, мы поступим по-другому.

Попытаемся сразу выразить  $\hat{w}_{ij}^{T}(\omega, y_0)$  через величины  $C_i e^{p_i \omega y_0}$ , исключим неизвестную  $y_0$ , а затем, используя граничные условия (1.41), сразу получим соотношения, связывающие  $\hat{c}(\omega)$  и  $\hat{w}_{ij}^{T}(\omega, y_0)$ .

Следуя намеченной схеме, также как и для полных деформаций (см. (1.22)), запишем для полных дисторсий их представление в виде суммы упругих дисторсий и полных дисторсий для бесконечной неоднородной среды:

$$w_{ij}^{T} = w_{ij}^{\infty T} + w_{ij}.$$
(1.42)

Учитывая, что  $w_{ij}^{\infty T} = u_{i,j}^{\infty T}$ , можно записать:

$$w_{12}^{\infty T} = u_{1,2}^{\infty T} = \left\| \int u_{1,1}^{\infty T}(x) dx \right\|_{2} = \left\| \int \varepsilon_{11}^{\infty T}(x) dx \right\|_{2} = \left\| u_{1}^{\infty T}(x) + A_{1}(y) \right\|_{2} = A_{1,2}(y)$$
(1.43)

$$w_{21}^{\infty T} = u_{2,1}^{\infty T} = \left[ \int u_{2,2}^{\infty T}(x) dy \right]_{,1} = \left[ \int \mathcal{E}_{22}^{\infty T}(x) dy \right]_{,1}.$$
 (1.44)

Так как  $\varepsilon_{22}^{\infty T} = 0$  (1.34), то далее имеем:

$$w_{21}^{\infty T} = \left[0 + A_2(x)\right]_{,1} = A_{2,1}(x).$$
(1.45)

Но

$$\varepsilon_{12}^{\infty T} = \frac{1}{2} \Big[ w_{12}^{\infty T} + w_{21}^{\infty T} \Big] = \frac{1}{2} \Big[ A_{1,2}(y) + A_{2,1}(x) \Big] = \rho_{12} c(x) \,. \tag{1.46}$$

И так как  $\varepsilon_{12}^{\infty T}$  зависит только от *x*, то из (1.46) заключаем:

$$A_{1,2}(y) = c = const .$$

Можно положить c=0, т.к. эта константа описывает поворот тела как единого целого.

Окончательно имеем:

$$w_{11}^{\infty T} = u_{1,1}^{\infty T} = \varepsilon_{11}^{\infty T} = \rho_{11}c(x), \quad w_{22}^{\infty T} = u_{2,2}^{\infty T} = \varepsilon_{22}^{\infty T} = 0,$$
  

$$w_{12}^{\infty T} = 0, \quad w_{21}^{\infty T} = 2\varepsilon_{12}^{\infty T} = 2\rho_{12}c(x)$$
(1.47)

Перенумеруем  $\hat{w}_{ij}$  следующим образом:  $w_{11} = w_1, w_{22} = w_2, w_{12} = w_3, w_{21} = w_4$ . Далее, из закона Гука, принимая во внимание линейность преобразования Фурье и соотношения (1.37), (1.40), а также учитывая, что (1.43) и (1.44) справедливы для любых упругих перемещений, дисторсий и деформаций, найдем

$$\hat{w}_i = a_{ij} C_j e^{p_j a y_0} \,. \tag{1.48}$$

Выражения (1.48) образуют систему линейных уравнений относительно величин  $C_i e^{p_j \omega y_0}$ . Матрица *А* этой системы образована элементами  $a_{ij}$  вида

$$a_{1j} = b_{11}p_j^2 + ib_{16}p_j - b_{12}, \quad a_{2j} = b_{12}p_j^2 + ib_{26}p_j - b_{22},$$
  

$$a_{3j} = -ip_j a_{1j}, \quad a_{4j} = i\frac{a_{2j}}{p_j}$$
(1.49)

Тогда, если det $A \neq 0$ , по формуле Крамера  $C_j e^{p_j \omega y_0}$  можно записать в виде:

$$C_{j}e^{p_{j}\omega y_{0}} = \frac{1}{D}\sum_{i=1}^{4}\hat{w}_{i}A_{ij}^{\vee}, \qquad (1.50)$$

где  $D = \det A$ , а  $A_{ij}^{\vee}$  - алгебраические дополнения элементов  $a_{ij}$  матрицы A (1.49). Суммируя все  $C_j e^{p_j \omega y_0}$ , раскладывая их в ряд до членов третьего порядка, с учетом (1.41), (1.42) и (1.47) получим

$$\frac{1}{\gamma_{22}} \sum_{j=1}^{4} C_{j} e^{p_{j} \omega y_{0}} = \frac{1}{\gamma_{22}} \left( \sum_{j=1}^{4} C_{j} + \omega y_{0} \sum_{j=1}^{4} C_{j} p_{j} + O(\omega^{2} y_{0}^{2}) \right) = \hat{c}(\omega) + O(\omega^{2} y_{0}^{2}) =$$

$$= \frac{1}{\gamma_{22}} \sum_{i=1}^{4} \hat{w}_{i} S_{i} = \frac{1}{\gamma_{22}} \sum_{i=1}^{4} (\hat{w}_{i}^{T} - \hat{w}_{i}^{\infty T}) S_{i} = \frac{1}{\gamma_{22}} \sum_{i=1}^{4} (\hat{w}_{i}^{T} - \rho_{i} \hat{c}(\omega)) S_{i}$$

$$\text{где} \quad S_{i} = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^{4} A_{ij}^{\vee}, \text{ и в соответствии с (1.47)}$$

$$\rho_{1} = \rho_{11}, \rho_{2} = \rho_{3} = 0, \rho_{4} = 2\rho_{12}.$$

$$(1.52)$$

Разрешая (1.51) относительно  $\hat{c}(\omega)$ , получаем окончательно с учетом (1.52):

$$\hat{c}(\omega) = \frac{1}{\gamma_{22} + \rho_{11}S_1 + 2\rho_{12}S_4} \sum_{i=1}^4 \hat{w}_i^T S_i + O(\omega^2 y_0^2).$$
(1.53)

Таким образом, мы получили представление  $\hat{c}(\omega)$  в виде линейной комбинации  $\hat{w}_i^T$ , коэффициенты которой зависят лишь от упругих свойств материала. Покажем, что эти коэффициенты - действительные числа.

Учитывая связь между корнями и коэффициентами уравнения четвертой степени, можно показать, что если корни (1.39) - простые, то возможны следующие случаи (в соответствии со сделанным выше замечанием случай кратных корней мы здесь не рассматриваем):

1) если  $b_{16}\neq 0$ ,  $b_{26}\neq 0$ , то все  $p_i$  - мнимые числа; тогда все элементы  $a_{ij}$  матрицы A - действительные числа, а значит, действительны и  $S_i$ ;

2) если  $b_{16}=b_{26}=0$  то уравнение (1.39) превращается в биквадратное; тогда либо  $p_i$  - комплексные, но такие, что  $p_1 = \overline{p}_2 = -p_3 = -\overline{p}_4$ , либо  $p_i$  - действительные, при этом  $p_1 = -p_3$ ,  $p_2 = -p_4$ ; выписывая в явном виде матрицу A, можно убедиться, что и в этом случае D =detA и все отличные от нуля  $A_{ij}^{\vee}$  - также действительные числа.

Другими словами, с точностью до  $O(\omega^2 y_0^2)$  в виде (1.53) мы имеем линейную комбинацию  $L(\hat{w}_i^T)$  с действительными коэффициентами, такую что

$$L(\hat{w}_i^T) \approx \hat{c}(\omega) , \qquad (1.54)$$

и тогда в силу линейности преобразования Фурье получаем:

$$L(w_i^T) = \sum_{i=1}^{4} l_i w_i^T \approx c(x), \qquad l_i = \frac{S_i}{\gamma_{22} + \rho_{11} S_1 + 2\rho_{12} S_4}.$$
 (1.55)

Для определения c(x) описанным способом необходимо знать четыре компоненты  $w_{ij}^{T}(x, y_0)$ . Однако в двух важных случаях количество необходимых экспериментальных данных может быть уменьшено в два раза.

В ортотропном случае  $b_{16} = b_{26} = 0$ . Тогда уравнение (1.39) превращается в биквадратное и между его корнями будет выполняться соотношение:  $p_1 = -p_3, p_2 = -p_4$ . С учетом этого из (1.49) можно получить [77]

$$c(x) \approx \frac{w_1^T (a_{22} - a_{21}) + w_2^T (a_{11} - a_{21})}{D_1 + \rho_{11} (a_{22} - a_{21})},$$
(1.56)

где  $D_1 = A_{33}^{\vee}$ .

Изотропному случаю отвечают две пары действительных кратных корней (1.39). При этом рассмотрение в рамках описанной схемы усложняется и проще всего получить искомую линейную комбинацию для определения c(x), основываясь на выведенных в [66] явных выражениях передаточных функций  $H_i$  для  $w_i^T$ . Искомая функция c(x) в этом случае реализуется линейной комбинацией  $L(\hat{w}_i^T)$  вида [77]:

$$c(x) \approx \frac{\nu}{1+\nu} w_1^T(x) + \frac{1-\nu}{1+\nu} w_2^T(x).$$
(1.57)

Как указывалось выше, значение  $y_0$ , вообще говоря, различно для различных точек поверхности, однако в каждой точке *x* система (1.48) содержит лишь две неизвестные величины –  $y_0$  и c(x), для определения которых достаточно любых двух из четырех уравнений (1.48). Однако в силу трансцендентной зависимости решения краевой задачи от *y* (1.40), отыскание  $y_0(x)$  возможно лишь численным способом, что существенно усложняет процесс вычислений. Использование решения в виде линейной комбинации  $L(w_i^T)$  позволяет исключить  $y_0$  из окончательного решения, обеспечивая простой и более точный по сравнению с [66-69] способ определения c(x).

## 1.3.2.3 Сравнение вычислительных алгоритмов и анализ погрешностей

Разложим экспоненциальные множители при C<sub>j</sub> (см. (1.48)) в ряд до третьего члена:

$$\Delta \hat{c}(\omega) = \hat{c}(\omega) - L(\hat{w}_{ij}^{T}) = \hat{c}(\omega) - \frac{1}{\gamma_{22}} \sum_{i=1}^{4} C_{i} e^{p_{i} \omega y_{0}} =$$

$$= \hat{c}(\omega) - \sum_{i=1}^{4} C_{i} [1 + p_{i} \omega y_{0} + \frac{1}{2} (p_{i} \omega y_{0})^{2} + o(\omega^{2} y_{0}^{2})] / \gamma_{22}$$
(1.58)

Воспользовавшись граничными условиями (1.41), получаем:

$$\delta_0 = \frac{\Delta \hat{c}(\omega)}{\hat{c}(\omega)} = \omega^2 y_0^2 \frac{\sum_i C_i p_i}{2\gamma_{22}} + o(\omega^2 y_0^2), |\omega y_0| \to 0, \qquad (1.59)$$

то есть относительная погрешность оценки  $\hat{c}(\omega)$  имеет порядок  $(\omega y_0)^2$ . Учитывая, что в дифракционном эксперименте мы получаем значения дисторсий, усредненные по области влияния, то в геометрии Брэгга  $y_0 \sim \frac{\Lambda}{2}$ , и для периодического распределения примеси с периодом  $\lambda_c$  относительная

погрешность 
$$\delta_0 \sim (\pi \frac{\Lambda}{\lambda_c})^2$$
.

Для изотропного случая соответственно можно получить:

$$\delta_1 = \frac{\Delta \hat{c}(\omega)}{\hat{c}(\omega)} = \frac{1 - 2\nu}{2(1 - \nu)} \omega^2 y_0^2 + o(\omega^2 y_0^2), |\omega y_0| \to 0.$$
(1.60)

Как упоминалось выше, в [67, 68] используется следующий алгоритм нахождения  $\hat{c}(\omega)$  (а следовательно, и c(x)): предлагается, учитывая малость  $y_0$ , принять

$$H_i^T(\omega, y_0) \approx H_i^T(\omega, 0) \tag{1.61}$$

и искать  $\hat{c}(\omega)$  следующим образом:

$$\hat{c}_{a}(\omega) = \frac{\hat{w}_{i}^{T}}{H_{i}^{T}(\omega, 0)} = \hat{c}(\omega) \frac{H_{i}^{T}(\omega, y_{0})}{H_{i}^{T}(\omega, 0)} = \hat{c}(\omega) B_{i}(\omega) \approx c(\omega), \qquad (1.62a)$$

$$B_i(\omega) = \frac{H_i^T(\omega, y_0)}{H_i^T(\omega, 0)},$$
(1.626)

где  $\hat{c}_a(\omega)$  - приближенное значение  $\hat{c}(\omega)$ . Выражения для  $H_i^T(\omega, y_0)$  в изотропном приближении имеют вид [66]:

$$H_{1}(\omega) = k[1 - \{\omega d \operatorname{ch}(\omega y) + 2\operatorname{sh}(\frac{\omega d}{2})(\omega y \operatorname{sh}(\frac{d - 2y}{2}\omega) - (1 - 2\nu)\operatorname{ch}(\omega \frac{d - 2y}{2}))\}/D] \quad (1.63)$$

$$H_2(\omega) = k\{\omega d \operatorname{ch}(\omega y) + 2\operatorname{sh}(\frac{\omega d}{2})(\omega y \operatorname{sh}(\frac{d-2y}{2}\omega) + (1-2\nu)\operatorname{ch}(\omega \frac{d-2y}{2}))\}/D$$
(1.64)

$$H_3(\omega) = H_4(\omega) = ik\{\omega d \operatorname{sh}(\omega y) - 2\operatorname{sh}(\frac{\omega d}{2})(\omega y \operatorname{ch}(\frac{d-2y}{2}\omega) - 2(1-\nu)\operatorname{sh}(\omega \frac{d-2y}{2}))\}/D(1.65)$$

где 
$$k = \frac{1+2\nu}{\pi(1-\nu)}, D = \operatorname{sh}(\omega d) + \omega d, \nu$$
 - коэффициент Пуассона.

В [68] по схеме (1.62) выполнено определение c(x) для модельного образца кварца с использованием компонент  $w_2^T$  и  $w_4^T$ , при этом во втором случае результат оказался неудовлетворительным. Это понятно, если учесть, что  $H_4 \rightarrow 0$  при  $\omega \rightarrow 0$ , поэтому при делении на  $H_4(\omega,0)$  могут возникать большие погрешности из-за общей неустойчивости такой процедуры к ошибкам (как экспериментальным, в определении  $w_4^T(x)$ , так и модельным, в оценке  $H_4(\omega, y)$ ).

Оценим точность алгоритма (1.62) при использовании  $w_2^T(x)$  для определения c(x). При этом ограничимся изотропным приближением, так как из-за сложности выкладок явные выражения для  $H_i(\omega, y)$  в анизотропном случае не были получены в [67]. Общие выводы будут справедливы и для анизотропного случая с точностью до коэффициентов.

$$B_2(\omega) = \frac{1}{1 - 2\nu} (\omega y_0 + (1 - 2\nu)) e^{-\omega y_0}.$$
 (1.66)

Из (1.62) и (1.66) видно, что в этом случае относительная погрешность

$$\delta_{2} = \frac{\Delta \hat{c}(\omega)}{\hat{c}(\omega)} = 1 - B_{2}(\omega) = 1 - (1 + \frac{\omega y_{0}}{1 - 2\nu})e^{-\omega y_{0}} \approx \approx -\frac{2\nu}{1 - 2\nu}\omega y_{0} + \frac{1 + 2\nu}{2(1 - 2\nu)}\omega^{2}y_{0}^{2} + o(\omega^{2}y_{0}^{2}), |\omega y_{0}| \to 0$$
(1.67)

То есть, погрешность  $\delta_2$  алгоритма (1.62) эквивалентна  $\omega y_0$ , что на порядок хуже, чем для  $\delta_1$  (см. (1.60)), и  $|\delta_2|$  возрастает с увеличением коэффициента Пуассона материала, тогда как  $|\delta_1|$  с ростом v убывает. Графики для погрешностей  $\delta_1$  и  $\delta_2$  приведены на рисунке 1.10.



Рисунок 1.10 Графики модулей погрешностей  $\delta_1$  и  $\delta_2$  определения функции  $\hat{c}(\omega)$  при  $y_0=1$  мкм, d=300 мкм, v=1/3

Полученные в данном разделе оценки относительных погрешностей  $\hat{c}(\omega)$ определения позволяют прямо не вычислить относительную погрешность для с(x). Однако, используя свойства преобразования Фурье в классе функций  $L_0^2(-l,+l)$ , можно оценить среднеквадратичную погрешность Используя равенство определения c(x). Парсеваля И неравенства Минковского и Коши-Буняковского, можно выписать следующую цепочку соотношений

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{2l}} \int_{-l}^{+l} |\Delta c(x)|^2 dx = \sqrt{\frac{1}{2l}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Delta \hat{c}(\omega)|^2 d\omega \leq \sqrt{\frac{1}{2l}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Delta \hat{c}(\omega)| dx =$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2l}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{c}(\omega)| \cdot |\delta(\omega)| d\omega \leq \sqrt{\frac{1}{2l}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{c}(\omega)|^2 d\omega \cdot \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |\delta(\omega)|^2 d\omega} =$$

$$= \sigma_c \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |\delta(\omega)|^2 d\omega},$$

$$rge \quad \delta = \frac{\Delta \hat{c}(\omega)}{\hat{c}(\omega)} = 1 - B(\omega), \quad \sigma_c = \sqrt{\frac{1}{2l}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{c}(\omega)|^2 d\omega} = \sqrt{\frac{1}{2l}} \int_{-l}^{+l} |\hat{c}(x)|^2 dx} - cpeghe-$$

квадратичное отклонение функции c(x) от среднего по кристаллу значения  $C_0$  - то есть характеристика самой функции распределения примеси.

Ограничивая диапазон рассматриваемых частот с учетом разрешающей способности метода  $l_0=10$  мкм частотой  $\omega_0 = 2\pi/l_0 \approx 0.6$ , получим для расчетов по формулам (1.61)-(1.62) (с учетом (1.66)):

$$\int_{-\omega_{0}}^{\omega_{0}} |\delta_{2}(\omega)|^{2} d\omega = 2[\omega_{0} + \frac{2}{y_{0}}e^{-\omega_{0}y_{0}}(\frac{\omega_{0}y_{0}+1}{1-2\nu}+1) - \frac{e^{-2\omega_{0}y_{0}}}{2y_{0}}((\frac{\omega_{0}y_{0}}{1-2\nu}+1)^{2} + (\frac{2\omega_{0}y_{0}+1}{2(1-2\nu)^{2}}) + \frac{1}{1-2\nu}) - \frac{4}{y_{0}}\frac{1-\nu}{1-2\nu} + \frac{1}{2y_{0}}(1 + \frac{1}{1-2\nu} + \frac{1}{(1-2\nu)^{2}})]$$

$$(1.69)$$

а для  $L(\hat{w}_i^T)$  (1.53)-(1.54) соответственно:

$$\int_{-\omega_0}^{\omega_0} |\delta_1(\omega)|^2 d\omega = 2 \frac{1 - 2\nu}{1 - \nu} [\omega_0 + \frac{2}{y_0} e^{-\omega_0 y_0} (\omega_0 y_0 + 2) - \frac{e^{-2\omega_0 y_0}}{2y_0} ((\omega_0 y_0)^2 + 3\omega_0 y_0 + \frac{5}{2}) - \frac{11}{4y_0}] (1.70)$$

Принимая  $\omega_0 = 0,6$ ,  $y_0 = 1$  мкм для расчетных схем (1.61)-(1.62) и (1.57) получим оценки среднеквадратичной погрешности  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  соответственно: при  $v=1/3 - \sigma_1 \le \sigma_c 0,04$ ,  $\sigma_2 \le \sigma_c 0,42$ ; при  $v=0,2 - \sigma_1 \le \sigma_c 0,055$ ,  $\sigma_2 \le \sigma_c 0,10$ , то есть в первом случае на порядок, а во втором - почти в два раза  $L(\hat{w}_i^T)$  дает лучшее приближение, чем (1.61)-(1.62).

Вообще, при достаточно малых  $\omega$  (см. (1.60), (1.67)), при  $\nu \rightarrow 0$ 

$$\delta_1(\omega) \to \frac{1}{2}\omega^2 y_0^2; \quad \delta_2(\omega) \to \frac{1}{2}\omega^2 y_0^2, \tag{1.71}$$

чем и объясняется близость результатов при малых v.

Таким образом, проведенный анализ погрешностей показывает хорошую точность восстановления профиля функции c(x) при использовании линейной комбинации компонент тензора полной дисторсии (1.55)-(1.57). Так же можно видеть, что предлагаемый нами подход обеспечивает точность, на порядок превосходящую точность метода передаточных функций, развитого в [66-68]. С другой стороны становится понятным полученное в [68] хорошее согласие восстановленного профиля c(x) с исходным для кварца (v=0,052) и плохое – для кремния (v~0,3). Это связано с резким ростом вычислительной погрешности при увеличении v в методе передаточных функций.

1.3.3 Выбор условий дифракционного топографического эксперимента для характеризации примесных неоднородностей в кристаллах

1.3.3.1 Выбор отражений для проведения рентгенотопографического эксперимента

Как следует из (1.55), в общем случае для отыскания c(x) необходимо знать четыре компоненты  $w_{ij}^T$ . В общем случае косонесимметричной съемки  $\alpha_g$  является функцией всех четырех компонент тензора дисторсии **W** (1.19). Поэтому, проводя съемки от четырех различных отражающих плоскостей, можно получить систему из четырех линейных уравнений типа (1.19) относительно  $w_{ij}^T$  (*i*,*j*=1,2).

Однако при этом условия эксперимента должны обеспечивать корректную разрешимость системы уравнений (1.19). Для этого необходимо выполнение следующих условий.

Во-первых, значения компонент  $w_{ij}^T$  тензора дисторсий должны быть одинаковыми для всех съемок в каждой точке изображения. Поскольку  $w_{ij}^T$  вблизи поверхности нелинейно меняются по глубине [1], то это означает, что условия всех съемок должны обеспечивать равенство, или по крайней мере,

возможно большую близость значений эффективных глубин, на которых формируется изображение в каждом из отражений.

Во-вторых, очевидным требованием разрешимости системы уравнений (1.19) является невырожденность ее матрицы  $\mathbf{D} = (d_{ij}) = s_i g_j$ , то есть должно выполняться условие

 $\det \mathbf{D} \neq \mathbf{0}. \tag{1.72}$ 

То есть векторы **s**<sub>1</sub> и **g** используемых отражений должны быть таковы, чтобы строки матрицы **D** были линейно независимы.

Для реализации первого из указанных требований удобнее всего использовать отражения от плоскостей с одинаковыми наборами индексов  $\{hkl\}$  и углами наклона к поверхности кристалла. Однако в этом случае, как правило, система отражающих плоскостей обладает нетривиальной (то есть отличной от единичной) группой симметрии. Поэтому на стадии подготовки эксперимента обязательно должна быть проверена выполнимость условия (1.72), так как в данном случае для его выполнения еще недостаточно некомпланарности используемых векторов дифракции. Если оказывается, что условие (1.72) не выполняется, то линейной независимости уравнений системы (1.19) можно добиться путем поворота образца вокруг вектора дифракции (оптимально – на один и тот же угол), то есть, перейдя к случаю косонесимметричной съемки. Если используются отражения от плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями и одинаковым поворотом вокруг вектора дифракции, то условия съемок обеспечивают разрешимость системы уравнений (1.19) в том случае, если множество всех пар векторов g и соответствующих им векторов s<sub>1</sub>, не имеет общих элементов симметрии с исследуемым полем дисторсий (см. [76]).

1.3.3.2 Модельный эксперимент по восстановлению заданного распределения  $\varepsilon_{xx}^{0}$ 

Важным свойством для практического применения любого метода, а в особенности в случае приближенного решения задачи, является его устойчивость к погрешностям измерений. Одним из возможных источников существенных погрешностей разрабатываемого метода может служить большая величина градиента концентрации, как локально - в случае наличия изломов или разрывов функции распределения примеси, так и глобально - в случае, когда период неоднородности слишком мал. В этом случае, из-за формирования интенсивного экстинкционного контраста на рентгеновской эффективной топограмме, между разориентацией СВЯЗЬ решетки И интенсивностью дифрагированной волны перестает быть линейной. Пренебрежение ЭТИМ обстоятельством будет приводить к трудно контролируемой ошибке определения компонент дисторсии. Для оценки степени влияния этого фактора был проведен модельный эксперимент по функции распределения примеси на основе восстановлению набора рентгенотопографических изображений, полученных методом численного моделирования.

В качестве модельного объекта рассматривалась пластина кремния толщиной 300 мкм с поверхностью, параллельной плоскостям (112). Направление оси у совпадало с направлением внутренней нормали к поверхности, а ось x, перпендикулярная слоям с постоянной концентрацией примеси, совпадала с направлением  $[\overline{1}\overline{1}1]$ . Рассматривались два типа пеквазипластической риодического распределения деформации  $\mathcal{E}^{0}_{rr}$ В изотропной модели - с периодами  $\lambda_c = 150$  мкм и  $\lambda_c = 450$  мкм. Значение коэффициента Пуассона принималось равным v=0,35. Для каждого из используемых отражений по исходному распределению  $\mathcal{E}_{xx}^0$  была рассчитана прямо, по формуле (1.21) с использованием полученных в [66] передаточных функций (1.63)-(1.65), эффективная разориентация решетки  $\alpha_{g}^{0}$ . Она ис-
пользовалась при моделировании изображений плосковолновых рентгеновских топограмм.

Плосковолновые рентгенотопорафические изображения моделировались путем численного решения уравнений Такаги для случая кососимметричной съемки в геометрии Брэгга в отражениях  $(1\overline{3}\overline{5})$ ,  $(\overline{1}\overline{5}\overline{3})$ ,  $(\overline{3}1\overline{5})$ ,  $(\overline{5}\overline{1}\overline{3})$  с поворотом на угол 15° вокруг вектора дифракции при динамических отклонениях ±0,8, ±1,0 и ±1,1 от точного угла Брэгга. В качестве рабочего было принято характеристическое излучение CuK $\alpha_1$ . При описанных условиях угол Брэгга составил  $\theta$ =57°, углы падения и отражения: -1,1° и 66,9°, соответственно, глубина экстинкци  $\Lambda = 21,1$  мкм. Форма кривой отражения приведена на рисунке 1.11.



Рисунок 1.11 Кривая дифракционного отражения от плоскостей  $(1\overline{3}\overline{5})$ ,  $(\overline{1}\overline{5}\overline{3})$ ,  $(\overline{3}1\overline{5})$ ,  $(\overline{5}\overline{1}\overline{3})$  для Si (112) в излучении CuK $\alpha_1$ 

Рассчитанные изображения топограмм в отражении (1 $\overline{35}$ ) представлены на рисунке 1.12. На рисунке 1.13 представлены профили распределение интенсивности на расчетных изображениях, а также исходное распределение квазипластической деформации  $\alpha_{g}^{0}(x)$ .



Рисунок 1.12, а - расчетные изображения топограмм кристалла Si с периодическим распределением примеси (период распределения  $\lambda_c = 150$  мкм, CuK $\alpha_1$ , отражение (1 $\overline{3}\overline{5}$ ))



Рисунок 1.12, б - расчетные изображения топограмм кристалла Si с периодическим распределением примеси (период распределения  $\lambda_c = 450$  мкм, CuK $\alpha_1$ , отражение (1 $\overline{3}\overline{5}$ ))



Рисунок 1.13 Исходное и восстановленные с использованием модельных рентгенотопографических изображений распределения  $\varepsilon_{xx}^{0}$  при различных значениях параметра отклонения  $\eta$ :

- а , б для распределения с периодом  $\lambda_c = 150$  мкм;
- в, г для распределения с периодом  $\lambda_c = 450$  мкм;
- исходное распределение; - восстановленное распределение

При обратном восстановлении профиля c(x) из расчетных топограмм зффективная разориентация  $\alpha_g$  определялась с помощью кривой отражения идеального кристалла. Набор из четырех  $\alpha_g$ , измеренных при различных векторах g, позволяет получит систему четырех линейных уравнений (1.19) относительно неизвестных  $w_{ij}^T$  с матрицей  $\mathbf{D} = (d_{ij}) = s_i g_j$ . Решение этой системы для каждой точки поверхности кристалла дает распределение искомых четырех компонент дисторсии  $w_{ij}^T$ , две из которых -  $w_{11}^T$  и  $w_{22}^T$  используются для восстановления исходного распределения функции  $\varepsilon_{xx}^0$  по (1.57).Исходные И формуле восстановленные распределения c(x)представлены на рисунке 1.13.

Как можно видеть на рисунке 1.13, наилучшие результаты восстановления функции  $\varepsilon_{XX}^{0}$  получены для обоих типов модельного распределения при динамических отклонениях рабочей точки  $|\eta| \ge 1,0$ . При  $|\eta| = 0,8$  согласие неудовлетворительное, причем при  $\eta = -0,8$  ошибка значительно больше, чем при  $\eta = +0,8$ .

1.3.3.3 Особенности формирования экстинкционного контраста в геометрии Брэгга и его влияние на точность определения  $\varepsilon_{xx}^0$ 

Как было показано выше, погрешность восстановления функции c(x) в приближении (1.55) не превышает 10 % (рисунок 1.10). Вместе с тем, как видно на рисунке 1.13, в некоторых случаях погрешность модельного эксперимента (в особенности при  $|\eta| = 0.8$ ) существенно больше и может превосходить даже 100 % (рисунок 1.13, а,  $\eta = -0.8$ ). Наиболее вероятно, что это связано с невыполнением одного из исходных условий, а именно – приближения Бонзе (1.3). Если соотношение (1.3) выполняется достаточно точно, то распределение интенсивности на топограмме должно

приблизительно соответствовать форме вариаций эффективной разориентации  $\alpha_{g}$ .

На рисунке 1.14 приведены профили интенсивности на топограммах, рассчитанных для распределения c(x) с периодом  $\lambda_c=150$  мкм при  $\eta = 0 \div -1, 0$ .



Рисунок 1.14 Распределение интенсивности на расчетных топограммах для неоднородности с периодом 150 мкм при  $\eta = 0 \div -1,0$ 

Видно, что только при  $\eta = -1,0$  профиль интенсивности хорошо соответствует исходной пилообразной форме c(x). При  $0 \ge \eta \ge -0,8$  обращает на себя внимание дополнительный максимум «1», который отчетливо проявляется вблизи области с максимальным градиентом деформации. Таким образом, можно полагать, что в интервале  $\eta = 0 \div -1,0$  формируется достаточно интенсивное экстинкционное изображение полос неоднородности, причем его интенсивность зависит от  $\eta$  и это является причиной погрешности при восстановлении функции c(x). Для оценки этого

влияния рассмотрим особенности формирования экстинкционного контраста при дифракции в геометрии Брэгга.

Для качественного понимания ситуации можно воспользоваться аналитическим решением задачи для случая постоянного градиента деформации, полученным в [29]. Также, для постоянного градиента деформации в случае слабых деформаций в [78] было получено решение на основе теории эйконала.

Решение [29] построено на основе функций Вебера. Из-за малой изученности данного класса функций это решение очень сложно для применений, в том числе для физического анализа. Однако для случая

$$\beta_{yy} = \frac{\Lambda}{\cos^2 \theta} \frac{\partial^2 \mathbf{g} \mathbf{u}}{\partial y^2} = const \ll \frac{1}{\Lambda}$$
 (здесь  $\beta_{yy}$  - эффективный градиент

деформации,  $\Lambda$  - экстинкционная длина) на основе асимптотики функций Вебера при  $|\eta| \ge 1$  в [29] получено выражение, которое в принятых нами обозначениях может быть записано в виде:

$$I_{1} = \left| -\frac{1}{\eta \mp \sqrt{\eta^{2} - 1}} \left[ 1 - 2i\sqrt{\eta^{2} - 1} \times \exp(-i\frac{\pi^{2}}{\Lambda \cos^{2}\theta} \frac{1}{\beta_{yy}} \eta \sqrt{\eta^{2} - 1}) \right]^{2} . (1.73)$$

Для непоглощающего полубесконечного кристалла (56) принимает вид:

$$I_{1} = (\eta \pm \sqrt{\eta^{2} - 1})^{2} \left[ 4\eta^{2} - 3 - 4\sqrt{\eta^{2} - 1} \times \sin(\frac{\pi^{2}}{\Lambda \cos^{2} \theta} \frac{1}{\beta_{yy}} \eta \sqrt{\eta^{2} - 1}) \right].(1.74)$$

Выражения (1.73), (1.74) справедливы при  $\eta\beta_{yy} < 0$  - в противном случае, как известно, вектор Пойнтинга всегда направлен вглубь кристалла и профиль кривой дифракционного отражения описывается выражением для идеального кристалла [3]. В случае же  $\eta\beta_{yy} < 0$  при  $|\eta| \ge 1$  имеет место рост интенсивности на одном из склонов кривой отражения так, что  $I_g \rightarrow 1$  при  $|\eta| \rightarrow \infty$ . Таким образом, кривая отражения приобретает резко асимметричный вид за пределами области полного отражения (рисунок 1.15). При этом выражения (1.73), (1.74) предсказывают возникновение осцилляций

(экспоненциальный член в скобках), период которых сильно зависит от величины  $\beta_{yy}$  - чем меньше  $\beta_{yy}$ , тем меньше период.

Решение [78], полученное в рамках теории эйконала имеет вид:

$$I_1 = \left[1 - (\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1})^2\right]^2 + (\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1})^2$$
(1.75)

Заметим, что при усреднении осцилляций выражение (1.74) оказывается полностью эквивалентным (1.75) (рисунок 1.15) несмотря на то, что в [78] рассматривалась другая компонента градиента деформации, отличная от  $\beta_{yy}$ ,

а именно 
$$\beta_{01} = \frac{\Lambda}{\cos^2 \theta} \frac{\partial^2 \mathbf{gu}}{\partial s_0 \partial s_1} = const$$
 ( $s_0, s_1$  – единичные векторы в

направлениях падающей и отраженной волн соответственно). Как и в рассмотренном выше случае, решение [78] справедливо для случая  $\eta\beta_{yy} < 0$  и только за пределами области полного отражения, поскольку теория эйконала неприменима к волновым полям, амплитуда которых имеет мнимую часть.



Рисунок 1.15 Кривые дифракционного отражения идеального непоглощающего кристалла и кристалла с малым градиентом деформации

Таким образом, за рамками выполненных ранее исследований осталась область углов при  $|\eta| \le 1$ . Проведем для этого случая анализ с помощью представления (1.7) с функцией Римана (1.13). В этом случае

$$\frac{\partial R(s_0, s_1)}{\partial s_0} = \frac{\pi \cos\theta}{\Lambda} \frac{J_1(\frac{2\pi \cos\theta}{\Lambda} \sqrt{s_0 s_1})}{\sqrt{s_0 s_1}},$$
(1.76)

 $\alpha_g^*$  берется в форме (1.66), интегрирование проводится по треугольнику *ABD* (рисунок 1.16).



Рисунок 1.16 Схема, поясняющая расположение координатных осей и область интегрирования

Волновое поле идеального кристалла (1.14) в координатах ( $s_0, s_1$ ) для случая  $|\eta| \le 1$  принимает вид:

$$E_{0}^{id} = \exp\left(-i\frac{\pi\cos\theta}{\Lambda} \left[ (\eta - i\sqrt{1 - \eta^{2}})s_{0} + (\eta + i\sqrt{1 - \eta^{2}})s_{1} \right] \right),$$
(1.77)  
$$E_{1}^{id} = -(\eta - i\sqrt{1 - \eta^{2}})E_{0}^{id}$$

Введем ортогональную систему координат  $x = (s_0 + s_1)\cos\theta$ ,  $z = (s_0 - s_1)\sin\theta$  (рисунок 1.16). Рассмотрим кристалл с постоянным градиентом деформации таким, что  $\mathbf{gu} = \beta_z z^2$ , полагая при этом

$$\beta_z \ll \frac{1}{\Lambda^2}$$
. Принимая на поверхности кристалла  $\alpha_g^*(x,0) = 0$ , имеем:  
 $\alpha_g^*(x,z) = -2\Lambda\beta_z z \operatorname{tg} \theta.$ 
(1.78)

В первом порядке теории возмущений будем использовать в формуле (1.7) в подинтегральных выражениях вместо  $E_1$  волновое поле идеального кристалла  $E_1^{id}$ . Также для удобства введем систему координат  $s'_0 = s_{0D} - s_0$ ,  $s'_1 = s_{1D} - s_1$  (рисунок 1.16). Положим расстояние *BD* достаточно большим ( $|BD| >> \Lambda$ , так что  $E_1(B) \approx 0$ ) – это позволит перейти к бесконечным пределам интегрирования в (1.7).

Тогда кинематический интеграл (с учетом (1.77)-(1.78)) равен

$$E_{kin} = i \frac{2\pi \cos\theta}{\Lambda} \int_{0}^{\infty} \alpha_{g}^{*} E_{1}^{id} ds_{1} = -i\beta_{z} \frac{4\Lambda^{2}}{\pi} tg(\theta)(\eta - i\sqrt{1 - \eta^{2}})^{3}.$$
(1.79)

Для динамического интеграла, проводя интегрирование с учетом (1.76)-(1.78), получаем:

$$E_{dyn} = -i\frac{2\pi\cos\theta}{\Lambda} \int_{0}^{\infty} \int_{s_0}^{\infty} \alpha_g^* E_1^{id} \frac{\partial R}{\partial s_0} ds_1' ds_0' =$$

$$= i\beta_z \frac{4\Lambda^2}{\pi} tg(\theta)(\eta - i\sqrt{1 - \eta^2}) \left[ (\eta - i\sqrt{1 - \eta^2})^2 + \frac{1}{4(1 - \eta^2)} \right]$$
(1.80)

Поскольку на поверхности кристалла  $E_1^{id} = -(\eta - i\sqrt{1-\eta^2})$  и  $|E_1^{id}|^2 = 1$ , то интегралы (1.79) и (1.80) можно представить в виде:

$$E_{kin} = E_1^{id} q_{kin} B, \quad q_{kin} = i(\eta - i\sqrt{1 - \eta^2})^2 = 2\eta\sqrt{1 - \eta^2} + i(2\eta^2 - 1) \quad (1.81)$$

$$E_{dyn} = E_1^{id} q_{dyn} B, \quad q_{dyn} = -i\left[(\eta - i\sqrt{1 - \eta^2})^2 + \frac{1}{4(1 - \eta^2)}\right] =$$

$$= -2\eta\sqrt{1 - \eta^2} - i(2\eta^2 - 1 + \frac{1}{4(1 - \eta^2)})$$

$$B = \frac{4\Lambda^2}{\pi} tg(\theta)\beta_z$$
(1.82)

Оба интеграла (1.79) и (1.80) расходятся при  $\eta = \pm 1$ , однако при этом  $E_{kin} \rightarrow \pm i$ , а  $E_{dyn} \rightarrow -i\infty$ . Такое поведение  $E_{dyn}$  является следствием использованных приближений. Из-за зависимости  $\alpha_g^*$  от *z* динамическое

отклонение также меняется по глубине кристалла:  $\eta(z) = \eta_0 + \alpha_g^*(z)$  ( $\eta_0$  динамическое отклонение на поверхности кристалла). Поскольку при определенном *z* значение  $|\eta(z)|$  достигает 1, а с приближением к краям области полного отражения глубина проникновения лучей в кристалл растет

как 
$$\sim \frac{\Lambda}{\sqrt{1-\eta_0^2}}$$
, то вблизи  $|\eta_0|=1$  в значение  $E_{dyn}$  существенный вклад вносят

области кристалла, где уже  $|\eta|>1$ , что в рамках рассматриваемой модели некорректно. Поэтому, вообще говоря, следует ограничить рассмотрение некоторым интервалом  $\eta_0$ , таким что  $z_1 >> \frac{\Lambda}{\sqrt{1-\eta_0^2}}$ , где  $z_1$  находится из

условия  $1 = \eta(z_1) = |\eta_0| + |\alpha_g^*(z_1)| = |\eta_0| + 2\Lambda |\beta_z| z_1 t g \theta$ . Отсюда можно получить:  $|\eta_0| < 1 - \sqrt[3]{2\Lambda^4 \beta^2 t g^2 \theta}$ . Данное соотношение также накладывает ограничения и на  $\beta$ : например, чтобы работать внутри интервала  $|\eta_0| < 0.9$ ,  $|\beta|$ не должно превышать  $\frac{0.022}{\Lambda^2 t g \theta}$ .

Окончательно, с учетом (1.81), (1.82) и в виду малости *B*, интенсивность в точке *D* может быть выражена следующим образом:

$$I_{1}(D) = |E_{1}(D)|^{2} = |E_{1}^{id}|^{2} |1 + (q_{kin} + q_{dyn})B|^{2} =$$
  
= 1 + 2[Re(q\_{kin} + q\_{dyn})]B + [(Re(q\_{kin} + q\_{dyn}))^{2} + (Im(q\_{kin} + q\_{dyn}))^{2}]B^{2} \approx (1.83)  
\approx 1 + 2[Re(q\_{kin} + q\_{dyn})]B

В случае постоянного градиента деформации, как можно видеть из (1.81), (1.82),  $\operatorname{Re}(q_{kin}) = -\operatorname{Re}(q_{dyn})$  и суммарная интенсивность равна интенсивности отражения от идеального кристалла. Однако при других условиях это равенство может нарушаться. Действительно, положим

$$\alpha_g^*(x,z) = -2\Lambda \operatorname{tg} \theta \, \omega z \cos(\omega x) e^{-\omega z}, \quad \omega = \frac{2\pi}{\lambda_c}.$$
(1.84)

Такое поле деформаций характерно для кристалла с неоднородным распределением точечных дефектов с периодом  $\lambda_c$  [65]. Тогда, как показывает численное интегрирование выражений (1.79), (1.80) (где  $\alpha_g^*$  берется в форме (1.84)), наблюдается сильное изменение соотношения между  $\operatorname{Re}(q_{kin})$  и  $\operatorname{Re}(q_{dyn})$  (рисунок 1.17).



Рисунок 1.17 Зависимость отношения  $k = \frac{\text{Re}(q_{kin} + q_{dyn})}{\text{Re}(q_{kin})}$  от периода неоднородности по результатам численного интегрирования (1.79), (1.80) с полем деформаций (1.84) при  $\eta = -0.5$ 

Можно видеть, что k > 0 практически на всем интервале, за исключением узкой области вблизи  $\lambda_c = 2\Lambda$ , при этом  $\operatorname{Re}(q_{kin}) + \operatorname{Re}(q_{dyn}) = k \operatorname{Re}(q_{kin})$ . Учитывая, что общий характер найденных зависимостей  $\operatorname{Re}(q_{kin})$  и  $\operatorname{Re}(q_{dyn})$  от  $\eta$  должен сохраняться при  $\lambda_c >> \Lambda$ , (1.83) принимает вид:

$$I_1(D) \approx 1 + 2k [\operatorname{Re}(q_{kin})] B = 1 - 4k B \eta \sqrt{1 - \eta^2}$$
 (1.85)

В этом случае контраст изображения (то есть превышение интенсивности изображения деформированной области над интенсивностью изображения идеального кристалла) будет равен

$$T_1(D) \approx -16k\beta_z \frac{\Lambda^2}{\pi} \operatorname{tg}^2 \theta \eta \sqrt{1 - \eta^2} \,. \tag{1.86}$$

Отсюда видно, что при  $|\eta| < 1$  экстинкционный контраст  $T_1(D)$  имеет точки экстремума вблизи краев области полного отражения (при  $\eta = \pm \sqrt{\frac{1}{2}} \approx \pm 0.7$ ) и носит знакопеременный характер, который определяется знаками  $k, \beta_z, \eta$ . Также из (1.86) (и (1.74), (1.75)) следует, что при  $|\eta| \rightarrow 1$ экстинкционный контраст  $T_1(D) \rightarrow 0$ , что и объясняет наилучшие результаты при восстановлении профиля распределения примеси по набору рентгеновских топограмм при  $|\eta| = 1$ .

Следует отметить, что в случае слабых деформаций вообще экстинкционный контраст носит интерференционный характер, то есть определяется амплитудами прямой и динамической волн, а не их интенсивностями. Действительно, в общем случае контраст изображения в точке *D* можно записать как

$$T_{1}(D) = I_{1}(D) - |E_{1}^{id}|^{2} = |E_{1}^{id} + E_{kin} + E_{dyn}|^{2} - |E_{1}^{id}|^{2} = |E_{1}^{id}|^{2} |1 + Q_{kin} + Q_{dyn}|^{2} - |E_{1}^{id}|^{2} = |E_{1}^{id}|^{2} \left\{ 2 \left[ \operatorname{Re}(Q_{kin} + Q_{dyn}) \right] + |Q_{kin}|^{2} + |Q_{dyn}|^{2} + 2 \left[ \operatorname{Re}(Q_{kin}) \operatorname{Re}(Q_{dyn}) + \operatorname{Im}(Q_{kin}) \operatorname{Im}(Q_{dyn}) \right] \right\},$$
(1.87)  
$$Q_{kin} = \frac{E_{kin}}{E_{1}^{id}}, \quad Q_{dyn} = \frac{E_{dyn}}{E_{1}^{id}}$$

В случае сильных деформаций, когда  $| \operatorname{Re}(Q_{kin}) | >> 1$ , контраст прямого изображения определяется величиной  $|E_1^{id}|^2 |Q_{kin}|^2 >> |\operatorname{Re}(Q_{kin})|$ , то есть будет всегда положительным независимо от знаков градиента деформации и  $\eta_0$ . При этом динамическое изображение всегда будет ослаблено по отношению к изображению идеального кристалла. Также значительной величины, сравнимой с интенсивностями динамического изображения и изображения идеального кристалла будет достигать член, стоящий во вторых скобках выражения (1.87).Это квадратных слагаемое описывает интерференцию прямого И динамического изображений, то есть интенсивность промежуточного изображения.

Напротив, в случае слабых деформаций, когда  $|\operatorname{Re}(Q_{kin})| << 1$  и  $|\operatorname{Re}(Q_{dyn})| << 1$ , все квадратичные члены становятся пренебрежимо малыми, и мы имеем

$$T_1(D) \approx 2 |E_1^{id}|^2 \operatorname{Re}(Q_{kin}) + 2 |E_1^{id}|^2 \operatorname{Re}(Q_{dyn}).$$
(1.88)

В данном случае дифракционный контраст является результатом интерференции прямой и динамической волн с волновым полем идеального кристалла. Важно отметить, что в данном случае и прямое, и динамическое изображения могут иметь контраст обоих знаков, что определяется знаками  $\text{Re}(Q_{kin})$  и  $\text{Re}(Q_{dyn})$  соответственно.

Для локализованных дефектов, размер которых много меньше  $\Lambda$ , динамическое изображение сильно ослаблено (как было показано в [37]), и знак контраста определяется знаком  $\text{Re}(Q_{kin})$ . Для протяженных дефектов, размер которых много больше  $\Lambda$ , как было показано выше, будет также иметь значение и соотношение между величинами  $\text{Re}(Q_{kin})$  и  $\text{Re}(Q_{dyn})$ . При этом, поскольку априори это соотношение, как правило, неизвестно, нельзя заранее предсказать и знак наблюдаемого контраста, то есть качественный анализ типа деформации по характеру наблюдаемого контраста в области полного отражения невозможен. В этом состоит главное отличие области полного отражения от области  $|\eta| > 1$ , где, как было показано выше, всегда  $T_1 \ge 0$ .

На рисунке 1.18, а, б представлены результаты анализа контраста топограмм, рассчитанных в модельном эксперименте в отражении  $(1\overline{3}\overline{5})$  при  $\eta_0 = \pm 0.8$ .

Ориентационный контраст  $T_1^O$  рассчитывался по формуле:

$$T_1^O = \alpha_g^* \frac{dI_1}{d\eta}(\eta_0),$$
 (1.89)

где  $\alpha_g^*$  - эффективная разориентация - бралась на поверхности кристалла, а производная  $\frac{dI_1}{d\eta}$  в точке  $\eta_0$  рассчитывалась по кривой отражения, (рисунок 1.11).



Рисунок 1.18 Соотношение полного, ориентационного и экстинкционного контраста для кристалла Si с пилообразным распределением примеси (рисунок 1.13) в отражении  $(1\overline{3}\overline{5})$ : а - при  $\eta_0 = -0.8$ ; б - при  $\eta_0 = +0.8$ ; в - эффективная разориентация  $\alpha_g^*$  и градиент деформации  $\frac{\partial \alpha_g^*}{\partial z}$ ; г - экстинкционный контраст, найденный из расчетных топограмм  $(T_1^{E1})$  и по формуле (1.86)  $(T_1^{E2})$ 

Экстинкционный контраст  $T_1^{E1}$  определялся как разность полного контраста  $T_1^T$ , полученного непосредственно в результате расчета топограмм, и ориентационного контраста  $T_1^O$ . Можно видеть, что как полный контраст, так и его составляющие меняют знак при переходе на противоположный склон кривой отражения.

На рисунок 1.18, в представлены эффективная разориентация и градиент деформации по нормали к поверхности кристалла, вычисленные для поля упругих дисторсий, использованного при моделировании топограмм. Далее, по формуле (1.86) рассчитывался экстинкционный контраст  $T_1^{E2}$  в приближении постоянного градиента деформации. На рис. 18г можно видеть, что результаты всех расчетов хорошо согласуются между собой: совпадают и знаки, и характер всех кривых. При этом  $T_1^{E2}$  примерно в 4 раза больше  $T_1^{E1}$ , однако это связано с частичной компенсацией прямого изображения динамическим, а также с неучетом поглощения при выводе формул (1.79), (1.80), (1.86).

Также данное сравнение подтверждает, что в рассмотренном случае экстинкционный контраст является знакоперемнным и пропорционален величине  $\beta_z$ , а не ее квадрату, то есть действительно является интерференционным.

## 1.3.4 Экспериментальная оценка распределения кислорода в кремнии

Применение описанной выше методики было продемонстрировано в [76] на примере определения неоднородности распределения кислорода в кремнии.

В качестве образца была использована монокристаллическая пластина Si *n*-типа с удельным сопротивлением ~100 Ом·см, выращенного методом Чохральского, вырезанная вдоль оси роста [111] параллельно плоскостям (112)<sup>1</sup>. Средняя концентрация кислорода в образце, определенная по интенсивности спектров ИК-поглощения, составила 1,4·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Съёмки проводили в излучении СuK<sub>*a*<sub>1</sub></sub> на уровне 50 % интенсивности дифракционного максимума на большеугловом склоне кривой отражения. Кристаллмонохроматор из монокристалла Si имел коэффициент асимметрии  $b^{-1}=50$ ,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Образец предоставлен Н.И. Пузановым (ПХМЗ)

который обеспечивал получение кривых отражения с полушириной, близкой к теоретической (~4,4"). Использовали серию из четырех асимметричных отражений от плоскостей  $(1\overline{3}\overline{5})$ ,  $(\overline{1}\overline{5}\overline{3})$ ,  $(\overline{3}1\overline{5})$ ,  $(\overline{5}\overline{1}\overline{3})$  с поворотом на угол 10° вокруг вектора дифракции. Точность стабилизации углового положения образца в процессе съемки составляла 2% от амплитуды максимума. Изображения получали на фотопластинках для ядерных исследований типа Р с толщиной эмульсии 50 мкм. Ввод оптически увеличенного изображения с фотопластинки в компьютер осуществлялся при помощи видеокамеры через бинокулярный микроскоп.

С целью определения реального масштаба почернений на исследуемом изображении искусственно создавались две области, которые условно можно назвать "абсолютно светлым полем" и "абсолютно тёмным полем". Для "абсолютно поля" получения светлого на выходной поверхности исследуемого образца закрепляли отрезок вольфрамовой проволоки диаметром 100 мкм. При этом на фотопластинке образуется незасвеченная область, условно соответствующая полному выходу образца из отражающего положения. "Абсолютно светлое поле" несет в себе информацию о паразитном фоне, возникающем в процессе проявления (химическая вуаль) и из-за облучения фотопластинки рассеянным рентгеновским излучением.

Отрезок такой же проволоки, помещенный на фотопластинку во время ввода изображения в компьютер, создавал "абсолютно тёмное поле", которое условно соответствует полностью засвеченному участку фотопластинки. Эта область используется для получения информации о дополнительном фоне, который возникает при попадании рассеянного света на фотоприемник видеокамеры.

При вычислении эффективной разориентации  $\alpha_g^*$  в каждой точке изображения использовали теоретически рассчитанную кривую отражения идеального кристалла кремния (рисунок 1.11) и экспериментальную зависимость плотности почернения фотоматериала от поглощенной дозы рентгеновского излучения.

Обозначим: I - относительная интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения (в долях от максимальной интенсивности рефлекса); E - энергия рентгеновского излучения, прошедшего через фотопластинку за время экспозиции t, D - плотность почернения фотоматериала,  $D_0$  - плотность почернения "абсолютно светлого поля",  $D_1$  плотность почернения "абсолютно темного поля". Эти величины связаны следующими соотношениями:

$$I = f_1(\theta)$$

$$E = q_{\max} tI$$

$$D = f_2(E) \cdot (D_1 - D_0) + D_0,$$
(1.90)

где  $q_{max}$  – мощность дифрагированного пучка в максимуме кривой отражения,  $f_1$  - функция, описывающая форму кривой отражения,  $f_2$  - близкая к экспоненциальной (см. [79]) функция, описывающая зависимость почернения фотоматериала от величины поглощенной энергии.

Учитывая (1.90), интенсивность *I<sub>i</sub>* дифрагированного пучка в данной точке кристалла может быть определена по формуле

$$I_i = f_2^{-1} \left(\frac{D_i - D_0}{D_1 - D_0}\right) p / E_c,$$
(1.91)

где  $D_i$  - плотность почернения фотопластинки в данной точке изображения;  $E_c$  - средняя по поверхности образца энергия рентгеновского излучения, прошедшего через фотопластинку за время экспозиции, p - положение рабочей точки относительно максимума кривой отражения (в долях от максимальной интенсивности),  $f_2^{-1}$  - функция, обратная функции  $f_2$ .

Четыре изображения одного и того же участка кристалла, полученные при съемках в разных отражениях, вводили в память компьютера так, чтобы при наложении друг на друга они совпадали. Далее обработанные по формуле (1.91) изображения использовались в качестве левых частей системы (1.19). Компоненты *w<sub>ik</sub>*, найденные в результате решения системы линейных уравнений, также представлялись в виде изображений. Далее найденные компоненты дисторсий использовались для расчета функции распределения кислорода c(x) по формуле (1.55). В качестве модели точечного дефекта использовали изотропный центр дилатации с коэффициентами  $K_{ii}$ =0,19,  $K_{ij}$ =0 ( $i \neq j$ , i,j=1,2,3) [57]. Упругие константы кремния принимали равными ([80]):  $s_{11}$ =0,768·10<sup>-12</sup> см<sup>2</sup>/дин,  $s_{12}$ = -0,214·10<sup>-12</sup> см<sup>2</sup>/дин,  $s_{44}$ =1,256·10<sup>-12</sup> см<sup>2</sup>/дин. Расчет в изотропном приближении по формуле (1.57) дал близкие результаты при использовании значения v=0,35.

Серия исходных и обработанных описанным способом изображений для исследованного образца Si представлена на рисунке 1.19. Понижение слева направо общей интенсивности изображения компоненты поворотов  $\omega_{xy}$  (рисунок 1.19, е) свидетельствует о наличии слабого изгиба образца. В нижней части рисунок 1.20 представлен график распределения изменения концентрации кислорода вдоль линии AB.

Погрешность проведенных измерений не превышает 25 %, включая погрешность стабилизации образца (2 %), ошибки в оценке величин энергии, прошедшей через фотопластинки (1 %), модельную погрешность расчетного алгоритма (5-7 %) и нелинейность характеристик видеокамеры (10-15 %).

На рисунке 1.20 можно видеть, что вариации концентрации кислорода находятся в пределах  $\pm 1.10^{17}$  см<sup>-3</sup>, то есть на порядок меньше средней по кристаллу величины. Эта величина согласуется с величиной уменьшения концентрации кислорода в окрестности преципитата SiO<sub>2</sub>, которая была определена при анализе модели микродефекта в параграфе 1.2.2.5 (страница 49). Это согласие не случайно.



Рисунок 1.19 Изображение полос роста и распределение компонент дисторсии в пластине Si: а-г - исходные плосковолновые топограммы; д - распределение квазипластической деформации  $\varepsilon_{xx}^{0}$ ; е - распределение компоненты поворотов  $\omega_{xy}$ 



Рисунок 1.20 Распределение кислорода в кристалле Si, выращенном методом Чохральского. Диаграмма вариаций концентрации построена вдоль линии AB

На рисунке 1.21 представлены результаты отжига исследованного кристалла Si. Отжиг проводился на воздухе при температуре 1000 °С в течение 24 часов. На рисунке видно, что исходное полосчато-неоднородное распределение кислорода в образце переходит после отжига в полосчатораспределение микродефектов, причем неоднородное минимальное количество микродефектов образуется в тех областях кристалла, где концентрация кислорода была меньше. Другими словами, избыточная концентрация кислорода величиной ~ 1-2·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> выпадает в виде подтверждает разумность предложенной микродефектов, что модели микродефекта и связь микродефектов с примесью О в исследованных нами кристаллах.





Рисунок 1.21 Результаты отжига образца Si – плосковолновые топограммы, снятые в отражении (135) до отжига (а) и после отжига (б)

1.3.5 Заключение к разделу 1.3

Исследование решения обратной задачи теории упругости для пластин с одномерным распределением остаточных деформаций показывает, что функция распределения c(x) с хорошей точностью может быть реализована в виде линейной комбинации измеренных вблизи поверхности компонент дисторсии  $w_{ii}^T$ . В наиболее общем из рассмотренных случаев для определения

c(x) необходимо измерить четыре компоненты  $w_{ij}^{T}$ , а в ортотропном случае - достаточно двух. Проведена также оценка погрешностей определения c(x).

Найденное в работе приближенное представление функции c(x) как линейной комбинации компонент полной дисторсии пригодно (с учетом сделанных приближений и допущений) для определения распределения точечных дефектов методами рентгеновской топографии при съемке в геометрии Брэгга. Однако помимо этого найденное решение позволяет также определять концентрацию примеси локально - на основании измерения параметров решетки методами дифрактометрии. Это возможно потому, что для определения величины *с* в точке с координатой *х* по формулам (1.55)-(1.57) достаточно знать значения дисторсий только в этой точке, то есть не нужно измерять их распределение вдоль всего образца.

Необходимо отметить, что для определения c(x) описанным выше способом не требуется знания  $y_0$ - глубины, на которой измеряются эффективные значения дисторсий. Величина  $y_0$ , а точнее - соотношение  $y_0 / \lambda_c$  ( $\lambda_c$  - период неоднородности состава кристалла), влияет лишь на величину ошибки. Вообще же, допустимый диапазон  $y_0$  достаточно велик. Например, если принять в качестве допустимой погрешности  $\delta_1$  величину 5 %, то из (1.60) можно получить, что при  $\lambda_c$ =100 мкм для материалов с любыми v допустимое значение  $y_0$  составляет не менее 5 мкм, то есть величину, близкую к глубине экстинкции при съемке в геометрии Брэгга на мягком рентгеновском излучении. При больших значениях  $\lambda_c$  (характерных для кристаллов, выращенных по Чохральскому или из растворов) и принятой величине погрешности допустимое значение  $y_0$  возрастет.

Проведенный численный эксперимент по восстановлению c(x) на основе смоделированных рентгенотопографических изображений показывает, что простая формула (1.3) может применяться для анализа достаточно широкого диапазона функций распределения, особенно при надлежащем выборе условий съемки. Так в точке с динамическим отклонением  $\eta$ =+1,0 могут быть

получены хорошие результаты даже при сравнительно высоких градиентах c(x).

В случае существования в кристалле доминирующей примеси могут быть измерены вариации ее концентрации, как это продемонстрировано на примере анализа распределения кислорода в пластине кремния. Проведенные измерения показали, что чувствительность и разрешающая способность метода достаточны для количественной оценки изменений концентрации растворенного кислорода в полосах роста кристалла Si на уровне 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> и менее. Чувствительность можно несколько повысить, если использовать рефлексы более высокого порядка, имеющие более узкие кривые отражения и обратно, если вариации параметра решетки в кристалле велики, то можно использовать рефлексы более низкого порядка или изменить геометрию съемки (например, применить схему с дисперсией (+n,-m)).

1.4 Аппаратурное обеспечение плосковолновой рентгеновской топографии

Съемки плосковолновых рентгеновских топограмм выполнялись на прецизионном двухкристальном рентгеновском спектрометре ПДРС модульного типа, сконструированном и изготовленном в СКБ ИК РАН. Общий вид установки приведен на рисунке 1.22.

При съемке плосковолновых топограмм, когда полуширина кривой отражения может составлять десятые доли угловой секунды, а продолжительность эксперимента может превышать сутки, особую важность приобретает виброзащищенность установки, поскольку вибрации образца во время экспозиции приводят к неконтролируемому смещению рабочей точки по кривой отражения.



Рисунок 1.22 Прецизионный двухкристальный спектрометр ПДРС. 1 – оптический стол, 2 - воздушные сильфоны, 3 – гранитная плита, 4 – блок кристалла-монохроматора, 5 – кожух рентгеновской трубки, 6 – гониометр, 7 – электронный блок системы стабилизации образца, 8 – блок регистрации Robotron 2046, 9 – сцинтилляционный детектор БДС-5, 10 – генератор пилообразного напряжения Г6-31, 11 – держатель образца.

Спектрометр смонтирован на мощном оптическом столе 1, снабженном воздушными сильфонами 2, на которые установлена массивная гранитная плита 3 размерами 1,5×0,5×0,2 м и весом 750 кг. Собственная частота колебаний такой конструкции составляет ~2 Гц. На рисунке 1.23 приведены виброграммы, из которых видно, что во всем диапазоне частот свыше ~3 Гц стол обеспечивает хорошую виброзащищенность.



Рисунок 1.23 Частотные зависимости амплитуды вибраций вдоль осей x (а), y (б) и z (в) (ось z направлена вертикально) на полу и на поверхности стола ПДРС

На виброзащитном столе смонтирован (рисунок 1.22) блок кристалламонохроматора 4 с кожухом рентгеновской трубки 5. На поверхности стола гониометр 6, детальный ВИД установлен которого представлен на рисунок 1.24. На основании гониометра 6/1 монтируется гониометрическая головка 6/2 безлюфтовой конструкции с кристаллодержателем 6/3. Отсутствие люфтов обеспечивается, во-первых, отсутствием механических передач в конструкции самой головки (центр масс кристаллодержателя гониометрической расположен на азимутальной оси головки, что обеспечивает ее достаточную стабильность), а во-вторых, использованием 6/4 упруго деформируемой пластины В юстировочном узле кристаллодержателя.



Рисунок 1.24 Гониометр ПДРС. Цифрами обозначены: 6/1 – основание гониометра, 6/2 – гониометрическая головка, 6/3 – кристаллодержатель, 6/4 – пластина юстировочного узла, 6/5 – пьезогониометр

Гониометрическая головка сочленяется с основанием гониометра через пьезогониометр 6/5, состоящий (рисунок 1.25) из двух дисков 6/5/1, свободно закрепленных на общей оси, в которые вклеены 4 пары склеенных между собой пьезоэлектрических пластин 6/5/2.

Принцип действия пьезогониометра состоит в следующем. На каждую ИЗ двух склеенных между собой пластин подается напряжение противоположной полярности. В результате происходит изгиб пары и Достоинство поворот верхнего диска относительно нижнего. такой конструкции заключается, во-первых, в ее компактности (не требуется использования рычагов и больших столбиков пьезоэлементов, как это имеет место в случае использования пьезодвигателей), а во-вторых, пьезогониометр обеспечивает поворот в диапазоне углов до 8', что на порядок превосходит диапазон любого пьезодвигателя.



Рисунок 1.25 Схема устройства пьезогониометра: 6/5/1 – диски с посадочной резьбой, 6/5/2 – пьезоэлектрические бипластины

Пьезогониометр является исполнительным устройством электронной системы стабилизации образца, которая также включает (рисунок 1.22) электронный блок 7, блок регистрации 8 и сцинтилляционный детектор 9. Обычно, электронная система стабилизации образца является двухканальной, причем каждый канал имеет свое исполнительное устройство. Канал тонкой регулировки обеспечивает компенсацию высокачастотных колебаний образца (свыше 0,1 Гц), как правило, имеющих малую амплитуду (~ 1"). Обычно в ЭТОМ канале исполнительным устройством является пьезодвигатель. Источником таких колебаний образца являются вибрации, либо колебания воздуха.

Канал грубой регулировки компенсирует медленный дрейф образца, связанный с его смещением под действием собственного веса, либо со взаимным изменением положения различных элементов дифракционной схемы вследствие колебаний температуры. Характерное время таких смещений – десятки минут, а их угловая величина может достигать 0,1°. Исполнительным устройством этого канала обычно является асинхронный, либо шаговый двигатель, который, как правило, в процессе работы создает довольно сильные вибрации, которые канал тонкой регулировки не в

состоянии компенсировать при полуширине кривой отражения образца ~1" и менее.

Благодаря большому диапазону поворотов пьезогониометра, его применение в системе стабилизации образца ПДРС позволило отказаться от использования электродвигателя в канале грубой регулировки. Работа обоих каналов обеспечивается формированием двух составляющих потенциала смещения (быстрой и медленной), генерируемых электронным блоком. Оба эти сигнала подаются на пьезогониометр, который является единственным исполнительным устройством В такой двухканальной системе Данная регулирования. идея оказалось принципиально новой. что подтверждено авторским свидетельством.

Также спектрометр имеет в своем составе генератор пилообразного напряжения 10 (рисунок 1.22) для записи кривых дифракционного отражения.

Таким образом, благодаря мощной механической защите от вибраций и эффективной системе стабилизации образца, совмещающей работу двух каналов в одном исполнительном устройстве, спектрометр ПДРС обеспечивает проведение длительных съемок даже при полуширине кривой отражения образца менее 0,5". Точность стабилизации углового положения образца составляет при этом не хуже 2 % от полуширины кривой отражения (до 0,01"). Это имеет большое значение при проведении количественных исследований на основе полученных рентгеновских топограмм.

## 1.5 Выводы к Главе 1

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований были изучены особенности формирования плосковолновых дифракционных изображений кристаллов с малым содержанием примесей, а именно:

- впервые показано, что при исследовании микродефектов применение асимметричных съемок позволяет повысить чувствительность и

информативность метода за счет вклада в дифракционную картину большего числа компонент тензора упругой дисторсии и релаксационного поля деформаций вблизи поверхности кристалла; в результате для крупных микродефектов (размером больше половины эффективной длины экстинкции) оказывается возможным однозначное определение типа дефекта (вакансионный или межузельный), глубины его расположения и физического размера;

- впервые теоретически исследованы закономерности формирования дифракционного контраста в пределах области полного отражения в геометрии Брэгга для случая постоянного градиента деформации малой величины; показано, что в этом случае экстинкционный контраст имеет интерференционный характер, его интенсивность пропорциональна величине градиента деформации, а знак определятся знаками градиента деформации и динамического отклонения от угла Брэгга и соотношением амплитуд прямой (рожденной на дефекте) и динамической волн.

На основе решения обратной задачи теории упругости для кристалла с одномерно-неоднородным распределением примеси разработана количественная методика прямого определения величины неоднородности по набору плосковолновых рентгеновских топограмм. В том числе:

 показано, что распределение примеси может быть вычислено как линейная комбинация исходных дифракционных изображений с коэффициентами, зависящими только от упругих констант кристалла и условий дифракционного эксперимента;

- найдено, что вычислительная погрешность такого алгоритма ~  $(\pi \frac{\Lambda}{\lambda_c})^2$ 

( $\Lambda$  - экстинкционная длина,  $\lambda_c$  – период неоднородности);

- найдены оптимальные условия получения дифракционных изображений для вычисления распределения примеси с минимальной погрешностью: описаны критерии выбора систем отражающих плоскостей, показано, что наименьшая

погрешность, связанная с вкладом экстинкционного контраста, соответствует съемкам в геометрии Брэгга на краю области полного отражения при  $|\eta|=1$ ; - на основе модельного численного эксперимента по восстановлению профиля пилообразного распределения примеси показано, что метод устойчив к локальным нарушениям условия малости градиента деформации.

Экспериментальная реализация разработанных методик характеризации микродефектов и полосчатой неоднородности методом плосковолновой топографии выполнена на промышленных образцах Si.

Оригинальное техническое решение, связанное с использованием одного исполнительного устройства (пьезогониометра) для двухканальной системы стабилизации углового положения образца, позволило создать приборный комплекс, пригодный для получения дифракционных топограмм при полуширине кривой отражения менее 0,5", при этом нестабильность поддержания рабочей точки на склоне кривой отражения не превышает 2 % ОТ интенсивности В максимуме. Это дает возможность получать изображения кристаллов дифракционные В условиях высокой слабым деформациям решетки при сохранении чувствительности К корректного распределения контраста на топограммах, что очень важно при их количественном анализе.

## ГЛАВА 2 ВОССТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА КРИСТАЛЛА ИЗ РАСПЛАВА ПО ДАННЫМ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ В НЕМ ПРИМЕСИ НА ПРИМЕРЕ GaSb:Te, ВЫРАЩЕННОГО В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

В большинстве случаев параметры роста кристалла контролируются недостаточно детально, и это затрудняет последующий анализ причин, повлиявших на его структурное совершенство. Тем не менее, как правило, оказывается возможной реконструкция истории роста по данным о распределении в кристалле дефектов структуры, разные типов которых отражают воздействие разных факторов. Наиболее чувствительны в этом отношении примеси, вхождение которых в кристалл определяется не только термодинамическими, но и кинетическими параметрами роста, причем именно нестабильность кинетических факторов оказывает наиболее сильное влияние на однородность кристалла. Таким образом, можно связать неоднородное распределение примесей и изменение условий роста во времени. Хотя потенциальная возможность такого анализа известна давно, количественной исследований, по установлению связи между распределением примеси и вариациями условий роста, выполнено не было. Количественная рентгеновская топография, позволяющая измерить неоднородность кристалла, обеспечивает возможность такого исследования, которое мы выполнили на примере кристалла GaSb:Te, полученного в результате весьма успешного космического эксперимента, проводившегося, однако, при полном отсутствии контроля параметров роста. В ходе работы выяснилось, что для решения подобной задачи существующей теоретической базы недостаточно, поэтому значительная часть главы посвящена анализу и доработке известных моделей захвата примеси растущим кристаллом.

2.1 Схема космического эксперимента по выращиванию кристалла GaSb:Те и структурное совершенство образца

2.1.1 Особенности роста кристаллов из расплава в условиях микрогравитации (по литературным данным)

Перспективы выращивания кристаллов в космосе связаны с тем, что подавление в невесомости естественной (термогравитационной) конвекции теоретически создает благоприятные условия для выращивания свободных от зонарной неоднородности кристаллов. Кроме того, пониженный уровень гравитации потенциально позволяет выращивать кристаллы без контакта со стенками контейнера. Это позволило бы существенно снизить уровень напряжений в кристалле и тем самым понизить плотность дислокаций. Вместе с тем довольно быстро, после первых же космических экспериментов, выяснилось, что наличие свободной поверхности расплава может являться причиной возбуждения так называемой термокапиллярной конвекции (или Марангони), обусловленной конвекции градиентом поверхностного натяжения в условиях градиента температуры. При высокой интенсивности конвективного потока Марангони процесс переходит в нестационарное состояние, что приводит к образованию в кристалле сильной зонарной По неоднородности. этой причине попытки выращивания бездислокационных кристаллов при наличии свободной поверхности расплава, как правило, приводили к образованию сильной зонарной неоднородности [81]. Это заставило пересмотреть первые оптимистичные оценки перспектив выращивания кристаллов в условиях микрогравитации, однако новый импульс этим исследованиям придали первые успешные эксперименты по космическому выращиванию кристаллов в закрытых контейнерах на станции Skylab [82, 83, 84]. Оказалось, что, несмотря на ограничение капли расплава стенками контейнера, кристалл, тем не менее, имеет возможность расти без соприкосновения с ними. Это явление

получило в англоязычной литературе название "detachment" – бесконтактный рост.

Принципиально возможность роста кристалла без контакта со стенками контейнера обусловлена тем, что боковая поверхность кристалла не повторяет форму свободной поверхности расплава (мениска), примыкающей к фронту кристаллизации (мениска), а образует с ней некоторый угол, роста. Угол называемый углом роста является фундаментальной характеристикой кристалла и определяется как термодинамическими свойствами системы, так и кинетикой роста кристалла [85, 86]. Из геометрических соображений следует, что рост кристалла без контакта со стенками контейнера возможен, если сумма угла роста и краевого угла смачивания расплавом стенки контейнера больше 180°. Проблема, однако, заключается в том, что очень часто бесконтактный рост в невесомости имеет место и в тех случаях, когда эта сумма меньше 180°.

С тех пор описаны десятки космических экспериментов, в которых наблюдался бесконтактный рост кристаллов, однако его природа до сих пор до конца не ясна. Тем не менее, сегодня существует общепринятая точка зрения относительно основных факторов, влияющих на реализацию бесконтактного роста, которыми считаются:

- большой контактный угол между расплавом и материалом ростового контейнера (плохая смачиваемость);

- большой угол роста;

- наличие разницы давлений между расплавом и стенками контейнера вблизи фронта кристаллизации и над поверхностью расплава;

- уменьшенная сила тяжести.

В серии работ Дюффа [87, 88, 89, 90] показано, что шероховатые стенки контейнера способствуют бесконтактной кристаллизации или, по крайней мере, уменьшают поверхность расплава, находящуюся в контакте с тиглем, что уменьшает загрязнение расплава примесями, однако сами по себе

неровности стенок способствуют вторичному зарождению, образованию двойников и зерен.

Согласно Уилкокс и Регель [91, 92, 93, 94, 95] бесконтактный рост поддерживается, или даже может быть инициирован созданием избыточного давления газа вследствие отторжения нестабильных примесей на фронте кристаллизации и проникновения этих примесей через мениск в зазор между расплавом и стенками контейнера. Общая черта ростовых экспериментов, где наблюдался бесконтактный рост, заключается в том, что почти все они имели место в условиях микрогравитации: при нормальной гравитации под действием веса расплава форма мениска меняется нежелательным образом, так что кристалл разрастается до соприкосновения со стенками контейнера. Второе утверждение – что конвективное перемешивание расплава при 1g<sub>0</sub> (g<sub>0</sub> – ускорение свободного падения на Земле) предотвращает накопление и испарение отторгаемых примесей на фронте кристаллизации [95, 96], которое в невесомости может приводить к возникновению избыточного давления в пространстве между растущим кристаллом и стенками ампулы.

Другой способ преодолеть гидростатическое давление столба расплава был продемонстрирован в работе [97]: бесконтактный рост GaSb был достигнут за счет создания и поддержания определенной разницы давлений между двумя разделенными частями паровой фазы в верхней и нижней частях столба расплава.

Общий результат всех экспериментов по бесконтактному росту заключается в определенном улучшении качества кристаллов, а именно:

- уменьшении загрязнения расплава материалом контейнера;

 уменьшении напряжений, возникающих из-за различия коэффициентов термического расширения кристалла и материала контейнера, что ведет к снижению плотности дислокаций;

- уменьшении вероятности образования зерен и двойников вследствие контакта со стенками контейнера.

Характерно, что ни один из описанных в литературе образцов, выращенных в космосе без контакта со стенками ампулы, не демонстрировал признаков интенсивной термокапиллярной конвекции вследствие существования свободной поверхности мениска (см., например, обзор [98]), или, по крайней мере, признаков нестационарной конвекции этого типа.

В настоящей главе описываются результаты исследований монокристалла GaSb, легированного Te, выращенного в 1992 году в условиях микрогравитации на борту китайского космического аппарата. Целью эксперимента являлось получение бездислокационного и однородного кристалла, а также изучение особенностей распределения примеси (в данном случае Te) при выращивании кристаллов в условиях микрогравитации.

Предварительные исследования, проведенные методами химического травления и фотолюминесценции [99, 100] показали, что данный кристалл имеет достаточно высокое структурное совершенство: в нем была выделена довольно большая область, содержащая незначительное количество дислокаций, не было выявлено полос роста, кроме того, отмечалось, что профиль осевого распределения Те по форме близок к диффузионному, что, по мнению авторов эксперимента, говорило об отсутствии конвекции в расплаве, либо крайне низком ее уровне.

Целью нашего исследования являлось более детальное изучение кристалла при помощи высокочувствительных рентгендифракционных методов (однокристальная и двухкристальная рентгеновская топография), анализ особенностей распределения примеси в образце и выяснение их связи с условиями роста. Данный космический эксперимент – один из немногих, в котором удалось совместить низкую плотность дислокаций в образце с отсутствием явной зонарной неоднородности. В связи с этим представляло большой интерес попытаться выяснить условия роста данного кристалла и их влияние на совершенство его структуры.

2.1.2 Методика эксперимента по выращиванию GaSb:Те в ходе космического полета

Детали эксперимента по выращиванию в космосе кристалла GaSb:Те методом охлаждения в градиенте температуры были опубликованы в работах [101, 102].

Конструкция печи и расположение в ней ампул с образцами представлены на рисунке 2.1. Конструкция ампулы представлена на рисунке 2.2



Рисунок 2.1 Конструкция печи и расположение в ней ампул с образцами



Рисунок 2.2Конструкция ростовой ампулы

Внешние размеры ампул составляли: диаметр 10 мм, длина 65 мм, размеры образца – диаметр 6 мм, длина 30 мм. В качестве исходного материала использовались цилиндрические заготовки монокристалла GaSb:Te, выращенного методом Чохральского. Для предотвращения перемещений образца он был укреплен графитовыми вкладками, которые должны были сломаться, если из-за увеличения длины образца при
кристаллизации расплав будет вытесняться в резервный объем ампулы. Рост проводился в направлении [111]В.

К сожалению, относительно условий роста кристалла во время космического полета нет никакой ясности: в ходе эксперимента контроль температуры не проводился, а результаты наземных испытаний, приведенные в работе [101], получены на пустой, без загрузки GaSb ампуле и не дают представления о реальном распределении температуры в процессе роста кристалла.

Из личной переписки с авторами эксперимента – профессор Т.Нишинага и профессор П.В.Ге – удалось выяснить, что ростовая установка не была снабжена контроллером температуры, режим эксперимента (мощность нагревателя и время нагрева) был подобран на Земле и повторен в космосе. Через определенное время после начала эксперимента подача электропитания на нагреватель прекращалась, и охлаждение печи протекало Весь эксперимент, естественным путем. включая нагрев И полное охлаждение, длился 8 часов, из которых по оценкам постановщиков собственно на рост кристалла пришлось 1-2 часа, при этом осевой температурный градиент оценивался авторами в интервале 5-10 К/см. Поскольку длина закристаллизовавшейся части образца составила 25 мм, можно полагать, что скорость роста кристалла находилась в интервале 12-25 мм/ч.

Из четырех загруженных образцов плавление и кристаллизация успешно прошли только на одном из них: на остальных наблюдалось полное расплавление затравок, неориентированный рост и, как следствие, сильная блочность образцов. Именно этот единственный образец был предоставлен нам для исследований его структурного совершенства.

## 2.1.3 Методика рентгентопографических исследований

Общий вид полученного кристалла представлен на рисунке 2.3. Можно видеть, что затравка, в качестве которой служил нерасплавленный участок исходного кристалла, имеет длину ~ 5 мм. Также видно, что на первой стадии рост происходил без контакта со стенками ампулы – диаметр этой части затравки. Исходный образец кристалла меньше, чем диаметр ДЛЯ исследований методами однокристальной проекционной и количественной двухкристальной рентгеновской топографии представлял собой продольный срез кристалла, сделанный вдоль оси слитка параллельно плоскости (110) и имел форму полуцилиндра длиной 30 мм, шириной 6 мм и толщиной около 3 мм.



Рисунок 2.3 Кристалл GaSb, легированный Те, выращенный в условиях микрогравитации (общий вид)

При подготовке образца для рентгеновской топографии мы провели его химическое травление в полирующем травителе состава HNO<sub>3</sub>:HF:CH<sub>3</sub>COOH=1:10:15. Режим травления был предварительно отработан на промышленных пластинах GaSb. Однако при помещении в

травитель исследуемого образца произошла бурная реакция с интенсивным выделением NO<sub>2</sub>, и за несколько секунд размер образца уменьшился примерно на 2 мм по длине, на 1,5 мм по ширине и на 1 мм по толщине.

При исследовании образца мы использовали как однокристальную, так и двухкристальную рентгеновскую топографию. Съемки проекционных однокристальных рентгеновских топограмм проводились в излучении МоКα<sub>1</sub> при отражении от плоскостей типа {220}. Вследствие значительной толщины образца (1,5 мм) и сильного поглощения рентгеновского излучения в GaSb на топограммах наблюдался бормановский тип контраста. Съемка топограмм проводилась на пластинки для ядерных исследований марки ХимФото P-50 с толщиной эмульсии 50 мкм.

Двухкристальная плосковолновая рентгеновская топография применялась в геометрии на отражение (по Брэггу), съемки проводились в излучении CuK<sub>α1</sub>, в отражениях типа (440) GaSb с использованием монохроматора из GaSb (отражение (440)) с коэффициентом асимметрии b=30. Съемки проводились на большеугловом склоне кривой отражения при уровне интенсивности 50 % пикового значения. В процессе съемки угловое положение образца стабилизировалось при помощи электронной системы с обратной связью по интенсивности отраженного пучка с точностью ±1% полуширины кривой отражения. Топограммы снимались на специальной рентгеночувствительной пленке ХимФото УВС-5 с толщиной эмульсии дальнейшей 10 мкм. Для обработки все рентгентопографические изображения вводились в компьютер при помощи CCD-камеры через оптический микроскоп с 20-кратным увеличением.

Для количественного определения вариаций параметра решетки в образце снимали пару топограмм при азимутальных положениях образца 0° и 180°. После компьютерной обработки изображений распределение вариаций параметра решетки получали в виде карты по методике, описанной в разделе 1.3.

2.1.4 Характеризация образца GaSb:Те методом однокристальной рентгеновской топографии

Три рентгеновские топограммы образца, снятые при различных направлениях вектора дифракции, представлены на рисунке 2.4. Образец состоит из двух частей, разделенных двойниковой границей Т. Плоскость (110) поверхности образца и плоскость ( $10\overline{1}$ ) являются общими для обеих частей кристалла, поэтому при съемке в отражении ( $20\overline{2}$ ) они видны одновременно (рисунок 2.4, а). В остальных отражениях типа {220} по отдельности были видны либо верхняя, либо нижняя части кристалла, так как плоскости типа (101) и (110), имеют различную ориентацию по разные Изображения стороны двойниковой границы. на рисунках 2.4, б, в смонтированы из топограмм, полученных по отдельности для каждой из частей кристалла.

Нижняя часть кристалла состоит из затравки (S) и участка кристалла, имевшего свободную поверхность в процессе роста и обозначенного I на рисунке 2.4. В затравочной части образца, которая является частью исходного кристалла, выращенного в земных условиях, отчетливо видны полосы роста s, а также характерные для метода Чохральского полосы скольжения, плотность дислокаций в которых может быть оценена как ~10<sup>4</sup> см<sup>-2</sup>. Значительная часть этих дислокаций наследуется кристаллом, однако через 1-2 мм они выходят на его боковую поверхность и лишь несколько отдельных дислокаций (обозначенных на рисунке цифрой 1) прорастают в кристалл на значительное расстояние.



Рисунок 2.4 Однокристальные проекционные рентгеновские топограммы кристалла GaSb:Te: отражения  $(20\overline{2})$  (a), (202) (б) и  $(2\overline{2}0)$  (в)

Таким образом, часть I – наиболее совершенная часть кристалла: она не содержит ростовых полос неоднородности и плотность дислокаций в ней не превышает ~ $10^2$  см<sup>-2</sup>. Вместе с тем в этой части кристалла присутствует светлые пятна (*p*), являющиеся изображениями дефектов, природа которых обсуждается ниже. Средний размер этих изображений составляет 50 мкм, их примерная концентрация ~  $4 \cdot 10^4$  см<sup>-3</sup>.

Существуют две возможные причины происхождения этих пятен: вопервых, они могут являться изображениями дислокаций, нормальных (или почти нормальных) к выходной поверхности образца, во-вторых, это могут быть изображения крупных микродефектов. Прояснить природу этих изображений можно, используя правила проективной геометрии и сравнивая между собой изображения на топограммах, снятых в различных отражениях. Взаимное расположение изображений объектов, находящихся на одинаковом расстоянии от выходной поверхности образца, будет одним и тем же при различных направлениях вектора дифракции и напротив - будет меняться при изменении вектора дифракции, если дефекты распложены на разной глубине. Таким образом, расположение изображений точек выхода дислокаций на поверхность кристалла будет оставаться неизменным на разных топограммах, но оно будет меняться, если мы имеем дело с микродефектами в объеме кристалла.

На рисунках 2.5, а-в представлены две топограммы одного и того же участка кристалла внутри прямоугольника А (рисунок 2.4), снятые в различных отражениях, а также их разность, полученная путем вычитания компьютерных изображений.



Рисунок 2.5 Изображения микродефектов в кристалле GaSb:Te: а – в отражении  $(2\overline{2}0)$ ; б – в отражении (202); в – разность изображений (а) и (б) участка А на рисунке 2.4, б; г – изображение участка В на рисунке 2.4, б в отражении (202); д – изображение участка С на рисунке 2.4, б в отражении (202). 1-9 – изображения микродефектов

Можно видеть, что из девяти изображений, отмеченных цифрами, на рисунках 2.5, а и 2.5, б точно совпали только изображения точки 1, в результате чего ее изображение на рисунке 2.5, в отсутствует. Изображения других дефектов совместить не удалось, поэтому на рисунке 2.5, в для каждого из них можно видеть пару изображений, при этом светлое изображение соответствует рисунку 2.5, а, а темное – рисунку 2.5, б. Видно, что темные изображения смещены относительно светлых в различных направлениях и на разные расстояния. Это означает, что все дефекты расположены на разном расстоянии от выходной поверхности образца, т.е. принимая во внимание сказанное выше, можно утверждать, что мы имеем дело с микродефектами.

Анализируя контраст изображений, можно заметить, что изменение взаимного расположения черной и белой долей изображения не следует за изменением направления вектора дифракции (рисунок 2.5 a, б). Это означает, что данные микродефекты создают сферически несимметричные поля деформаций и их структура является достаточно сложной: они могут содержать дислокационные петли, или микродвойники, или и то и другое. Некоторые из этих дефектов генерируют дислокации, как это видно на рисунке 2.5, г.

Образование двойника в средней части кристалла привело к резкому увеличению количества дислокаций: выше двойниковой границы, в части II их плотность составляет от ~ $10^3$  см<sup>-2</sup> до ~ $10^4$ - $10^5$  см<sup>-2</sup> (рисунок 2.4, в). Здесь также присутствуют микродефекты (рисунок 2.5, д), подобные обнаруженным в части I.

В части III плотность дислокаций доходит до ~10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>. Эти дислокации образовались на заключительной стадии кристаллизации, когда в образце возникли сильные напряжения из-за контакта со стенками ампулы.

2.1.5 Характеризация образца GaSb:Те методом двухкристальной плосковолновой рентгеновской топографии

Двухкристальная плосковолновая топограмма образца приведена на рисунке 2.6, а. На рисунке 2.6, б представлена карта вариаций параметра решетки в части I образца, а на рисунке 2.6, в – компьютерный монтаж карты распределения параметра решетки и однокристальной топограммы части I.

Съемки двухкристальных топограмм в отличие от однокристальных геометрии отражение». По этой проводились В «на причине на двухкристальной топограмме отсутствуют изображения дислокаций, а также других дефектов, распределенных по объему кристалла. Однако, из-за высокой чувствительности плосковолновой топографии к искажениям решетки на рисунке 2.6, а видны слабые деформации, невидимые на рисунке 2.4. В верхней части образца на рисунке 2.6, а изображение некоторых областей отсутствует из-за сильных разориентировок решетки, обусловленных присутствием большого количества дислокаций.

Как видно на рисунке 2.6, б, в образце существует значительная, но плавная неоднородность распределения параметра решетки преимущественно в радиальном направлении. В правой части образца, вблизи двойниковой границы на рисунке 2.6, а цифрами 1, 2 и 3 отмечены три области, разделенные между собой четкими прямолинейными границами.

Вследствие достаточно высокого содержания легирующей примеси в образце предположить, наблюдаемая разумно ЧТО неоднородность параметров решетки связана с неравномерным распределением Те. Для проверки этого предположения мы провели сравнение наших результатов с Te В образце, данными ПО концентрации полученными методом фотолюминесценции [100].



Рисунок 2.6 Плосковолновая рентгеновская топограмма кристалла GaSb:Te, снятая в отражении [220] (a), карта вариаций параметра решетки для области I (см. рис. 4) (б) и её совмещение с проекционной топограммой g=[220] (в)

На рисунках 2.7, а и 2.7, б представлены соответственно результаты измерений, выполненных в [100], и вариации параметра решетки (вдоль тех же линий, что и в [100], которые обозначены на рисунке 2.6, б как *a-a*, *b-b* и *c-c*). По внешнему виду графики на рисунках 2.7, а и 2.7, б схожи, однако на рисунке 2.7, а показаны логарифмы абсолютных значений концентрации Те, а на рисунке 2.7, б изображены отклонения параметра решетки от среднего по образцу значения. Для того, чтобы провести количественное сравнение, необходимо привести графики к единой шкале.



Рисунок 2.7 Распределение Те в кристалле GaSb вдоль линий *a-a*, *b-b* и *c-c* (см. рисунок 2.6, б): а - концентрация Те, измеренная методом пространственно разрешающей фотолюминесценции [100]; б - вариации параметра решетки, измеренные методом количественной плосковолновой топографии; в - вариации концентрации Те, пересчитанные из (а) и (б)

С этой целью графики (рисунок 2.7, а) были преобразованы в вариации концентрации Те в линейном масштабе. Вариации параметров решетки (рисунок 2.7, б) пересчитывали в вариации концентрации по формуле

$$\Delta C(x) = s \alpha_d \Delta a(x), \tag{2.1}$$

где  $\Delta C$  – отклонение концентрации Те в точке x от среднего значения, s размерный фактор,  $\alpha_d$  - коэффициент деформации решетки GaSb атомами Te,  $\Delta a$  – изменение параметра решетки. Приближенный расчет  $\alpha_d$  возможен с Sb использованием значений ковалентных радиусов Ga. И Te В предположении, что выполняется закон Вегарда. Однако Те в решетке GaSb образует сложные комплексы с участием вакансий Ga, а также межузельных атомов Ga и Sb, поэтому более корректна оценка  $\alpha_d$  на основе зависимости параметра решетки GaSb от концентрации примеси Те, измеренной экспериментально в [103]. Величина  $s\alpha_d$ , рассчитанная по этим данным, составила  $6.8 \cdot 10^{22} \text{ Å}^{-1} \text{ см}^{-3}$  при концентрации Те порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Приведенные таким образом к одному масштабу наши результаты и данные фотолюминесценции [100] представлены на рисунке 2.7, в. Можно видеть, что они находятся в очень хорошем согласии, что подтверждает пригодность разработанной рентгенотопографической методики для количественной характеризации неоднородностей в кристаллах. Также проведенное сопоставление позволяет соотнести наблюдаемые изменения параметра решетки с распределением Те в образце. Таким образом, карта распределения изменений параметра решетки (рисунок 2.6, б) может рассматриваться как карта распределения Те, при этом, чем выше интенсивность изображения, тем выше содержание Те.

Рисунок 2.6, б показывает, что распределение Те в образце характеризуется значительной неоднородностью, которая сильнее выражена в радиальном направлении. Кроме того, области 1, 2 и 3 обогащены Те, что в сочетании с наличием прямолинейных границ между ними указывает на то,

что данный участок кристалла образован за счет роста грани (111) (эффект грани). Этот факт объясняет наличие концентрационного максимума Те между 10 и 14 мм на кривых, измеренных вдоль линии *с-с*, на рисунке 2.7.

Изображение на рисунке 2.6, в, представляющее собой совмещение образце и проекционной рентгеновской карты распределения Те в топограммы, показывает, что наибольшая концентрация микродефектов наблюдается в областях, обогащенных Те. Данный факт, очевидно, связан с пониженной плотностью дислокаций в образце, являющихся стоками для точечных дефектов. По аналогии с формированием микродефектов в бездислокационном кремнии В нашем случае можно предполагать образование преципитатов Те в различных комбинациях с вакансиями и атомами Ga и Sb. Похожие дефекты наблюдались авторами [104] в кристаллах InSb, легированных Те, также выращенных в космосе. По результатам электронно-микроскопических исследований было установлено, что состав включений отвечает соединениям системы In-Sb-Te, также отмечалось наличие дислокационных петель вокруг включений.

2.1.6 Заключение к разделу 2.1

Таким образом, исследуемый образец GaSb:Те в целом обладает достаточно высоким структурным совершенством: значительная часть кристалла характеризуется низкой плотностью дислокаций и отсутствием заметных полос зонарной неоднородности (за исключением области гранного роста), однако отмечается сильная радиальная неоднородность в распределении Те по образцу.

С другой стороны, уменьшение количества дислокаций, по всей видимости, привело к формированию большого количества микродефектов. Необходимо отметить, что обнаруженные микродефекты являются весьма крупными, поскольку легко обнаруживаются однокристальным методом. По всей видимости, неожиданно интенсивное травление образца при его

подготовке к рентгентопографическим исследованиям связано именно с наличием большого количества микродефектов в кристалле, в том числе и более мелких, чем представленные на рисунке 2.5.

Сопоставление данных о вариациях параметра решетки, полученных количественной рентгеновской топографии, С результатами методом измерений концентрации примеси фотолюминесценции методом подтвердило пригодность разработанной нами методики для количественной характеризации неоднородности состава кристаллов. В свою очередь, наличие подробной карты распределения примеси по образцу позволяет провести анализ условий роста кристалла, основываясь на зависимости коэффициента распределения примеси от скорости роста кристалла. Подобное исследование выполняется впервые и для его реализации большого необходимо, В частности, знание количества физических характеристик изучаемого материала. Также необходимо было найти модель, адекватно описывающую влияние условий роста кристалла на вхождение в него примеси. Рассмотрению этих вопросов посвящен следующий раздел.

2.2 Развитие одномерных аналитических моделей захвата примеси при росте кристалла в присутствии конвекции

2.2.1 Свойства антимонида галлия и оценка кинетических параметров кристаллизации GaSb:Te

Известные из литературы свойства кристалла и расплава GaSb приведены в таблице 2.1. Значения удельной свободной энергии поверхности раздела расплав-кристалл σ в литературе найти не удалось, и мы попытались оценить его, опираясь на известный факт, что для алмазоподобных полупроводников существует линейная зависимость величин σ и σ<sub>s</sub> от среднего атомного номера соединения [105]. Используя значения

 $\sigma = 340$  эрг/см для Si [106] и  $\sigma = 200$  эрг/см для Ge [107], методом экстраполяции мы определили для GaSb  $\sigma \approx 130$  эрг/см.

Параметр	Обозна-	Значение	Ссылка	
	чение			
Температура плавления, °С	$T_m$	712	[108]	
Угол роста	3	10°	[89]	
		15°	[87]	
		28°	[109]	
Угол контакта расплава с	$\alpha_{\mathrm{m}}$	121°	[110]	
поверхностью SiO <sub>2</sub> (кварц)				
Угол контакта расплава с	$\alpha_{\rm C}$	α <sub>C</sub> 128° [110]		
поверхностью С (графит)				
Поверхностное натяжение на	$\sigma_{\rm m}$	454	[111]	
поверхности раздела расплав-газ		453	[110]	
при 725°С (эрг/см)		450	[109]	
Удельная энергия поверхности	$\sigma_{\rm s}$	910	[112]	
раздела кристалл-газ для грани				
(111) (эрг/см)				
Удельная энергия поверхности	σ	~130	Оценено по	
раздела расплав-кристалл (эрг/см)			среднему	
			атомному	
			номеру	
Температурная зависимость $\sigma_m$	$\partial \sigma_{_m}/\partial T$	0,11	[111]	
(эрг/см ·К)		0,098±0,027		
Плотность расплава (кг/м <sup>3</sup> )	ρ			
при 712°С		$6,05 \cdot 10^3$	[113]	
при 1000°С		$5,87 \cdot 10^3$		
Коэффициент диффузии Те в	$D_s$	1,34.10-9	Рассчитано по	
кристалле при $T_m$ (см <sup>2</sup> /с)			данным [114] <sup>1</sup>	
Коэффициент диффузии Те в	$D_l$	$3 \cdot 10^{-5}$	[115]	
расплаве при $T_m$ (см <sup>2</sup> /с)		$5 \cdot 10^{-5}$	[116], [108]	
Теплоемкость кристалла при 298	$C_{ps}$	$2,54 \cdot 10^{6}$	[108]	
К (эрг/г·К)				

Таблица 2.1 Свойства кристалла и расплава GaSb

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В [114] при вычислении диффузионных параметров Те в кристалле GaSb (предэкспоненциального множителя  $D_0$  и энергии активации Q) была допущена ошибка, которая затем была перенесена в книгу «Атомная диффузия в полупроводниках», п/ред Д.Шоу. М.: Мир. 1975. 684 С. Правильные значения диффузионных параметров следующие:  $D_0=1,53\cdot10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с,  $Q=2,21\cdot10^{-12}$  эрг.

Теплоемкость расплава при <i>T<sub>m</sub></i>	$C_{pl}$	$3,998 \cdot 10^{6}$	[117]
(эрг/г·К)			
Коэффициент теплопроводности	$\chi_1$	$21,7.10^{5}$	[118]
расплава при $T_m$ (эрг/см·с·К)			
Коэффициент теплопроводности	χs	$7,81 \cdot 10^5$	[118]
кристалла при $T_m$ (эрг/см·с·К)			
Коэффициент	$\lambda_{l}$	$9.10^{-2}$	
температуропроводности расплава			
при <i>T<sub>m</sub></i> (см <sup>2</sup> /с)			
Коэффициент	$\lambda_{ m s}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	
температуропроводности			
кристалла при <i>T<sub>m</sub></i> (см <sup>2</sup> /с)		2	
Кинематическая вязкость расплава	ν	$3,75 \cdot 10^{-3}$	[117]
при $T_m$ (см <sup>2</sup> /с)			
Динамическая вязкость расплава	μ	$2,261 \cdot 10^{-2}$	[117]
при <i>T<sub>m</sub></i> (г/см·с)			
Объемный коэффициент	$\beta_{\mathrm{T}}$	9,6·10 <sup>-5</sup>	[119]
температурного расширения			
расплава (К <sup>-1</sup> )			

К сожалению, в литературе отсутствуют данные о кинетике роста кристалла GaSb. Нам же в дальнейшем рассмотрении будет необходимо знание зависимости скорости роста кристалла от переохлаждения расплава как для атомно-шероховатого фронта, так и для плоской грани. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Нормальная скорость роста грани по дислокационному механизму  $R_{f1}$ и в условиях двумерного зарождения  $R_{f2}$  (при условии, что размер двумерных островков много меньше размера грани) дается соответственно формулами [120]:

$$R_{f1} = (\beta/\alpha)(hq_2H_m/19T)(\Delta T)^2$$
(2.2)

$$R_{f2} = \beta (\Delta T)^{5/6} (kT^2/H_m)^{1/6} \exp(-\frac{1}{3}A_n), \qquad (2.3)$$

где  $\beta$  - кинетический коэффициент ступени,  $\alpha$  - удельная свободная энергия ступени,  $H_m$  – теплота плавления,  $q_2$  - поверхностная плотность атомов, h –

высота элементарной ступени,  $k=1,381 \cdot 10^{-16}$  эрг/К – постоянная Больцмана,  $\Delta T$  – переохлаждение на грани,  $A_n$  – работа образования критического двумерного зародыша, деленная на kT:

$$A_n = \frac{\pi \alpha^2}{q_2 H_m k \Delta T} \,. \tag{2.4}$$

Скорость роста смежного с гранью участка округлого фронта дается выражением

$$R_n = \beta \operatorname{tg} \varphi \delta T \,, \tag{2.5}$$

где  $\delta T$  – переохлаждение на округлом фронте кристаллизации,  $\varphi$  - угол между участком фронта и поверхностью грани.

Таким образом, для анализа кинетики роста кристалла необходимо определить значения параметров  $\beta$  и  $\alpha$ . Это можно сделать, используя соотношения, полученные Воронковым в рамках модели Косселя [120, 121, 122]

Кинетический коэффициент ступени β может быть оценен по формуле [122]

$$\beta = \frac{H_m \rho_c \omega^-}{q_2 kT},\tag{2.6}$$

где  $\rho_c$  - плотность изломов на ступени,  $\omega$  - частота отрыва атома из излома. Число изломов на единицу длины ступени равно [123, 124]

$$\rho_c = 2q_1 / (2 + \exp(W / kT)). \tag{2.7}$$

Здесь q<sub>1</sub> – линейная плотность атомов на торце ступени, W – избыточная энергия, приходящаяся на одну межфазную связь.

Величины q<sub>1</sub> и q<sub>2</sub> (для грани (111) алмазной решетки) связаны с объемной плотностью атомов в кристаллической решетке следующими соотношениями

$$q_2 = (2/\sqrt{3})q_3^{2/3}, \quad q_1 = (\sqrt{2})q_3^{1/3}$$
 (2.8)

Частота отрыва атомов из излома ступени может быть оценена по формуле

$$\omega^{-} = \nu \exp(-H_m/2kT), \qquad (2.9)$$

где  $H_m/2$  - энергия атома в изломе в модели Косселя, v - частотный фактор.

В работе [120] формулы (2.4-2.9) были использованы Воронковым для определения лишь некоторых кинетических параметров роста кремния и германия (таких, как  $\rho_c$ ,  $\omega$ , W для Si,  $\alpha$  для Ge). Основные же величины ( $\beta/\alpha$ ,  $A_n$  и W для Ge) были получены на основе экспериментальных данных. В нашем случае таких данных не имеется, поэтому важно оценить пригодность формул (2.4-2.9) для расчетов кинетических параметров роста кристаллов непосредственно из термодинамических данных.

В [120] для грани (111) Si было получено  $\beta$ =63 см/с·К, при этом промежуточные параметры оказались равными:  $\beta/\alpha=2,3\cdot10^7$  см<sup>2</sup>/эрг·с·К,  $\alpha=2,75\cdot10^{-6}$  эрг/см,  $W/H_m=0,46$  (более точно -  $W/H_m=0,466$ ).

Для грани (111) Ge там же было получено:  $\beta=25$  см/с·К,  $\beta/\alpha$  принималось равным значению для Si (2,3·10<sup>7</sup> см<sup>2</sup>/эрг·с·К),  $\alpha=1,06\cdot10^{-6}$  эрг/см,  $W/H_m=0,45$ .

Величина кинетического коэффициента ступени для Si оказалась в неплохом согласии с экспериментально найденным значением  $\beta = 50 \text{ см/с-K}$ [125], хотя и несколько завышенной по сравнению с ним. В то же время  $\beta_{Ge}$ , напротив. представляется заниженной, главным образом, вследствие использования немотивированных приближений при расчетах. Так. проведение точных расчетов по [120] (с теми же данными, которые работе) Ge использовались дает для следующие В значения:  $\beta/\alpha=3,24\cdot10^7$  см<sup>2</sup>/эрг·с·К,  $\alpha=1,07\cdot10^{-6}$  эрг/см,  $W/H_m=0,434$  и  $\beta=35$  см/с·К (то есть кинетический коэффициент ступени оказывается на 40 % больше значения, полученного Воронковым).

Также *W* можно оценить по величине удельной энергии поверхности раздела кристалл-расплав *о*.

$$W = \frac{2\sigma}{q_2} \tag{2.10}$$

Используя найденное выше путем экстраполяции значение  $\sigma$  для GaSb (таблица 2.1), получаем  $W=2,09\cdot10^{-13}$  эрг (для GaSb  $q_2=1,24\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup>).

Для расчета кинетического коэффициента ступени кристалла GaSb по формуле (2.6) нам также необходимо вычислить величину  $\omega$  (2.9). Здесь главная сложность заключается в оценке частотного фактора *v*, который для низкомолекулярных соединений составляет  $10^{12}$ - $10^{13}$  Гц, а для более сложных соединений может быть меньше на несколько порядков [123]. Обычно для полупроводников принимается *v*= $10^{13}$  Гц, однако такая оценка дает ошибку до порядка величины [120].

Для Si величину частотного фактора можно оценить по формулам (2.7-2.9), используя значения W [120] и  $\beta$  [125], при этом получаем  $v_{Si}=1,52\cdot10^{13}$ Гц. Далее, частота колебаний атомов пропорциональна величине [125]

$$\frac{1}{t_l} = \frac{2}{l} \sqrt{\frac{kT}{m}},\tag{2.11}$$

где  $l = \frac{\sqrt{3}}{4}a$  - межатомное расстояние, m – атомная масса,  $t_l$  – время, за которое частица массы m, обладающая кинетической энергией kT теплового движения атомов в газовой фазе, перемещается на расстояние l. Таким образом, нормируя v на  $t_l$ , получаем:  $v_{\text{Ge}}=0,78\cdot10^{13}$  Гц,  $v_{\text{Ga}}=0,67\cdot10^{13}$  Гц,  $v_{\text{Sb}}=0,50\cdot10^{13}$  Гц. Используя эти значения, а также принимая  $W/H_m=0,45$ , получаем в результате расчета по формулам (2.7-2.9) для Si и Ge:  $\beta_{\text{Si}}=52$  см/сек-град,  $\beta_{\text{Ge}}=36$  см/с-К.

В отличие от Si и Ge, рост кристалла GaSb осуществляется строительными единицами двух разных типов, то есть антимонид галлия

относится к классу некосселевских кристаллов. Для скорости роста таких кристаллов в растворе в [126] получена формула, которая в нашем случае приводит к выражению для кинетического коэффициента ступени

$$\beta_{\text{GaSb}} = \frac{1}{2} \frac{H_m \rho_c \overline{\omega}^-}{q_2 k T}, \ \overline{\omega}^- = \overline{\nu} \exp(-H_m/2kT), \tag{2.12}$$

где  $\overline{v} = \sqrt{v_{Ga}v_{Sb}} = 0,58\,\Gamma$ ц. Тогда получаем  $\beta_{GaSb} = 18$  см/с·К. Результаты расчета кинетических параметров роста GaSb приведены в таблице 2.2. Как можно видеть, для Si и Ge расчеты в рамках модели Косселя неплохо согласуются с данными других работ.

Для анализа неоднородности кристалла в зависимости от условий выращивания нам также будет необходима величина коэффициента распределения Те в условиях роста плоской грани. Экспериментального значения этой величины в литературе обнаружить не удалось, однако ее оценка возможна на основе формулы, полученной Воронковым в рамках модели Косселя [121]. Проверка этой формулы для кристалла Si с различными примесями показала очень хорошее согласие с экспериментальными данными.

Для грани (111) кристаллов со структурой сфалерита «равновесный» коэффициент распределения равен

$$k_{f0} = k_{n0}^{3/4} \exp(H_m / 4kT_m), \qquad (2.13)$$

где  $k_{n0}$  – равновесный объемный коэффициент распределения. Общепринято полагать, что наблюдаемое распределение примеси близко к  $k_{n0}$  при нормальном механизме роста (шероховатый фронт). Применительно к послойному росту (рост грани) термин «равновесный» означает, что такой коэффициент распределения имеет место при высоких скоростях кристаллизации, в отсутствие диффузионной релаксации (захват примеси) и соответствует равновесному одномерному твердому раствору.

Таблица 2.2 Параметры, использованные при расчетах кинетических коэффициентов ступени, и результаты расчетов

k	бристалл	Теплота плавления <i>H<sub>m</sub></i> , эрг/моль	Атомная масса <i>m</i> , г	Темпера- тура плавления <i>T<sub>m</sub></i> , К	Параметры решетки <i>а</i> , см	Избыточная межфазная энергия <i>W</i> , эрг	Линейная энергия ступени α, эрг/см	Частотный фактор <i>v</i> , Гц	Кинетичес- кий коэф- фициент ступени <i>β</i> , см/с-К
	расчет по формулам (2.6)-(2.9)	4,98·10 <sup>11</sup>	4,78·10 <sup>-23</sup>	1688	5,431·10 <sup>-8</sup>	3,72.10-13	2,33.10-6	$1,52 \cdot 10^{13}$	52
Si	по данным [120]					3,85·10 <sup>-13</sup>	2,75·10 <sup>-6</sup>		63
	эксперимент [125]								50
Ge	расчет по формулам (2.6)-(2.9)	3,70·10 <sup>11</sup>	1,20.10-22	1210	5,656·10 <sup>-8</sup>	2,59.10-13	1,37·10 <sup>-6</sup>	$0,78 \cdot 10^{13}$	36
	уточненный, по данным [120]					2,50.10-13	1,06·10 <sup>-6</sup>		35
GaSb	расчет по формулам (2.6),(2.7), (2.12)	6,51·10 <sup>11</sup>	$m_{\text{Ga}} = 1,16 \cdot 10^{-22}$ $m_{\text{Sb}} = 2,02 \cdot 10^{-22}$	985	6,096·10 <sup>-8</sup>	2,09.10-13	0,98·10 <sup>-6</sup>	$\nu_{Ga} = 0,67 \cdot 10^{13}$ $\nu_{Sb} = 0,50 \cdot 10^{13}$ $\bar{\nu} = 0,58 \cdot 10^{13}$	18

При использовании значения  $k_{n0}$ =0,37 для примеси Те в кристалле GaSb получаем  $k_{f0}$ =3,5, то есть  $\frac{k_{f0}}{k_{n0}} \approx 9,5$ . Данный результат находится в разумном согласии с результатами работы [127], где в кристалле GaSb:Te, выращенном методом Чохральского, средняя концентрация Te в области грани превосходила концентрацию в области изогнутого фронта в ~ 7,5 раз (при этом в отдельных локальных точках это отношение доходило до 20). Также ранее в [128] было найдено, что для кристалла InSb:Te данное соотношение составляет ~ 8.

2.2.2 Исследование стационарного режима захвата примеси растущим кристаллом

2.2.2.1 Аналитические модели для расчета эффективного коэффициента распределения примеси в кристалле (анализ литературных данных)

Возможность определения условий роста исследуемого кристалла по данным о неоднородности его состава основана на существовании зависимости эффективного коэффициента распределения примеси от скорости роста кристалла и интенсивности перемешивания жидкой фазы. Для каждого конкретного случая такая зависимость может быть найдена на основе совместного решения уравнений Навье-Стокса (при заданных тепловых условиях) и уравнения конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D\Delta c_L - (\mathbf{V}\nabla)c_L, \qquad (2.14)$$

где  $c_L$  – концентрация примеси в жидкой фазе, **V** – вектор скорости потока.

Решение такой задачи возможно численными методами. Однако зачастую необходимо иметь пусть и приближенную, но более простую модель, которая позволяла бы на качественном или полуколичественном уровне быстро оценивать характер массообмена в системе. Такие приближенные модели в разное время рассматривались различными исследователями [129-134].

В таблице 2.3 приведен список обозначений используемых в настоящей главе.

Таблица 2.3 Список обозначений, используемых в Главе 2

$k_0$	равновесный коэффициент распределения примеси
k	эффективный коэффициент распределения примеси
$k^*$	эффективный коэффициент распределения примеси в стационарном
	режиме
$c_0$	начальная концентрация примеси в жидкой фазе
$c_L$	концентрация примеси в жидкой фазе
$c_L^*$	концентрация примеси в жидкой фазе в стационарном режиме
$c_S$	концентрация примеси в кристалле
$c_s^*$	концентрация примеси в кристалле в стационарном режиме
t	время
ξ	координата в подвижной системе координат, связанной с фронтом
	кристаллизации, обозначающая расстояние от фронта кристаллизации
x	координата в неподвижной системе координат, обозначающая
	расстояние от точки начала кристаллизации: $x=Rt+\xi$
L	характерный размер фронта кристаллизации (диаметр ампулы)
R	нормальная скорость роста кристалла
V	скорость конвективного потока
$V_D$	скорость конвективного потока на границе диффузионного слоя
$V_{\infty}$	скорость конвективного потока за пределами пограничного слоя
δ	толщина диффузионного слоя
$\delta_{v}$	толщина гидродинамического слоя
D	коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе,
V	кинематическая вязкость расплава

Пфанном [129] была получена формула для случая полного перемешивания в жидкой фазе при кристаллизации в ампуле конечного размера:

$$k^* = \frac{c_s(p)}{c_0} = k_0 (1-p)^{k_0 - 1}, \qquad (2.15)$$

где  $c_{S}(p)$  – концентрация примеси в кристалле в точке, где закристаллизовалась доля *p* расплава.

Тиллер с соавторами [130] рассматривали случай чисто диффузионного массообмена в контейнере бесконечной длины. Модель строилась с учетом следующих допущений:

- диффузией в кристалле можно пренебречь;

- *k*=*const*, *R*=*const*;

- конвекция в жидкой фазе пренебрежимо мала.

Рассматривалось одномерное уравнение конвективной диффузии

$$D\frac{\partial^2 c_L}{\partial \xi^2} + R\frac{\partial c_L}{\partial \xi} = \frac{\partial c_L}{\partial t},$$
(2.16)

при начальном условии

$$c_L = c_0$$
 для всех  $\xi$  при  $t=0$  (2.17a)

и граничных условиях:

$$D\frac{\partial c_L}{\partial \xi} + R(1 - k_0)c_L = 0$$
для любого *t* при *ξ*=0; (2.176)

$$c_L \to c_0$$
 для любого *t* при  $\xi \to \infty$ . (2.17в)

Решение этой задачи - хорошо известная формула Тиллера имеет вид:

$$k(x) = \frac{c_s(x)}{c_0} = 1 - (1 - k_0)e^{-k_0\frac{R}{D}x}.$$
(2.18)

Следующим этапом развития аналитических моделей для расчета эффективного коэффициента распределения явилась работа Бартона, Прима и Слихтера [132], в которой учитывалось наличие перемешивания в жидкой фазе. Конвективное движение расплава вблизи фронта кристаллизации приводит к изменению концентрационного профиля примеси в расплаве по сравнению со случаем чистой диффузии, а значит и к изменению эффективного коэффициента распределения.

Как известно (например, [135]) скорость движения жидкости на границе с твердым телом равна нулю. Из-за действия сил вязкого трения вблизи поверхности формируется пограничный гидродинамический слой, в пределах которого скорость течения меняется от нуля до ее характерного значения в рассматриваемом объеме.

Аналогичным образом определяется и пограничный диффузионный слой: это слой жидкости вблизи фронта кристаллизации, в пределах которого концентрация вещества (примеси) меняется существенным образом. За пределами диффузионного слоя концентрацию примеси считают постоянной. Оценки [135] показывают, что толщина гидродинамического слоя примерно на порядок превосходит толщину диффузионного слоя.

В самом общем случае решение задачи конвективной диффузии сложно. В [132] рассматривается простейшая модель пограничного слоя – модель Нернста: принимается, что в пределах диффузионного слоя расплав неподвижен, а за его пределами происходит полное перемешивание, и концентрация примеси равна *c*<sub>0</sub>. Собственно говоря, в такой модели скорость течения на границе диффузионного слоя не важна, имеет значение лишь некая характерная скорость потока, которая влияет на толщину диффузионного слоя.

В рамках этой модели задача конвективной диффузии сводится, по сути, к решению задачи (2.16), (2.17) в пределах диффузионного слоя, то есть граничное условие (2.17в) должно быть заменено на условие

 $c_L = c_0$  для любого *t* при  $\xi = \delta$ . (2.19)

Для эффективного коэффициента распределения в стационарном режиме  $k^*$  было получено выражение [132]:

$$k^* = \frac{c_s^*}{c_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k)e^{-\Delta}}, \quad \Delta = \frac{R\delta}{D}$$
(2.20)

Эта формула широко используется различными исследователями для оценки режимов массопереноса при кристаллизации из расплава и получила общепринятое название как «формула БПС».

Для переходного режима (то есть в случае, когда  $\frac{\partial c_L}{\partial t} \neq 0$ ) в [132] было получено решение в виде ряда:

$$\frac{c_{s}(t)}{c_{0}} = \frac{k_{0}}{k_{0} + (1 - k_{0})e^{-\Delta}} - 2ke^{\Delta/2}\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\mu_{i}\delta\sin\mu_{i}\delta\cdot\exp\left\{-\left[\left(\frac{\Delta}{2}\right)^{2} + (\mu_{i}\delta)^{2}\right]\frac{Dt}{\delta^{2}}\right\}}{(1 - \frac{\sin2\mu_{i}\delta}{2\mu_{i}\delta})\left[\left(\frac{\Delta}{2}\right)^{2} + (\mu_{i}\delta)^{2}\right]}, (2.21)$$

где 
$$\mu_i \delta$$
 - положительные корни трансцендентного уравнения  
 $(\mu_i \delta) \operatorname{ctg}(\mu_i \delta) = (1/2 - k_0) \Delta$ 

Почти через 40 лет после выхода работы Бартона, Прима и Слихтера Острогорский и Мюллер [134] попытались решить ту же задачу, основываясь на более реалистичной модели процесса. Анализ проводился на основе материального баланса источников и стоков примеси. В результате (также для стационарного режима) было получено выражение [134]:

$$k^* = \frac{c_s^*}{c_0} = \frac{1+\eta}{1+\eta/k_0},$$
(2.22a)

$$\eta = a \frac{V_D \delta}{RL} \tag{2.226}$$

где *a*=1/6 для линейной и *a*=1/7,2 - для кубической аппроксимации профилей скоростей и концентраций внутри пограничного слоя.

Для расчетов  $V_D$  и  $\delta$  используются следующие соотношения, полученные на основе известного в гидродинамике решения для обтекания пластины боковым потоком:

$$\delta_{\nu} = 4.6 (\nu L / V_{\infty})^{1/2} \ ([136]), \tag{2.23}$$

$$\delta = \delta_{\nu} (D/\nu)^{1/2} = 4.6 (\nu L/V_{\infty})^{1/2} (D/\nu)^n [137], \qquad (2.24)$$

$$V_D = V_\infty \delta / \delta_v = V_\infty (D/v)^n \ [134], \tag{2.25}$$

где  $1/3 \le n \le 1$  ( $n \to 1/3$  при  $\frac{\nu}{D} \to \infty$  и  $n \to 1$  при  $\frac{\nu}{D} \to 0$ , Острогорский и Мюллер [134] предлагают для расплавов полупроводников использовать  $n = \frac{1}{2}$ ). В [134] формулы (23), (24) приведены с коэффициентом 5, однако более точное решение [136] дает коэффициент 4,6.

Для случая слабой конвекции, скорость которой сравнима с *R*, авторы [134], основываясь на модели Тиллера, предложили формулу:

$$\eta = 4,6a \frac{V_D D}{R^2 L} \tag{2.26a}$$

Позднее Острогорский и Мюллер [138] уточнили распределение скоростей и концентраций в пограничном слое при малых скоростях конвекции. Было найдено, что в этом случае *a*=1/4,6, что приводит к выражению

$$\eta = \frac{V_D D}{R^2 L}.$$
(2.266)

При дальнейшем анализе под моделью Острогорского-Мюллера (модель ОМ) мы будем понимать совокупность формул (2.22 a, б), (2.26 б).

К сожалению, ни одна из формул (2.20) и (2.22а) не позволяет одновременно определить R и  $V_D$  (или  $V_\infty$ ) по значению эффективного коэффициента распределения в стационарном режиме. Для этого необходимо иметь дополнительное соотношение, связывающее эти величины.

На начальном этапе роста кристалла происходит формирование концентрационного профиля примеси в диффузионном слое. Вследствие этого концентрация примеси на фронте кристаллизации меняется от величины  $c_0$  до  $c_L^*$ . Соответственно, в кристалле также происходит плавное

изменение концентрации примеси от  $kc_0$  до  $c_s^*$ . Поскольку при этом  $\frac{\partial c_L(0)}{\partial t} \neq 0$ , этот режим является нестационарным (переходным).

Скорость выхода на стационарный режим может дать важную информацию для последующего анализа условий роста кристалла по данным о распределении в нем примеси. Поскольку в переходном режиме скорость накопления примеси существенно зависит от скорости ее прохождения через диффузионный слой (то есть от  $\frac{\partial c_L}{\partial \xi}$  и от  $\delta$ ), можно надеяться, что анализ начального переходного режима позволит получить дополнительное соотношение между скоростями роста кристалла и конвективного потока.

К сожалению, формула (2.21), полученная для переходного режима в модели БПС [132], малопригодна для практического использования, поскольку требует проведения достаточно большого объема расчетов и не имеет преимуществ перед численным решением уравнения конвективной диффузии, особенно с учетом того обстоятельства, что, хотя (2.21) и дает точное решение задачи, однако получено оно в рамках приближенной одномерной модели процесса.

Что же касается модели OM, то для нее переходный режим вообще не рассматривался.

В 2000 году была опубликована работа Гаранде [139], в которой дано полное решение одномерной задачи конвективной диффузии (в том числе и для начального переходного режима):

$$k(x) = k^{*} \left\{ 1 + \operatorname{erf}(\frac{\sqrt{xR/D}}{2\Delta_{G}}) + (1 - 2(1 - k_{0})\Delta_{G}) \times \exp(-(1 - (1 - k_{0})\Delta_{G})(1 - k_{0})x/\delta_{G}) \operatorname{erfc}(\frac{(2(1 - (1 - k_{0})\Delta_{G}) - 1)\sqrt{xR/D}}{2\Delta_{G}})) \right\}, \quad (2.27)$$

$$k^{*} = \frac{k_{0}}{1 - (1 - k_{0})\Delta_{G}}, \quad \Delta_{G} = \frac{R\delta_{G}}{D}, \quad \delta_{G} = \frac{c_{L}(0) - c_{0}}{(\partial c_{L}/\partial \xi)|_{\xi = 0}}$$

$$136$$

Модель концепции «примесного пограничного основана на слоя», предложенной ранее Уилсон [140]. Необходимо заметить, что  $\delta_G \neq \delta(!)$  и этот параметр в модели Гаранде играет особую роль. Он не ассоциируется с толщиной диффузионного слоя, как это принято в других моделях, а рассматривается как некоторый эффективный объем вблизи фронта кристаллизации, который влияет на вхождение примеси в кристалл. Данная концепция последовательно развивалась в серии работ (см., например [141, 142, 143, 144, 145, 146]) и наиболее полно изложена в [147]. Основу подхода составляет «масштабный» анализ («scaling analysis» или «order of magnitude analysis») ключевых параметров. С этой точки зрения  $\delta_G$  является некоторой характеристической величиной, отражающей степень влияния конвекции на массоперенос вблизи фронта кристаллизации.

Другим важным параметром в модели Гаранде является характеристическая скорость конвективно-диффузионного переноса примеси

$$V_{eff} = R - \overline{V} , \qquad (2.28)$$

где  $\overline{V}$  - характерная скорость конвекции внутри примесного пограничного слоя (слоя, толщиной  $\delta_G$ ). Между  $\delta_G$  и  $\overline{V}$  устанавливается следующее соотношение:

$$V_{eff} = R - \overline{V} = \frac{D}{\delta_G} .$$
<sup>(29)</sup>

образом, величины, входящие в формулу (27),Таким плохо соотносятся с общеупотребительными гидродинамическими параметрами, которыми принято характеризовать массоперенос в жидкой фазе при росте кристалла – средней или максимальной скоростью конвекции и толщиной гидродинамического или диффузионного слоя. Тем не менее, следует попытаться оценить применимость данной модели для решения нашей – восстановления условий роста задачи кристалла ПО данным 0 распределении в нем примеси.

Поскольку все одномерные аналитические модели изначально основаны на весьма серьезных допущениях, выбор той или иной модели определяется, главным образом, точностью, которая обеспечивается в сравнении с данными экспериментов, либо более точных модельных расчетов.

Несмотря на широкое применение одномерных аналитических моделей для оценки условий роста кристаллов и в различных теоретических построениях (общее количество ссылок по версии Web of Science составляет около 3000), до сих пор, однако, не проводилось ни сопоставления этих моделей друг с другом, ни их адекватного сравнения с экспериментальными данными, либо с результатами численного двумерного (2D) моделирования. Имеются лишь эпизодические данные на этот счет.

В [133, 134] было проведено сравнение соответственно моделей БПС и ОМ с данными по содержанию примеси в кристаллах, выращенных методом Чохральского, причем обе модели показали достаточно хорошее согласие с ними. В [148] проведено сопоставление модели БПС с результатами численного моделирования для конфигурации метода Бриджмена с контейнером размером  $0,68 \times 15,2$  см<sup>2</sup> и k=0,1, которое показало прекрасное согласие (с точностью до нескольких процентов). Рассматривались режимы близкие к чисто диффузионному и полному перемешиванию.

В [134] было продемонстрировано разумное согласие модели ОМ с результатами 3-х экспериментов, полученных методом погруженного нагревателя, в [138] - с 9 экспериментами на кристаллах, выращенных в космосе. В последних двух случаях в виду особенностей представления результатов оценку погрешности провести затруднительно.

В [139] проведено сопоставление модели Гаранде с результатами численного моделирования для метода Чохральского, которые показали хорошее согласие (с точностью до 8 %).

Таким образом, имеющиеся данные не позволяют уверенно отдать предпочтение той или иной аналитической модели и не дают представления о рамках их применимости. В следующих параграфах мы проводим сравнение одномерных аналитических моделей с данными двумерного (2D) численного моделирования захвата примеси растущим кристаллом в методе Бриджмена при наличии конвекции в расплаве. Такой подход имеет определенные преимущества, поскольку он позволяет избежать проявления дополнительных погрешностей, вносимых как в модельные расчеты, так и в В экспериментов неточностями определении данные используемых материальных (коэффициенты диффузии, вязкость, теплоемкость, термодинамических теплопроводность), (распределение температуры, давление) и кинетических (скорость роста кристалла, скорость движения жидкости) параметров системы. Проводя сопоставление упрощенных одномерных моделей с точными расчетами в рамках моделей двумерных, мы имеем возможность, используя в обоих случаях одни и те же параметры, выявить именно систематические погрешности, обусловленные исходными приближениями и допущениями, сделанными при разработке аналитических моделей.

2.2.2.2 Численное моделирование захвата примеси кристаллом при наличии конвекции в расплаве<sup>1</sup>

Рассматривалась модель конвективного тепломассопереноса в расплаве, предполагающая задание плоского движущегося фронта кристаллизации с учетом потока примеси из расплава в кристалл [149]. Моделировалась кристаллизация с постоянной скоростью  $R=3\cdot10^{-4}$  см/с плоского слоя расплава GaSb(Te) высотой L и длиной H, находящегося в гравитационном поле g при  $T_0=985$  K (температура плавления) и различных

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Расчеты выполнены А.И.Простомолотовым и Н.А.Верезуб (ИПМех РАН) при участии автора

величинах  $T_w$ =996÷1057 К (рисунок 2.8), соответствующих вариациям продольного температурного градиента. Конвекция в расплаве моделировалась заданием силы тяжести различной величины в интервале:  $g/g_o$ =1,6·10<sup>-5</sup> ÷ 2,2·10<sup>-3</sup>; ( $g_o$ =980 см/с<sup>2</sup>). Рассматривались ячейки с размерами 0,6×3,0, 1,5×4,0, 3,0×9,0, 5,0×15,0 и 10,0×40,0 см<sup>2</sup>.



Рисунок 2.8 Схема, иллюстрирующая модель для численного решения двумерной задачи конвективной диффузии

Векторная форма уравнений Навье-Стокса-Буссинеска переноса тепла и примеси в расплаве записывается в системе координат, связанной с движущимся фронтом кристаллизации, и имеет следующий вид [149]:

$$\partial \mathbf{V} / \partial \mathbf{t} + ((\mathbf{V} - \mathbf{R})\nabla)\mathbf{V} = -1/\rho\nabla \mathbf{P} + \nu\Delta \mathbf{V} + \mathbf{g}\beta_{\mathrm{T}}\mathbf{T}, \qquad (2.30)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = \mathbf{0},\tag{2.31}$$

$$\rho c_{pl} (\partial T / \partial t + ((\mathbf{V} - \mathbf{R}) \nabla) \mathbf{T}) = \lambda \Delta \mathbf{T}, \qquad (2.32)$$

$$\partial c_L / \partial \mathbf{t} + ((\mathbf{V} - \mathbf{R})\nabla)c_L = \mathbf{D}\Delta c_L.$$
(2.33)

В этой системе уравнений искомыми являются вектор скорости потока расплава **V**, давление P, температура T, концентрация примеси  $c_L$ , которые зависят от пространственных координат и времени t.

Для уравнений (2.30) – (2.33) задавались следующие начальное и граничные условия:

на границах расплава V=0 и T задается в соответствии с рисунком 2.8 (2.34) начальное распределение примеси:  $c_L = c_0$  при t=0, (2.35) на фронте кристаллизации (x=0):  $D\nabla c_L = (1-k)Rc_L$ , (2.36) на всех остальных границах:  $\nabla c_L = 0.$  (2.37)

Итерационно решалась двумерная задача (2.30) - (2.37) в прямоугольнике x = (0, H), y = (0, L), в расчетах использовалась явная разностная схема 2-го порядка точности.

2.2.2.3 Результаты двумерного численного моделирования: особенности течения расплава и распределения примеси

Выборочные результаты 2D расчетов для стационарного режима конвективной диффузии представлены в таблице 2.4 в сравнении с некоторыми характерными параметрами, включая критерии Грасгофа (*Gr*), Рэлея (*Ra*), Пекле (*Pe*) и Рейнольдса (*Re*):

$$Gr = \frac{g\beta\Delta T}{H}\frac{L^4}{v^2}$$
(2.38)

$$Ra = \frac{g\beta\Delta T}{H} \frac{L^4}{\lambda_l v}$$
(2.39)

$$Pe = \frac{V_{\infty}L}{\lambda_l}$$
(термическое число Пекле, связанное (2.40)

с конвективным движением расплава)

$$Re = \frac{V_{\infty}L}{v_l} \tag{2.41}$$



## Таблица 2.4 Результаты численного моделирования захвата примеси Те кристаллом GaSb








На рисунке 2.9 приведены данные о концентрационном расслоении (радиальной неоднородности) расплава, выражаемой отношением максимального ( $c_{Lmax}$ ) и минимального ( $c_{Lmin}$ ) значений концентрации примеси на фронте кристаллизации.



Рисунок 2.9 Отношение максимального ( $c_{Lmax}$ ) и минимального ( $c_{Lmin}$ ) значений концентрации примеси в расплаве на фронте кристаллизации для ячеек разного размера по результатам 2D численного моделирования. Экспериментальная точка измерена при x=0,45 см и соответствует  $V_{\infty}=8,4\cdot10^{-3}$  см/с.

Как можно видеть из представленных данных, во всех случаях, даже при наименьших скоростях конвекции, распределение примеси в расплаве характеризуется существенной радиальной (вдоль оси *y*) неоднородностью. При высоких скоростях конвекции (строки 13 и 14 в таблице 2.4) сильное перемешивание расплава приводит к вымыванию примеси из диффузионного слоя и увеличению ее концентрации в объеме расплава. В случае ячеек малого объема ( $0,6\times3,0$  и  $1,5\times4,0$  см<sup>2</sup>) повышение концентрации в средней их части объясняется накоплением примеси за время процесса и также ее переносом конвективным потоком.

На рисунке 2.9 видно, что радиальная неоднородность в расплаве присутствует практически всегда (даже при  $V_{\infty} \sim R$ ), и ее зависимость от скорости конвекции характеризуется наличием максимума. При этом для ячеек с размерами 0,6×3,0 см<sup>2</sup> и 1,5×4,0 см<sup>2</sup> кривые практически совпадают, в то время как начиная с размера 3,0×9,0 см<sup>2</sup> наблюдается заметное увеличение максимального значения  $c_{Lmax}/c_{Lmin}$  и, по-видимому, его смещение по мере увеличения размера ячейки.

Это отчетливо коррелирует с изменением характера потока (таблица 2.4). При малых размерах ячеек и скоростях, вдали от фронта кристаллизации и горячей стенки поток имеет одномерный характер – компонента скорости  $V_y$  вдоль оси у пренебрежимо мала. Однако, начиная со строки 7 таблицы 2.4, потоки носят отчетливо выраженный двумерный характер, то есть  $V_y$  заметно отличается от нуля. При этом оказываются превышенными сразу 2 критических значения:  $Gr>10^4$ , когда течение начинает терять устойчивость [149], и Ra>500, когда режим течения становится переходным между ламинарным и турбулентным (в системах со свободной конвекцией) [150].

Изменение симметрии потока (появление заметной составляющей скорости вдоль оси у) свидетельствует о том, что конвекция начинает оказывать заметное влияние на теплоперенос. Это происходит при значениях  $Pe \ge 1$ . В качестве иллюстрации на рисунке 2.10 показано полученное в результате 2D расчетов распределение температуры в ячейке с размерами  $L \times H=1,5 \times 4,0$  см<sup>2</sup> (строки 3-5 таблицы 2.4).



Рисунок 2.10 Распределение температуры в ячейке с размерами  $L \times H=1,5 \times 4,0$  см<sup>2</sup> для случаев, представленных в строках 3-5 таблицы 2.4

2.2.2.4 Анализ моделей Бартона-Прима-Слихтера и Острогорского-Мюллера в сравнении с результатами двумерного численного моделирования

При сравнении результатов численного 2D моделирования и расчетов по аналитическим моделям важным является вопрос о том, какие характеристики двумерного распределения скоростей и концентраций можно поставить в соответствие параметрам одномерных моделей.

При построении модели ОМ ее авторы изначально оговаривали, что рассматривается усредненная по фронту кристаллизации концентрация примеси, и именно этот вариант представляется наиболее логичным с учетом того, что в одномерных моделях перераспределение примеси вдоль фронта кристаллизации не учитывается.

Вначале при расчетах толщины диффузионного слоя  $\delta$  в модели БПС мы использовали формулу (2.24). В это выражение входит скорость движения расплава  $V_{\infty}$  за пределами гидродинамического пограничного слоя.

В качестве этой величины мы принимали максимальную скорость конвекции в моделируемом объеме.

На рисунке 2.11 приведены результаты численного 2D моделирования и расчетов по моделям БПС и OM для ячеек различного размера. Как видно на рисунке, в случае ячейки малого размера ( $0,2\times1,0$  см<sup>2</sup>) согласие 2D модельных расчетов (была рассчитана единственная точка) и одномерных аналитических моделей неудовлетворительное. Согласие также ухудшается, хотя и остается приемлемым для ячейки самого большого размера –  $10,0\times40,0$  см<sup>2</sup>. Для ячеек размерами  $0,6\times3,0$  см<sup>2</sup> и  $1,5\times4,0$  см<sup>2</sup> согласие модели БПС с 2D расчетами очень хорошее, однако для ячеек большего размера ( $3,0\times9,0$  см<sup>2</sup> и  $5,0\times15$  см<sup>2</sup>) оно нарушается. Можно предположить, что это связано с изменением характера потока, то есть с проявлением существенно двумерного распределения скоростей, отмеченного выше.

Действительно, в работе [145] было показано, что в этом случае

$$\delta \sim \frac{D}{R} P e_{fr} (GrSc)^{-1/3}, \qquad (2.42)$$

где число Пекле, связанное с движением фронта кристаллизации, определяется как

$$Pe_{fr} = \frac{LR}{D}.$$
(2.43)

Для того, чтобы в (42) получить явную зависимость  $\delta$  от скорости потока  $V_{\infty}$ , воспользуемся известным соотношением

$$Re \approx Gr^{1/2}.$$

Тогда получаем

$$\delta \sim \left(\frac{\nu LD}{V_{\infty}^2}\right)^{1/3}.$$
(45)



фронту Рисунок 2.11 Зависимости усредненного кристаллизации ПО эффективного коэффициента распределения  $k^*$ от максимальной скорости конвективного потока  $V_{\infty}$ , полученные в результате 2D-модельных расчетов и на основе аналитических моделей БПС и ОМ для ячеек с размерами: a - L=0,2 см, H=1,0 см; б - L=0,6 см, H=1,5 см; в - L=1,5 см, H=4,0 см; г - L=3,0 см, H=9,0 см; д - *L*=5,0 см, *H*=15,0 см; е - *L*=10,0 см, *H*=40,0 см. На рисунках обозначены: БПС1 и БПС2 – модель БПС, расчет б по формулам (2.24) и (2.46) соответственно, ОМ1 - модель ОМ в случае сильной конвекции, расчет  $\eta$  по формуле (2.226), ОМ2 модель ОМ в случае слабой конвекции, расчет  $\eta$  по формуле (2.26б).

С коэффициентом 5,5 данная формула хорошо описывает расчетные данные при двумерном характере потока (рисунок 2.11, г, е), то есть в этом случае

$$\delta = 5,5 \left(\frac{\nu LD}{V_{\infty}^2}\right)^{1/3}.$$
(2.46)

Поскольку при решении обратной задачи априори неизвестно, какая именно из формул для расчета  $\delta$  будет справедлива, необходимо найти критерий применимости выражений (2.24), либо (2.46). Его можно получить, используя то обстоятельство, что критерий Пекле (*Pe*) хорошо отражает характер конвективного потока: *Pe* >1 во всех представленных в таблице 2.4 случаях, когда становится заметной несимметричность потока относительно горизонталной оси. Для этого в выражении для *Pe* необходимо избавиться от неизвестной величины  $V_{\infty}$ . Это можно сделать, учитывая очевидную (рисунок 2.11) зависимость эффективного коэффициента распределения не только от скорости потока, но и от размеров ячейки.

Сначала выразим  $V_{\infty}$  через другие параметры из формулы (2.46). Затем выразим  $\delta$  из формулы (2.20), подставим в полученное выражение для  $V_{\infty}$ , а найденную таким образом  $V_{\infty}$  - в формулу для критерия Пекле (2.40). Тогда критерий применимости формулы (2.46) будет выглядеть следующим образом:

$$12.9 \frac{\sqrt{\nu}}{\lambda_l D} \left( LR / \left( -\ln \frac{k_0 (1 - k^*)}{(1 - k_0)k^*} \right) \right)^{3/2} > 1$$
(2.47)

На рисунке 2.11 видно, что применимость формул (2.24) или (2.46) определяется размерами ячейки. Для того, чтобы использовать данный критерий как характеристику размера ячейки, необходимо задать характерное значение  $k^*$ . На рисунке 2.11, г, д видно, что при высоких скоростях конвекции, когда, собственно, и справедлива формула (2.46), при значениях  $k^*$ , близких к  $k_0$ , разница кривых «БПС1» и «БПС2» уменьшается,

а наибольшее расхождение наблюдается при значениях  $k^* \approx 0,9 \div 1,0$ , что в нашем случае можно приближенно соотнести с интервалом возможных значений  $1 \div k_0$  следующим образом:

$$k^{\hat{}} \ge k_0 + 0.8(1 - k_0). \tag{2.48}$$

Используя это выражение в качестве характерного значения  $k^*$  и подставляя его в (2.47), получаем окончательно

$$12.9 \frac{\sqrt{\nu}}{\lambda_l D} \left( LR / (2.2 - \ln \frac{k_0}{(1 - k_0)}) \right)^{3/2} > 1$$
(2.49)

В нашем случае при ширине ячейки L=1,5 см выражение (2.49) равно 0,6, и применяется формула (2.24). При L=3,0 см получаем значение 1,7, что означает необходимость использования формулы (2.46). Таким образом, найденный критерий (2.49) соответствует полученным в результате модельных расчетов результатам.

Что касается моделей Острогорского-Мюллера, то модель ОМ1 (случай сильной конвекции) ни в одном из случаев не демонстрирует согласия с данными 2D расчетов. Модель ОМ2 (случай слабой конвекции), напротив, показывает разумное согласие как с результатами 2D моделирования, так и с кривой БПС1: наибольшее отличие от последней наблюдается при значениях  $k^*$ , близких к 1, либо к  $k_0$ . Для ячеек большого размера, когда распределение скоростей потока носит двумерный характер, формулу (26б) модифицировать (как это было сделано для модели БПС) не удается, поскольку в модели ОМ2 выражение для  $V_D$  зависит от используемой величины  $\delta$ , а она – фиксирована и принята равной 4,6*D*/*R*. Соответственно, погрешность модели ОМ2 в несколько раз больше погрешности модели БПС2.

В целом, модель БПС при использовании для расчета  $\delta$  формул (2.24) или (2.46) (в зависимости от значения критерия (2.49)) обеспечивает лучшее количественное согласие с результатами 2D моделирования, чем модель ОМ.

2.2.2.5 Анализ модели Гаранде в сравнении с моделями Бартона-Прима-Слихтера и Острогорского-Мюллера и результатами численного моделирования

В работе [145] рассматривалось применение модели Гаранде (2.27) для анализа роста кристалла горизонтальным методом Бриджмена в схеме с подогревом сбоку. То есть рассмотренный случай полностью соответствовал условиям проведенного нами численного моделирования.

Для определения  $\delta_G$  в [145] предложено использовать следующие формулы:

$$\delta_G = D/R \quad (случай слабой конвекции)$$
  

$$\delta_G = 3.6 \frac{D}{R} Pe_{fr} (GrSc)^{-1/3} = 3.6L (GrSc)^{-1/3} (случай сильной конвекции).$$
(2.50)

На рисунке 2.12 представлены результаты сравнения аналитических моделей и результатов численного моделирования. Поскольку выражения (50) не содержат величины  $V_{\infty}$ , графики представлены в зависимости от величины гравитации, которая входит в формулу для критерия *Gr*. В моделях БПС и ОМ значения  $k^*$  рассчитывались по значениям  $V_{\infty}$ , полученным в результате 2D расчетов при соответствующих значениях *g*.

Как и в предыдущем случае, наилучшее соответствие с данными 2D моделирования демонстрирует модель БПС. Модель Гаранде лучше всего согласуется с этими результатами при размерах ячейки  $3,0\times9,0$  см<sup>2</sup> (рисунок 2.12, б), хотя и в этом случае согласие хуже, чем у модели БПС. При высоких скоростях конвекции на рисунке 2.12, б-г модель Гаранде практически совпадает с моделью ОМ. При слабой конвекции ( $0,6 \le k^* \le 1$ ) модель Гаранде дает наихудший результат среди 1D моделей.



Рисунок 2.12 Зависимости усредненного по фронту кристаллизации эффективного коэффициента распределения  $k^*$  от величины гравитации *g*, полученные в результате 2D-модельных расчетов и на основе аналитических моделей Гаранде, БПС и ОМ для ячеек с размерами: а) L=1,5 см, H=4,0 см; б) L=3,0 см, H=9,0 см; в) L=5,0 см, H=15,0 см; г) L=10,0 см, H=40,0 см. На рисунках обозначены:

- Гаранде – модель Гаранде, расчет  $\delta_G$  по формулам (2.50),

- БПС1 и БПС2 — модель БПС, расчет  $\delta$  по формулам (2.24) и (2.46) соответственно,

- ОМ2 – модель ОМ в случае слабой конвекции, расчет *η* по формуле (2.26б).

Также было протестировано поведение аналитических моделей при изменении скорости роста кристалла *R*, коэффициента диффузии *D*, кинематической вязкости расплава (таблица 2.5).

Таблица 2.5 Результаты 2D расчетов и 1D аналитических моделей при различных значениях кинематической вязкости, коэффициента диффузии и скорости роста кристалла для ячейки размерами 1,5×4,0 см<sup>2.1)</sup>

$g c M/c^2$	<i>V</i> ∞, см/с	Варьируемые параметры <sup>2)</sup>	k <sup>*3)</sup>					Критерий
g, CM/C			2D	Гаранде	OM2	БПС1	БПС2	(2.49)
2,2	0,00263	$v=3,75\cdot10^{-2}$	0,97	1,00	0,80	0,99	1,00	0,20
		$cm^2/c$						
14,0	0,128	$D=4,00\cdot10^{-6}$	0,99	1,00	0,97	0,86	0,98	4,64
		$cm^2/c$						
14,0	0,128	$D=1,00\cdot10^{-5}$	0,90	1,00	0,85	0,72	0,88	1,86
		$cm^2/c$						
14,0	0,128	$D=5,00\cdot10^{-5}$	0,57	0,49	0,44	0,53	0,58	0,37
		$cm^2/c$						
14,0	0,128	$D=2,50\cdot10^{-4}$	0,44	0,40	0,37	0,44	0,44	0,07
		см <sup>2</sup> /с						
0,8	0,0092	R=6,0·10-4	1,00	1,00	0,92	0,99	1,00	1,0
1,6	0,0163	см/с,	0,97	1,00	0,88	0,96	1,00	1,0
2,2	0,0228	D=5,00·10-5	0,94	1,00	0,84	0,93	0,99	1,0
		см <sup>2</sup> /с						

Модель БПС демонстрирует хорошее согласие с данными 2Dмоделирования во всех случаях, причем лучший результат дает та расчетная схема (БПС1 или БПС2), которая соответствует значению критерия (2.49) (за исключением строк 4 и 6 таблицы 2.5, хотя и в этом случае ошибка составляет всего 0,04 и 0,01 соответственно).

Модель ОМ2, которая на рисунке 2.11 демонстрирует значения, близкие к модели БПС1, при изменении кинематической вязкости, скорости роста и коэффициента диффузии примеси в расплаве зачастую дает значительную (до 0,17) погрешность в определении  $k^*$ . То есть модель ОМ

<sup>1)</sup> Во всех представленных в таблице 2.5 расчетах  $\frac{\partial T}{\partial x} = 2,75$  К/см.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Стандартный набор параметров соответствует случаю кристаллизации GaSb(Te) со скоростью  $R=3\cdot 10^{-4}$  см/с.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> Жирным шрифтом выделены значения, наиболее близкие к данным 2D моделирования.

не вполне адекватно описывает зависимость  $k^*$  от рассмотренных параметров.

Погрешность модели Гаранде, как и на рисунке 2.12, уменьшается при  $k^* \to k_0$  и возрастает при значениях  $k^*$  выше 0,6.

Таким образом, из рассмотренных одномерных аналитических моделей наиболее пригодной для дальнейшего использования представляется модель БПС, которая обеспечивает хорошее количественное (в пределах нескольких процентов) согласие с результатами 2D численного моделирования захвата примеси кристаллом. Проведенный анализ показал хорошую точность этой модели в широком интервале значений геометрических, кинетических и материальных параметров исследуемой системы. Поэтому дальнейший анализ нашего объекта будет проводиться на основе модели БПС с расчетом  $\delta$  по формуле (2.24).

Поскольку, как отмечалось выше, решения на основе стационарных моделей не позволяют определить одновременно R и  $V_{\infty}$ , следующим шагом будет рассмотрение начального переходного режима в одномерных аналитических моделях.

2.2.3 Начальный переходный режим в одномерных аналитических моделях

## 2.2.3.1 Анализ модели Тиллера

Приведенная выше формула (2.18) [130] дает приближенное решение задачи (2.16)-(2.17). Несколько позже Смитом, Тиллером и Руттером было получено точное решение [131]:

$$k^{*}(x) = \frac{1}{2} + \operatorname{erf}(\frac{\sqrt{(R/D)x}}{2}) + \frac{(2k_{0}-1)}{2}e^{-k_{0}(1-k_{0})(R/D)x}\operatorname{erfc}(\frac{2k_{0}-1}{2}\sqrt{(R/D)x}).(2.51)$$

Интересно, однако, отметить, что именно выражение (2.18) известно в литературе как «формула Тиллера» и широко используется различными авторами до настоящего времени. Причина кроется в том, что, несмотря на его приближенный характер, оно гораздо проще точного решения (2.51) и, вместе с тем, обеспечивает вполне приемлемую точность при проведении оценочных расчетов. На рисунке 2.13 приведены примеры расчетов по формулам (2.18) и (2.51) для различных соотношений *R/D*. На рисунке 2.13, б можно видеть, что максимальная погрешность расчета по приближенной формуле (2.18) не превосходит 16 % и имеет место на самом начальном участке роста кристалла. Для проведения оценок такая точность более чем достаточна.



Рисунок 2.13 Расчет эффективного коэффициента распределения в модели Тиллера для *k*<sub>0</sub>=0,37:

а) расчет  $k^*$  для соотношений *R/D*, равных 1, 3 и 10 см<sup>-1</sup> (T1 и T2 – расчеты по формулам (2.18) и (2.51) соответственно);

б) относительная разница расчета  $k^*$  по формулам (2.18) ( $k_1^*$ ) и (2.51) ( $k_2^*$ )

$$\sigma_k = \frac{k_2^* - k_1^*}{k_2^*}$$

Подход, развитый в [130] при выводе формулы (2.18), будет использован нами ниже, по этой причине рассмотрим его подробнее.

Задача (2.16)-(2.17) решалась для стационарного состояния ( $\frac{\partial c_L}{\partial t} = 0$ ).

Решение дает профиль распределения примеси в жидкой фазе:

$$c_L^*(\xi) = c_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-(R/D)\xi}\right).$$
(2.52)

Формула (2.18) строится на основе трех положений:

1) предполагается, что скорость изменения концентрации примеси в кристалле пропорциональна разнице между текущим значением  $c_S(x)$  и ее значением в стационарном состоянии ( $c_S^* = c_0$ ), что приводит к экспоненциальной зависимости

$$c_0 - c_S(x) = Ae^{-\alpha x};$$
 (2.53)

2) в каждый момент времени выполняется условие материального баланса: избыточное (относительно  $c_0$ ) количество примеси в диффузионном профиле в расплаве равно количеству примеси, оттесненной (при  $k_0 < 1$ ) кристаллом в расплав за время процесса;

3) концентрационные профили  $c_L(x,\xi)$  (распределение примеси в расплаве в переходном режиме) также ищутся в предположении об их экспоненциальной форме, что приводит к выражению:

$$c_L(x,\xi) = c_0 \left\{ \frac{1-k_0}{k_0} \left[ 1 - e^{-k_0(R/D)x} \right] e^{-(R/D)\xi} + 1 \right\}.$$
(2.54)

Нетрудно проверить, что кривые  $c_L(x,\xi)$  (2.54) связаны формулой

$$c_L(x,\xi) = (c_T(x) - c_0) \frac{c_L^*(\xi) - c_0}{c_{L0}^* - c_0} + c_0, \qquad (2.55)$$

где  $c_T(x) = c_S(x)/k_0 = c_L(x,0)$ ,  $c_{L0}^*$  – значение  $c_L^*$  при  $\xi=0$  (т.е. концентрация примеси в расплаве на фронте кристаллизации в стационарном режиме).

2.2.3.2 Исследование начального переходного режима в модели Бартона-Прима-Слихтера

Для стационарного режима в работе Бартона, Прима и Слихтера [132] получено выражение для эффективного коэффициента распределения (2.20). Само же решение краевой задачи (2.16), (2.17а, б), (2.19) не было приведено в [132], однако его нетрудно получить:

$$c_{L}^{*}(\xi) = \left[\frac{k_{0}}{k_{0} + (1 - k_{0})e^{-\Delta}} + \frac{(1 - k_{0})e^{-(R/D)\xi}}{k_{0} + (1 - k_{0})e^{-\Delta}}\right]c_{0} = \left[k^{*} + (1 - k^{*})e^{\frac{R}{D}(\delta - \xi)}\right]c_{0} \quad (2.56)$$

С учетом сделанного выше замечания относительно приемлемой точности и широкого применения формулы Тиллера (2.18) попытаемся найти приближенные выражения для начального переходного режима в модели БПС, используя подход, развитый в [130].

Следуя [130], предположим экспоненциальную зависимость типа (2.53) между *c*<sub>s</sub> и длиной кристалла *x*:

$$c_s^* - c_s(x) = Ae^{-\alpha x} \tag{2.57}$$

Из начального условия (17 а) ( $c_{S}|_{x=0} = k_{0}c_{0}$ ) следует

$$c_{S}(x) = c_{S}^{*} - (c_{S}^{*} - k_{0}c_{0})e^{-\alpha x}.$$
(2.58)

Учитывая, что

$$c_{S}^{*} = k^{*}c_{0}, \qquad (2.59)$$

где  $k^*$  дается выражением (2.20), формула (2.58) может быть представлена в виде

$$c_{S}(x) = c_{0} \left[ k^{*} - (k^{*} - k_{0})e^{-\alpha x} \right].$$
(2.60)

Для поиска вида зависимости  $c_L(x,\xi)$  положим, что при всех x концентрационные профили примеси в расплаве подчиняются зависимости (2.55). Тогда с учетом (2.58)

$$c_T(x) = \frac{c_S(x)}{k_0} = \frac{c_S^*}{k_0} - (\frac{c_S^*}{k_0} - c_0)e^{-\alpha x}$$
(2.61)

и из (2.55) имеем:

$$c_L(x,\xi) = c_0 \frac{1-k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-\Delta}} (e^{-\frac{R}{D}\xi} - e^{-\Delta})(1-e^{-\alpha x})$$
(2.62)

ИЛИ

$$c_L(x,\xi) = c_0 \frac{(1-k_0)}{k_0} k^* (e^{-\frac{R}{D}\xi} - e^{-\Delta})(1-e^{-\alpha x})$$
(2.63)

Примесь, оттесняемая фронтом кристаллизации, частично накапливается в диффузионном слое, частично уходит за его пределы. В модели БПС, в которой жидкость внутри диффузионного пограничного слоя неподвижна, перенос вещества за его пределы может осуществляться только путем диффузии. В соответствии с первым законом Фика поток примеси на границе диффузионной зоны (при  $\xi = \delta$ ) равен

$$J_{\delta} = -D \frac{\partial c_L}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\delta} = R c_0 \frac{(1-k_0)e^{-\Delta}}{k_0 + (1-k_0)e^{-\Delta}} (1-e^{-\alpha x}) = R c_0 (1-k^*)(1-e^{-\alpha x})$$
(2.64)

За время *dt* за пределы диффузионного слоя перейдет количество примеси

$$J_{\delta}dt = \frac{J_{\delta}}{R}dx = c_0 \frac{(1-k_0)e^{-\Delta}}{k_0 + (1-k_0)e^{-\Delta}} (1-e^{-\alpha x})dx = c_0 (1-k^*)(1-e^{-\alpha x})dx$$
(2.65)

Концентрационные профили в кристалле и расплаве приведены на рисунке 2.14. В правой части (2.65) выражение

$$c_{\delta}(x) = c_0(1 - k^*)(1 - e^{-\alpha x})$$
(2.66)

имеет размерность концентрации. На рисунке 2.14 приведен график изменения величины  $c_0 - c_{\delta}$ . Площадь между линиями  $c_0$  и  $c_0 - c_{\delta}$  дает количество примеси, прошедшее через границу диффузионного слоя за время процесса.



Рисунок 2.14 Схема, иллюстрирующая распределение примеси в кристалле и жидкой фазе в случае наличия конвекции

Как и в модели Тиллера, неизвестный параметр  $\alpha$  ищется из условия материального баланса. Оно выражается тем, что для любого положения фронта кристаллизации  $x_0$  площади фигур *abgf* и *dei* на рисунке 2.14 должны быть равны. То есть,

$$\int_{0}^{x_{0}} (c_{0} - c_{\delta}(x) - c_{S}(x)) dx = \int_{0}^{\delta} (c_{L}(x_{0}, \xi) - c_{0}) d\xi$$
(2.67)

Интегрирование с учетом (2.60), (2.66) и (2.63) (и замена x<sub>0</sub> на x) дает

$$\frac{1}{\alpha}c_0(1-k_0)(1-e^{-\alpha x}) = \frac{D}{R}c_0\frac{k_{eff}}{k_0}(1-k_0)(1-(1+\Delta)e^{-\Delta})(1-e^{-\alpha x}),$$

откуда находим а. Окончательно получаем

$$k(x) = \frac{c_s(x)}{c_0} = k^* - (k^* - k_0)e^{-\alpha x}, \qquad (2.68a)$$

где

$$\alpha = \frac{R}{D} \frac{k_0}{k^*} \frac{1}{1 - (1 + \Delta)e^{-\Delta}},$$
(2.686)

$$k^* = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}}, \quad \Delta = \frac{R\delta}{D}$$
(2.68B)

Совокупность выражений (2.68, а-в) дает полное приближенное решение задачи конвективной диффузии в модели БПС. При  $x \to \infty$  получаем  $c_s(x) \to k^* c_0$ , при полном перемешивании в жидкой фазе ( $\delta=0$ ) имеем  $k(x) = k_0$  (формула Пфанна (2.15) для бесконечного объема), при отсутствии конвекции ( $\delta \to \infty$ ) формула (2.68а) переходит в формулу Тиллера (2.18).

2.2.3.3 Исследование начального переходного режима в модели Острогорского-Мюллера

В модели Острогорского-Мюллера [134, 138] анализ стационарного режима проводился на основе материального баланса источников и стоков примеси (рисунок 2.15). Источник – входящий поток  $J_{AC}$ , стоки – исходящий поток  $J_{CD}$  и кристаллизующийся материал ( $J_{BD}$ ).



Рисунок 2.15 Схема из работы [134], поясняющая геометрию модели и рассматриваемый контрольный объем (ABCD)

В работе [134] Острогорский и Мюллер использовали модель пограничного слоя, в которой предполагается линейное изменение скорости потока в пределах гидродинамического слоя от 0 на фронте кристаллизации до  $V_{\infty}$  на его границе. Изменение концентрации примеси в пределах диффузионного слоя от  $c_s^*/k_0$  до  $c_0$  также предполагается линейным. Дополнительно в статье также был рассмотрен случай кубической аппроксимации распределения скоростей и концентраций. Решение для эффективного коэффициента распределения дается формулами (2.22, a, б).

Рассмотрим начальный переходный режим в модели ОМ для случая сильной конвекции. Вначале используем линейные приближения распределений скорости конвективного потока и концентрации примеси в диффузионном слое ( $0 \le \xi \le \delta$ ), как это было сделано в [134] для стационарного режима:

$$V(\xi) = V_D \frac{\xi}{\delta}$$
(2.69)

$$c_L^*(\xi) = c_0 + (\frac{c_S^*}{k_0} - c_0)(1 - \frac{\xi}{\delta})$$
(2.70)

Как упоминалось выше, вывод выражения для  $k^*$  в модели ОМ для стационарного режима (2.22а) основан на балансе входящего в диффузионный слой (через границу AC) и исходящих из него (через границы BD и CD) потоков примеси:

$$J_{AC} = J_{BD} + J_{CD} \tag{2.71}$$

В переходном режиме часть входящей в диффузионный слой примеси накапливается в нем. Тогда, в произвольный момент времени t, когда фронт кристаллизации находится в точке x = Rt, должно выполняться условие материального баланса

$$\int_{0}^{t} J_{AC}(t')dt' = \int_{0}^{t} (J_{BD}(t') + J_{CD}(t'))dt' + L \int_{0}^{\delta} (c_{L}(t,\xi) - c_{0})d\xi$$
(2.72)

ИЛИ

$$\int_{0}^{x} \frac{1}{R} (J_{AC}(x') - J_{BD}(x') - J_{CD}(x')) dx' = L \int_{0}^{\delta} (c_{L}(x,\xi) - c_{0}) d\xi, \qquad (2.73)$$

где потоки  $J_{AC}(x), J_{BD}(x)$  и  $J_{CD}(x)$  вычисляются для нестационарных значений  $c_S(x)$  и  $c_L(x, \xi)$ .

Заметим, что в модели ОМ диффузионный перенос примеси за пределы диффузионного слоя не учитывается.

Для того, чтобы установить изменение материальных потоков и концентрационного профиля в диффузионном слое во времени t (или по длине закристаллизовавшейся части расплава x), как и в предыдущем случае предположим экспоненциальные зависимости от x для  $c_s$  (2.58) и  $c_L$  (2.55), (2.61). Тогда, с учетом (2.70), получаем

$$c_L(x,\xi) = c_0 + (\frac{c_s^*}{k_0} - c_0)(1 - \frac{\xi}{\delta})(1 - e^{-\alpha x}).$$
(2.74)

Соответственно, правая часть (2.73) равна

$$L_{0}^{\delta}(c_{L}(x,\xi)-c_{0})d\xi = \frac{1}{2}L\delta(\frac{c_{S}^{*}}{k_{0}}-c_{0})(1-e^{-\alpha x}) = \frac{1}{2}L\delta c_{0}(\frac{k^{*}}{k_{0}}-1)(1-e^{-\alpha x})$$
(2.75)

Согласно [134] потоки расплава через границы CD и BD (при кристаллизации) равны (см. рис. 15):

$$Q_{CD} = \int_{0}^{\delta} V(\xi) d\xi = \frac{1}{2} V_D \delta$$
(2.76)

$$Q_{BD} = RL \tag{2.77}$$

Входящий и исходящий потоки расплава равны

$$Q_{in} = Q_{out} = Q_{CD} + Q_{BD} = \frac{1}{2}V_D\delta + RL$$
(2.78)

Далее, используя (58) и (74), находим потоки примеси

$$J_{AC}(x) == c_0 Q_{in} = c_0 (\frac{1}{2} V_D \delta + RL)$$
(2.79)

$$J_{BD}(x) = c_S(x)Q_{BD} = (c_S^* - (c_S^* - k_0c_0)e^{-\alpha x})RL$$
(2.80)

$$J_{CD}(x) = \int_{0}^{\delta} c_{L}(x,\xi) V(\xi) d\xi = \frac{1}{2} c_{0} V_{D} \delta + \frac{1}{6} (\frac{c_{S}^{*}}{k_{0}} - c_{0}) (1 - e^{-\alpha x}) V_{D} \delta$$
(2.81)

Заметим, что из (2.22 а,б) вытекает соотношение

$$(c_0 - c_s^*)RL - a(\frac{c_s^*}{k_0} - c_0)V_D\delta = 0.$$
(2.82)

Подставляя (2.79)-(2.81) в левую часть (2.73) и интегрируя с учетом (2.82), приравниваем результат (2.75) и получаем (при *a*=1/6)

$$\frac{1}{\alpha}Lc_0(1-k_0)(1-e^{-\alpha x}) = \frac{1}{2}L\delta c_0(\frac{k^*}{k_0}-1)(1-e^{-\alpha x})$$
(2.83)

откуда находим

$$\alpha = b \frac{k_0(1-k_0)}{(k^*-k_0)} \frac{1}{\delta}, \quad b = 2, \ k^*$$
 дается выражением (2.22a). (2.84)

Если использовать кубическую аппроксимацию  $V(\xi)$  и  $c_l(\xi)$  [134]

$$V(\xi) = V_D \left[ \frac{3}{2} \frac{\xi}{\delta} - \frac{1}{2} \left( \frac{\xi}{\delta} \right)^3 \right]$$
(2.85)

$$c_{L}^{*}(\xi) = c_{0} + \left(\frac{c_{S}^{*}}{k_{0}} - c_{0}\right) \left\{ 1 - \left[\frac{3}{2}\frac{\xi}{\delta} - \frac{1}{2}\left(\frac{\xi}{\delta}\right)^{3}\right] \right\},$$
(2.86)

то после проведения аналогичных выкладок мы получим в (2.84) значение  $b = \frac{8}{3}$ .

Теперь рассмотрим начальный переходный режим в модели ОМ для случая слабой конвекции ( $V_{\infty} \leq R$  или  $V_{\infty} \sim R$ ). Основываясь на асимптотическом анализе полей скоростей и концентраций вблизи фронта кристаллизации, авторы [138] дают следующие выражения для расчетов  $c_L(\xi)$ ,  $V(\xi)$  и  $\delta$ :

$$\frac{c_L^*(\xi) - c_0}{c_{L0}^* - c_0} = \exp(-\frac{R}{D}\xi)$$
(2.87)

$$V(\xi) = V_D \frac{1 - \exp(-\frac{R}{D}\xi)}{1 - \exp(-4.6\frac{D}{v})}$$
(2.88)

$$V_D = V_{\infty} (1 - \exp(-4.6\frac{D}{v}))$$
(2.89)

$$\delta = 4.6 \frac{D}{R} \tag{2.90}$$

Дальнейший анализ проведем для случая  $\frac{\nu}{D} > 10$ , что позволяет

существенно упростить формулы, используя соотношение [138]

$$(1 + \frac{\nu}{D})(1 - \exp(-4.6\frac{\nu}{D})) \approx 4.6$$
 (2.91)

Тогда можно получить следующие соотношения:

$$Q_{BD} = RL \tag{2.92}$$

$$Q_{CD} = \int_{0}^{\delta} V(\xi) d\xi = \frac{1}{4.6} V_D \delta$$
(2.93)

$$Q_{in} = Q_{out} = Q_{CD} + Q_{BD} = \frac{1}{4.6} V_D \delta + RL$$
(2.94)

И, повторяя проведенные выше преобразования, с учетом (2.55), (2.58), (2.61), (2.87)-( 2.90) и (2.92)-(94) получаем

$$J_{AC}(x) == c_0 Q_{in} = c_0 (\frac{1}{4.6} V_D \delta + RL)$$
(2.95)

$$J_{BD}(x) = c_S(x)Q_{BD} = (c_S^* - (c_S^* - k_0c_0)e^{-\alpha x})RL$$
(2.96)

$$J_{CD}(x) = \int_{0}^{\delta} c_{L}(x,\xi) V(\xi) d\xi = \frac{1}{4.6} V_{D} \delta(\frac{c_{S}^{*}}{k_{0}} - (\frac{c_{S}^{*}}{k_{0}} - c_{0}) e^{-\alpha x})$$
(2.97)

$$L_{0}^{\delta}(c_{L}(x,\xi)-c_{0})d\xi = \frac{1}{4.6}L\delta(\frac{c_{s}^{*}}{k_{0}}-c_{0})(1-e^{-\alpha x})(1-e^{-\Delta})$$

$$= \frac{1}{4.6}L\delta c_{0}(\frac{k^{*}}{k_{0}}-1)(1-e^{-\alpha x})(1-e^{-\Delta}),$$
(2.98)

где  $\Delta = \frac{R\delta}{D}$ . С учетом (90) выражение (98) может быть преобразовано:

$$L_{0}^{\delta}(c_{L}(x,\xi)-c_{0})d\xi = \frac{1}{4.6}L\delta c_{0}(\frac{k^{*}}{k_{0}}-1)(1-e^{-\alpha x})(1-e^{-4.6}) \approx$$

$$\approx \frac{1}{4.6}L\delta c_{0}(\frac{k^{*}}{k_{0}}-1)(1-e^{-\alpha x})$$
(2.99)

Подставляя полученные выражения в (73) и проводя интегрирование по x (с использованием соотношения (82)), получаем:

$$\frac{1}{\alpha}Lc_0(1-k_0)(1-e^{-\alpha x}) = \frac{D}{R}Lc_0(\frac{k^*}{k_0}-1)(1-e^{-\alpha x})$$
(2.100)

Откуда находим

$$\alpha = \frac{k_0(1-k_0)}{(k^* - k_0)} \frac{R}{D}$$
(2.101)

Окончательно имеем:

$$k(x) = \frac{c_s(x)}{c_0} = k^* - (k^* - k_0)e^{-\alpha x}$$

$$k^* = \frac{c_s^*}{c_0} = \frac{1+\eta}{1+\eta/k_0},$$
(2.102a)

где в случае сильной конвекции:

$$\eta = a \frac{V_D \delta}{RL}$$

$$\alpha = b \frac{k_0 (1 - k_0)}{(k^* - k_0)} \frac{1}{\delta},$$
(2.1026)

b = 2 (линейная аппроксимация) или  $b = \frac{8}{3}$  (кубическая аппроксимация);

и в случае слабой конвекции:

$$\eta = \frac{V_D D}{R^2 L}$$
(102B)  
$$\alpha = \frac{k_0 (1 - k_0)}{(k^* - k_0)} \frac{R}{D}$$

Как и в предыдущем случае, совокупность выражений (2.102 а-в) дает полное приближенное решение задачи конвективной диффузии в модели ОМ. При  $x \to \infty$  получаем  $c_s(x) \to k^* c_0$ , при полном перемешивании в жидкой фазе ( $V_D \rightarrow \infty$ ) имеем  $k(x) \rightarrow k_0$  (формула Пфанна (2.15) для бесконечного объема), при отсутствии конвекции (V<sub>D</sub>=0) формула (2.102а) переходит в формулу Тиллера (2.18).

2.2.3.4 Начальный переходный режим в модели Гаранде

Полное решение задачи конвективной диффузии в модели Гаранде (2.27) дает, в том числе, описание начального переходного режима.

Вместе с тем, в работе [145] на основе «масштабного» анализа были получены два приближенных решения, соответствующие случаям «формирования» и «заполнения» диффузионного слоя (терминология авторов [145]).

Модель «формирования» предполагает, что в переходном режиме область с отличным от нуля градиентом концентрации вблизи фронта кристаллизации не сразу распространяется на всю толщину диффузионного слоя, а постепенно растет от нуля до величины δ. Этот режим соответствует случаю медленной диффузии примеси и наблюдается при достаточно низких коэффициентах диффузии и/или больших δ. Распределение примеси по кристаллу дается выражением

$$c_{S}(x) = \frac{k_{0}}{1 - (1 - k_{0})\Delta_{G}} \left( 1 - (1 - k_{0})\Delta_{G} \exp(-x\frac{R}{D}\frac{1 - (1 - k_{0})\Delta_{G}}{\Delta_{G}^{2}}) \right) c_{0}$$
(2.103)

Модель «заполнения» предполагает рост концентрации примеси по всей толщине диффузионного слоя до его стационарного значения  $\frac{c_s^*(0)}{k_0}$  на фронте кристаллизации. Этот режим отвечает случаю быстрой диффузии, и для него

$$c_{S}(x) = \frac{k_{0}}{1 - (1 - k_{0})\Delta_{G}} \left( 1 - (1 - k_{0})\Delta_{G} \exp(-x\frac{R}{D}\frac{1}{\Delta_{G}^{2}}) \right) c_{0}$$
(2.104)

Ниже будет проведена проверка всех трех формул, наряду с полученными нами, путем сопоставления с результатами численного моделирования.

2.2.3.5 Анализ выражений для начального переходного режима в одномерных аналитических моделях

В рассмотренных нами моделях БПС и ОМ распределение примеси в кристалле описывается общей зависимостью вида (2.68а), (2.102а) - в зависимости от модели меняются лишь параметры  $k^*$  и  $\alpha$ . Заметим, что формулы (2.68) и (2.102) могут быть представлены и в явном виде.

В модели БПС:

$$k(x) = \frac{k_0 \left[ 1 - (1 - k_0)(1 - e^{-\Delta})e^{-\alpha x} \right]}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}},$$
(2.105a)

$$\alpha = \frac{R}{D} \frac{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}}{1 - (1 + \Delta)e^{-\Delta}}, \quad \Delta = \frac{R\delta}{D},$$
(2.1056)

В модели ОМ:

$$k(x) = \frac{1 + \eta - (1 - k_0)e^{-\alpha x}}{1 + \eta/k_0}$$
(2.106a)

где в случае сильной конвекции:

$$\alpha = \frac{b}{\delta}(k_0 + \eta), \ \eta = a \frac{V_D \delta}{RL}$$
(2.1066)

 $a = \frac{1}{6}, b = 2$  (линейная аппроксимация концентраций и скоростей) или

 $a = \frac{1}{7.2}, b = \frac{8}{3}$  (кубическая аппроксимация);

и в случае слабой конвекции:

$$\alpha = \frac{R}{D}(k_0 + \eta), \ \eta = \frac{V_D D}{R^2 L}$$
(2.106B)

Формулы (2.105) и (2.106) удобны при проведении прямых расчетов, решении обратной задачи более предпочтительной однако при представляется запись в виде (2.68), (2.102). Очевидно, что подобный вид (2.103),И формулам (2.104).B ЭТОМ случае можно придать последовательность действий может быть следующей.

Вначале, на достаточном удалении от точки начала кристаллизации, где концентрация примеси в кристалле становится практически постоянной, измеряется значение коэффициента распределения, которое принимается за  $k^*$ . Отсюда в любой из рассматриваемых моделей можно определить отношение скоростей  $\frac{R}{V_{\infty}^{1/2}}$  (см. (20), (22)). Затем анализируется начальный переходный режим, откуда определяется величина  $\alpha$ , а из нее находится значение *R*, если используется модель БПС (2.68б), либо рассматривается случай слабой конвекции в модели ОМ (2.102в). Это позволяет определить величину  $V_{\infty}^{1/2}$  из найденного ранее отношения скоростей.

Если рассматривается случай сильной конвекции в модели ОМ, то по величине  $\alpha$  можно определить значение  $V_{\infty}^{1/2}$  (2.102б), (2.24), а затем найти *R* из отношения скоростей.

Таким образом, анализ полной кривой распределения примеси в кристалле позволяет определить как скорость роста кристалла, так и скорость конвекции.

2.2.3.6 Сравнение аналитических формул для начального переходного режима с результатами численного моделирования

В заключение проверим, как соотносятся с результатами 2D расчетов формулы (2.68) и (2.102) для переходных режимов в моделях БПС и ОМ и формулы (2.27), (2.103), (2.104) в модели Гаранде.

Для одних и тех же значений R и  $V_{\infty}$  разные модели дают различные коэффициенты распределения. Во многом это связано с выбором способа расчета толщины диффузионного слоя. Для того, чтобы адекватно проверить корректность именно зависимости концентрации примеси в кристалле от длины закристаллизовавшейся части, мы поступили следующим образом. Вначале, по данным 2D моделирования определяли  $k^*$ . Затем, используя каждой соответствующие формулы ИЗ одномерных моделей для стационарного режима, определяли значение соответствующего безразмерного параметра ( $\Delta$ ,  $\eta$  или  $\Delta_{G}$  в моделях БПС, ОМ и Гаранде соответственно), которое и использовалось в дальнейших расчетах. Таким образом удалось избежать явного задания величин R и  $V_{\infty}$ , которое привело бы к дополнительной ошибке за счет неточности описания одномерными моделями стационарного значения  $k^*$ .

Результаты расчетов представлены на рисунке 2.16. В таблице 2.6 также приведены значения среднеквадратичного отклонения  $<\sigma^2 >$  аналитических моделей от результатов численного 2D моделирования:

$$\langle \sigma_i^2 \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H \sigma_i(x) dx; \qquad (2.107)$$

где  $\sigma_i(x) = \frac{k_0(x) - k_i(x)}{k_0(x)}, (i = 1 \div 5)$  - относительная разница расчета k(x) в

моделях 2D ( $k_0(x)$ ), БПС ( $k_1(x)$ ), ОМ ( $k_2(x)$ ) и Гаранде ( $k_3(x)$ - точное решение, расчет по формуле (2.27),  $k_4(x)$ - модель «заполнения», расчет по формуле (2.103),  $k_5(x)$ - модель «формирования», расчет по формуле (2.104)).



Рисунок 2.16 Анализ начального переходного режима в моделях 2D, БПС, ОМ и Гаранде для ячейки с размерами L=1,5 см, H=4,0 см:

а, в, д - изменение концентрации примеси по длине кристалла;

б, г, е - относительная разница  $\sigma_i$  расчета  $k^*$  в 2D и аналитических моделях (Гаранде (т) – точное решение Гаранде, Гаранде (з) – модель «заполнения», Гаранде (ф) – модель «формирования»);

а, б -  $V_{\infty}$ =9,2·10<sup>-3</sup> см/с,  $k_0^*$ =0,88; в, г -  $V_{\infty}$ =2,7·10<sup>-2</sup> см/с,  $k_0^*$ =0,77; д, е -  $V_{\infty}$ =1,3·10<sup>-1</sup> см/с,  $k_0^*$ =0,57. Расчеты проведены при D=5·10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с.

Таблица 2.6 Среднеквадратичное отклонение  $<\sigma^2>$  аналитических моделей от результатов численного 2D моделирования

$k_0^*$	$< \sigma_1^2 >$	$< \sigma_{2}^{2} >$	$< \sigma_{3}^{2} >$	$< \sigma_4^2 >$	$< \sigma_{5}^{2} >$
	(БПС)	(OM)	(Гаранде (т))	(Гаранде (3))	(Гаранде (ф))
0,88	$1,7.10^{-4}$	7,1·10 <sup>-4</sup>	$1,7.10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	11,4.10-4
0,77	$0,9 \cdot 10^{-4}$	8,9·10 <sup>-4</sup>	$1,8.10^{-4}$	3,9.10-4	2,6.10-4
0,58	$2,7 \cdot 10^{-5}$	20,0.10-5	7,9·10 <sup>-5</sup>	17,9·10 <sup>-5</sup>	2,7.10-5

Как следует из анализа формул (2.27), (2.103), (2.105 а,б) и (2.106 а,б), при диффузионном режиме массообмена ( $V_{\infty}$ =0), модели БПС, ОМ2 и модель «формирования» Гаранде переходят в формулу Тиллера (2.18), а точное решение Гаранде переходит в точное решение Тиллера (2.51), которое совпадает с результатами 2D моделирования. Соответственно, точное решение Гаранде дает в этом случае наилучший и абсолютно точный результат.

Однако при наличии конвекции ситуация меняется: как видно на рисунке 2.16, во всех случаях модель ОМ2 дает наивысшую (до 9%) погрешность среди аналитических моделей. Такую же большую погрешность демонстрирует и модель «заполнения» Гаранде, за исключением случая достаточно интенсивной конвекции (рисунок 2.16, д, е), когда она точно совпадает с моделью БПС. Модель «формирования» дает меньшую ошибку, однако ее согласие с модельными расчетами все равно хуже, чем модели БПС, которая из приближенных решений обеспечивает наименьшую абсолютную погрешность.

Точное решение Гаранде демонстрирует погрешность в 2-3 % и это наилучший результат в сравнении с другими аналитическими моделями. Однако при этом немаловажно, что погрешность остается большой в широком интервале зачений *x*, и наибольшая ошибка наблюдается в области

174

максимального изменения производной  $\frac{\partial k(x)}{\partial x}$ . Действительно, как следует из таблицы 2.6, не точное решение Гаранде, а модель БПС обеспечивает наименьшее среднеквадратичное отклонение, что важно при решении именно обратной задачи, когда параметры роста кристалла (R и  $V_{\infty}$ ) подбираются, исходя из соответствия модельной кривой и экспериментальных точек.

В целом же следует отметить, что соответствие всех рассмотренных аналитических решений для начального переходного режима 2D расчетам в целом неплохое: во всех случаях максимальная погрешность не превосходит погрешности формулы Тиллера (рисунок 2.13). Однако и в этом случае модель БПС демонстрирует преимущества перед другими одномерными аналитическими моделями.

## 2.2.4 Заключение к разделу 2.2

Следует отметить, что все рассмотренные решения стационарной задачи конвективной диффузии, полученные в рамках одномерных аналитических моделей, демонстрируют очень неплохое согласие с более точными 2D расчетами. Как правило, ошибка не превышает 10 %, и для столь приближенных решений это результат, которого, вообще говоря, трудно было ожидать. Тем не менее, явными преимуществами обладает модель БПС, погрешность которой, как было показано, не превышает 5 %, а главное – которая правильно описывает зависимость  $k^*$  от материальных констант, кинетических и геометрических параметров процесса в широком интервале значений.

Между тем следует заметить, что с математической точки зрения все рассмотренные одномерные модели эквивалентны. Действительно, эквивалентность моделей БПС и Гаранде становится очевидной при

175

сопоставлении выражений (2.20) и (2.27) (см. формулу для  $k^*$ ) и дается она соотношением [140, 145]

$$\Delta_G = 1 - e^{-\Delta} \ . \tag{2.108}$$

Аналогичным образом, приравнивая выражения (20) и (22а), можно установить эквивалентность моделей БПС и ОМ: значения  $k^*$  в обеих моделях будут равны, если

$$\eta = \frac{1}{e^{\Delta} - 1}.$$
(2.109)

Отсюда следует, ЧТО главным источником ошибок является погрешность в определении величин  $\delta$  (в моделях БПС и ОМ) и  $\delta_{G}$  (в модели Гаранде). Между тем главная трудность при использовании одномерных аналитических моделей заключается в корректной оценке именно этих параметров. С одной стороны необходимо помнить, что все аналитические формулы, описывающие структуру пограничных слоев жидкости, основаны, как правило, на асимптотическом анализе решений уравнений гидродинамики, а значит, несут в себе существенную погрешность. С другой стороны, в каждой из рассмотренных моделей имеется своя специфика, приводящая к дополнительным ошибкам.

Так, например, в моделях ОМ2 и Гаранде при слабых течениях толщина диффузионного слоя принимается фиксированной ( $\delta = 4,6D/R$  в модели ОМ2 и  $\delta_G = D/R$  в модели Гаранде). Это приводит к большим погрешностям этих моделей именно в области значений  $k^*$ , близких к 1.

Другой проблемой модели Гаранде, является то обстоятельство, что, как упоминалось выше, параметр  $\delta_{\rm G}$  характеризует не структуру пограничного слоя, а характер распределения примеси вблизи фронта кристаллизации: эта величина определяется градиентом концентрации примеси в расплаве на фронте кристаллизации (2.27), который априори не известен. По этой причине  $\delta_{\rm G}$  не может быть установлена только на основе

уравнений гидродинамики, а должна зависеть еще, как минимум, от скорости роста кристалла.

В самом деле - в [135] при рассмотрении уравнения конвективной диффузии в случае смешанной кинетики, показано, что если лимитирующей стадией является подвод вещества к поверхности реакции, то есть при  $\Delta >> 1$ , толщина диффузионного слоя не зависит от *R*. В наших расчетах по модели БПС параметр  $\delta$  также не зависел от *R* (см. (2.24), (2.46)), при этом согласие с данными 2D моделирования было очень хорошим. В таком случае из соотношения эквивалентности моделей БПС и Гаранде (2.108) вытекает существенная зависимость параметра  $\delta_G$  от *R*:

$$\delta_G = \frac{D}{R} (1 - e^{-\delta R/D}), \qquad (2.110)$$

Поэтому полученная в [145] на основе гидродинамического анализа формула (2.50) для  $\delta_G$  (для случая сильной конвекции) представляется не вполне корректной, поскольку не отражает зависимости от *R*. Заметим, что при  $\delta \to 0$  зависимость от *R* исчезает и  $\delta_G \to \delta$ .

Что касается модели БПС, то ее главным недостатком является использование модели Нернста – модели неподвижного слоя жидкой фазы толщиной б вблизи фронта кристаллизации, которая противоречит современным данным о структуре пограничного слоя. В связи с этим большое количество работ было посвящено критике модели БПС, толкованию физического смысла параметра б и его привязке к реальной толщине диффузионного слоя (например, [134, 136, 137, 139-146, 151, 152]).

На наш взгляд, однако, следующие соображения помогают понять смысл параметра δ в модели БПС. Граничное условие (2.19) требует, чтобы на границе слоя толщиной δ концентрация примеси равнялась ее концентрации в объеме расплава. Это соответствует общепринятой трактовке диффузионного слоя. Полная же постановка задачи (2.16), (2.17а,б), (2.19)

требует от решения, чтобы оно определяло такую интенсивность массообмена, чтобы примесь, «отталкиваемая» фронтом кристаллизации эффективно выводилась за пределы слоя толщиной б. Таким образом, «диффузионное» получаемое результате чисто решение В должно компенсировать частичный перенос примеси конвективным потоком, который формально В постановке задачи не учитывается. Это подтверждается, в частности, тем обстоятельством, что решение для начального переходного режима в модели БПС, где мы учитывали только диффузионный перенос примеси за пределы диффузионного слоя, хорошо согласуется с 2D моделью, где конвективный перенос учтен. Очевидно, что получаемый при этом концентрационный профиль примеси в расплаве не будет соответствовать наблюдаемому в действительности, однако для определения эффективного коэффициента распределения это не важно важно лишь, чтобы найденное решение правильно предсказывало значение концентрации примеси на фронте кристаллизации. Таким образом, в силу сказанного параметр б, по-видимому, часто достаточно точно может ассоциироваться с толщиной диффузионного слоя в ее общепринятом понимании. Подтверждением этому могут служить результаты работы [151], где показано, что в большинстве случаев величина δ с точностью до 5-15 % соответствует толщине диффузионного слоя.

Другая проблема, определяющая точность одномерных аналитических моделей, носит чисто математический характер и связана с формой полученных стационарных решений (2.20), (2.22а) и (2.27).

Оценим зависимость погрешности  $\delta k^*$  стационарного коэффициента распределения в модели БПС от ошибки определения  $\Delta$ , продифференцировав выражение (2.20). Используя саму формулу (2.20), выразим сомножители, содержащие  $\Delta$  и  $k_0$ , через  $k^*$ и, произведя соответствующие замены, получим:

178

$$\delta k^* = k^{*2} (1 - \frac{1}{k_0}) e^{-\Delta} \delta \Delta = -k^* (1 - k^*) \delta \Delta.$$
(2.111)

Аналогичным образом в моделях ОМ и Гаранде можно получить соответственно

$$\delta k^* = (1 - \frac{1}{k_0}) \left(\frac{k^*}{1 + \eta}\right)^2 \delta \eta = -\frac{(k^* - k_0)^2}{k_0(1 - k_0)} \delta \eta , \qquad (2.112)$$

$$\delta k^* = k^{*2} (1 - \frac{1}{k_0}) \delta \Delta_G.$$
(2.113)

Графики изменения величины  $\delta k^*$ для нашего случая ( $k_0$ =0,37) приведены на рисунке 2.17. Из приведенных выражений и рисунка видно, что только в модели БПС отношение  $\frac{\delta k^*}{\delta \Delta}$  не зависит от  $k_0$ . Оно стремится к нулю при  $k^* \rightarrow 1$  и достигает максимальной величины 0,25 при  $k^* = 0,5$ . В моделях ОМ и Гаранде при  $k^*$ близких к 1 погрешность многократно (в десятки раз!) превосходит погрешность модели БПС, и при уменьшении  $k_0$  она увеличивается.



Рисунок 2.17 Абсолютные величины погрешностей определения  $k^*$  в моделях БПС, ОМ и Гаранде

Таким образом, сопоставление одномерных аналитических моделей с данными численного моделирования и проведенный анализ погрешностей демонстрируют преимущества модели БПС, определяемые ее хорошей точностью и надежностью в широком интервале параметров процесса роста кристалла, в том числе - и в начальном переходном режиме. Дальнейшее рассмотрение мы будем проводить с использованием именно этой модели.

2.3 Анализ условий роста кристалла GaSb:Те в ходе космического эксперимента

2.3.1 Предварительный анализ особенностей распределения Те в исследуемом кристалле

Полученное в предыдущем разделе решение для начального переходного режима в модели БПС позволяет провести полный анализ условий роста кристалла, основываясь на данных о распределении в нем примеси.

В параграфе 2.1.3 упоминалось, что в результате интенсивного травления образца при подготовке к рентгентопографической съемке его размеры существенно уменьшились. На рисунке 2.18 показано положение исследованной части образца относительно исходного кристалла. Это позволило нам при дальнейших оценках с большей точностью определить геометрические параметры некоторых элементов кристалла: радиус кривизны фронта кристаллизации, размер плоской грани, боковой зазор между левой стороной образца и стенкой ампулы.

Анализ рентгеновских топограмм и карты распределения Те по образцу позволяет дать предварительную характеристику основных особенностей роста исследуемого кристалла.

180


Рисунок 2.18 Положение исследованной части образца относительно исходного кристалла

Наблюдаемая радиальная неоднородность в распределении примеси свидетельствует об эффекте концентрационного расслоения расплава и говорит о том, что имело место его слабое конвективное перемешивание. Поскольку концентрационный максимум смещен влево от оси кристалла, можно заключить, что вблизи фронта кристаллизации поток двигался справа налево.

Форма границы между затравкой И выросшим кристаллом свидетельствует TOM, что фронт кристаллизации характеризуется 0 вогнутостью асимметрией относительно кристалла, И оси ЧТО асимметрии Последнее свидетельствует об теплового поля. вполне закономерно для той конфигурации ростовой печи, в которой проводился эксперимент. Такая форма фронта кристаллизации создает благоприятные условия для образования периферийного участка плоской грани в его правой части [120].

Выше отмечалось, что в правой части образца наблюдается участок, сформированный за счет продвижения плоской грани (111) (рисунок 2.6). Размер этого участка монотонно увеличивался по мере роста кристалла, что говорит о непостоянстве соотношения скоростей движения округлого фронта и плоской грани. Также на участке роста грани видны три зоны, разделенные резкими границами, которые можно квалифицировать как полосы зонарной неоднородности. Это, в свою очередь, говорит о значительных вариациях скорости движения грани.

Таким образом, на основе предварительного анализа можно сделать вывод о достаточно сложной картине явлений, сопровождавших рост исследуемого кристалла. Тем не менее, все эти процессы отразились на характере распределения примеси по образцу. Используя описанные выше зависимости содержания примеси в кристалле от условий выращивания, мы попытаемся восстановить условия роста кристалла и охарактеризовать причины, приведшие к формированию наблюдаемой неоднородности распределения примеси.

## 2.3.2 Рост кристалла в области округлого фронта

Для округлого фронта кристаллизации усреднение концентрации Те проводилось по области А (рисунок 2.19) параллельно фронту кристаллизации. Результаты представлены на рисунке 2.20.

При анализе исходная концентрация примеси в расплаве  $c_0$  принималась равной средней концентрации Те в затравке (нерасплавленной части исходного монокристаллического слитка). На рисунке 2.20 видно, что начальный участок роста кристалла (до  $x \approx 0,48$  см) хорошо описывается в рамках модели БПС (2.68, а-в), (2.24) со следующими параметрами:  $c_0=5,6\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $c_s^*=5,15\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $k^*=0,92$ ,  $R=4,2\cdot10^{-4}$  см/с,  $V_{\infty}=8,4\cdot10^{-3}$  см/с.





Рисунок 2.19 Области кристаллизации округлого фронта (А) и грани (В)

Рисунок 2.20 Усредненное параллельно фронту кристаллизации распределение Те в области роста округлого фронта и расчет по модели БПС. В верхней части рисунка приведен график изменения зазора  $\delta$  между стенкой ампулы и левой стороной кристалла со сдвигом на 0.5 мм (пояснения см. в тексте)

Поскольку одномерные аналитические модели построены в предположении постоянства скоростей роста кристалла и конвективных потоков, то, строго говоря, они не могут быть применены для анализа участка кристалла при x>0,48 см, где наблюдаются значительные вариации  $k^*$ . Однако, считая, что к данному моменту рост кристалла вышел на стационарный режим, а последующие изменения  $k^*$  происходили достаточно медленно, можно в первом приближении использовать стационарное решение в модели БПС для оценки изменения параметров процесса. Как уже указывалось, такое решение зависит от отношения скоростей конвекции и роста кристалла и не позволяет определить величины этих параметров

одновременно. Поэтому для их оценки мы будем привлекать дополнительные соображения.

В таблице 2.7 приведены значения  $V_{\infty}$  в зависимости от величины остаточной микрогравитации  $g/g_0$ , полученные в результате 2D моделирования для ячейки размерами 0,6х3,0 см при осевом градиенте температуры 10 К/см.

Таблица 2.7 Скорость конвективного потока  $V_{\infty}$  в зависимости от величины остаточной микрогравитации  $g/g_0$  для ячейки размерами 0,6×3,0 см<sup>2</sup>

$g/g_0$	V <sub>∞</sub> , см/с
6,0.10-5	2,0.10-5
4,8.10-4	1,5.10-4
$6,0.10^{-4}$	1,9.10-4
9,6·10 <sup>-4</sup>	2,9.10-4
$4,8\cdot10^{-3}$	1,5.10-3
1,6.10-2	4,9·10 <sup>-3</sup>
$2,6\cdot 10^{-2}$	8,3·10 <sup>-3</sup>
5,3.10-2	1,4.10-2
9,6·10 <sup>-2</sup>	2,8.10-2

Уровень остаточной микрогравитации для различных космических аппаратов составляет величину ~ $10^{-5}$ - $10^{-4}$  g/g<sub>0</sub> (g<sub>0</sub>=980 см/с), что в нашем случае должно вызывать конвекцию со скоростями порядка ~ $10^{-6}$ - $10^{-4}$  см/с. Полученное нами значение скорости  $V_{\infty}$ =8,4 $\cdot$ 10<sup>-3</sup> см/с минимум на полтора порядка больше, что заставляет предположить превосходящий вклад термокапиллярной конвекции (конвекции Марангони), обусловленной градиентом поверхностного натяжения расплава в условиях неоднородного теплового поля.

#### 2.3.3 Учет влияния конвекции Марангони

В условиях бесконтактного роста кристалла, когда его диаметр меньше внутреннего диаметра ростового контейнера, вблизи фронта кристаллизации образуется участок свободной поверхности расплава, называемый мениском (основная часть расплава находится в контакте со стенками контейнера). В процессе роста кристалла мениск движется вместе с фронтом кристаллизации. Такая модель была впервые предложена в работах [153, 154] и впоследствии обсуждалась в [96, 98, 155] (главным образом, в плане происхождения мениска).

Высота мениска зависит (рисунок 2.21) от его формы, расстояния между кристаллом и стенкой контейнера  $\delta l$ , угла смачивания расплавом стенки контейнера  $\alpha_m$  и угла роста  $\varepsilon = \varphi - \theta$  ( $\theta$  - угол между поверхностью фронта кристаллизации и боковой поверхностью кристалла,  $\varphi$  - угол между поверхностью мениска и фронтом кристаллизации). Точка *O* - это точка пересечения трехфазной линии с плоскостью рисунка. Значения углов  $\alpha_m$  и  $\varepsilon$  вместе с другими параметрами для GaSb приведены в таблице 2.1.



Рисунок 2.21 Геометрия межфазных границ вблизи фронта кристаллизации при отсутствии контакта кристалла со стенками контейнера

Аппроксимируя образующую поверхности мениска дугой окружности, высоту *h<sub>m</sub>* мениска можно оценить по формуле

$$h_m = \delta l \, \frac{\sin \alpha_m + \cos \varphi}{\cos \alpha_m + \sin \varphi} \tag{2.114}$$

Для случая роста кристалла постоянного диаметра ( $\theta$ =90°,  $\phi$ =90°+ $\epsilon$ ) имеем

$$h_m = \delta l \cdot tg \frac{\alpha_m - \varepsilon}{2} \tag{2.115}$$

На рисунке 2.18 видно, что между левой стороной образца и стенкой ампулы имелся существенный зазор, размер которого менялся со временем. Сопоставление графиков на рисунке 2.20 показывает, что между изменением величины зазора  $\partial l$  и концентрацией Те в образце имеется достаточно отчетливая корреляция. С другой стороны, согласно таблице 2.7, даже при  $g/g_0 \approx 5 \cdot 10^{-4}$  гравитационная составляющая скорости конвективного потока равна  $V_{\infty} \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$  см/с, что составляет менее 2 % от полученного выше значения  $V_{\infty} = 8,4 \cdot 10^{-3}$  см/с. Поэтому в дальнейших рассуждениях мы не учитываем вклад термогравитационной конвекции и рассматриваем лишь влияние конвекции Марангони.

Распространение движения жидкости с поверхности расплава внутрь его объема связано с действием сил вязкого трения и развитие этого процесса требует времени ~  $\frac{L^2}{v}$  (L – характерный размер). Соответственно, между изменением величины зазора и соответствующим изменением содержания Те в образце в нашем случае (при L=0,6 см) должно пройти время ~ 100 с, что при скорости роста  $R \approx 4 \div 5 \cdot 10^{-4}$  см/с составит длину прироста кристалла ~0,4÷0,5 мм. На рисунке 2.20 график изменения  $\delta l$  дан со сдвигом на 0,5 мм, при котором на наш взгляд, обсуждаемые ниже особенности процесса проявляются наиболее отчетливо. Заметим, что обсуждаемая ниже картина

сохраняет все принципиальные черты в довольно широком интервале смещений графика  $\delta l$  относительно начала координат – от 0,2 до 1,0 мм. При этом меняются (в пределах 30 %) лишь получаемые величины скоростей роста отдельных участков кристалла и соотношение между ними.

Итак, для точек при *х*>0,48 см применим формулу (2.20), из которой находим:

$$\Delta(x) = -\ln(\frac{k(1-k^*(x))}{k^*(x)(1-k)}), \quad \text{где } k^*(x) = \frac{c_{S(x)}}{c_0}, \quad (2.116)$$

где  $c_0=5,6\cdot10^{17}$  см<sup>-3</sup>. График зависимости  $\Delta(x)$  от  $\delta$  представлен на рисунке 2.22. На рисунке 2.20 видно, что наиболее явная корреляция между вариациями концентрации примеси в кристалле и величиной  $\delta$  наблюдается на участках 0,48 см < x < 0,7 см и 0,75 см < x < 0,85 см. Соответствующие этим участкам значения  $\Delta(x)$  показаны на рисунке 2.22 черным цветом. Можно видеть, что эти точки хорошо аппроксимируются зависимостью

$$\Delta_0(x) = \delta(x) \frac{R_0}{D} = \frac{0.047}{\delta l(x)},$$
(2.117)

где через  $\Delta_0$  обозначена величина параметра  $\Delta$  в модели БПС при постоянной скорости  $R=R_0$ . Будем полагать, что на этих участках вариации концентрации примеси обусловлены вариациями скорости конвективного потока, а скорость роста кристалла не меняется и равна  $R_0 = 4,2 \cdot 10^{-4}$  см/с.

Для тех участков кристалла, где вариации концентрации Те не коррелируют с вариациями  $\delta l$  (рисунок 2.20), значения  $\Delta(x)$  на рисунке 2.22 представлены красным цветом. Поскольку  $\Delta(x)$  зависит только от R и  $V_{\infty}$ , а величину  $V_{\infty}$  мы связываем с величиной  $\delta l$ , можно полагать, что участки  $\Delta(x)$ , отклоняющиеся от зависимости (2.117), обусловлены вариациями скорости роста кристалла R.



Рисунок 2.22 Зависимость  $\Delta(x)$  от  $\delta l$ , рассчитанная по измеренным значениям  $C_{Te}$ , и ее аппроксимация по формуле (2.117).

С учетом (2.24) и (2.117) получаем

$$V_{\infty}(x) = (98R_0 \,\delta l(x))^2 \frac{L}{D}.$$
(2.118)

Поскольку из (2.117) вытекает  $\frac{\delta(x)}{D} = \frac{0.047}{R_0 \delta l(x)}$ , а  $R(x) = \Delta(x) \frac{D}{\delta(x)}$ , то

$$R(x) = 21\Delta(x)\partial(x)R_0, \qquad (2.119)$$

где  $R_0 = 4,2 \cdot 10^{-4}$  см/с, L = 0,6 см.

2D Для проверки найденных зависимостей было проведено моделирование движения расплава GaSb в условиях наличия его свободной поверхности вблизи фронта кристаллизации. Расчеты для ячейки размерами L=0,6 см, H=3,0 см проводились по методике, описанной в параграфе 2.2.2, при нулевом уровне гравитации, скорости роста кристалла  $R = 3 \cdot 10^{-4}$  см/с и осевом градиенте температуры G=3,7 К/см. Величина  $\delta l$  принималась равной 0,01; 0,02; 0,03 и 0,05 см, мениск моделировался двумя симметричными участками боковой поверхности расплава высотой  $h_m$  (рисунок 2.23), которая определялась по формуле (2.115) при значениях углов а<sub>m</sub>=121°, ε=28° (таблица 2.1).



Рисунок 2.23 Схема, иллюстрирующая модель для численного расчета скорости конвекции Марангони

Результаты расчетов представлены на рисунке 2.24. Как видно на рисунке 2.24, а, полученные данные неплохо аппроксимируются квадратичной зависимостью  $V_{\infty}(x) = 20 \, \partial (x)^2$ . Подстановка параметров, при которых проводилось моделирование, в формулу (2.118) дает близкую зависимость  $V_{\infty}(x) = 17 \, \partial (x)^2$ .

Таким образом, проведенные выше оценки представляются вполне разумными, что позволяет использовать формулы (2.118), (2.119) для расчётов  $V_{\infty}(x)$  и R(x). Эти результаты представлены на рисунке 2.25.

Можно видеть, что приблизительно до точки x = 0,7 см кристалл рос с почти постоянной скоростью  $R \approx 4 \cdot 10^{-4}$  см/с. Затем скорость роста стала увеличиваться, но этот процесс проходил немонотонно: области относительно плавного возрастания  $R_n$  прерывались короткими участками сравнительно резкого ее снижения (при  $x \approx 0,82$  см и  $x \approx 0,94$  см). В конце рассматриваемого интервала скорость роста кристалла увеличилась почти в 2 раза по сравнению с исходной (до  $R \approx 8 \cdot 10^{-4}$  см/с). При этом скорость конвекции  $V_{\infty}$  возросла более чем в 7 раз: с  $8,4\cdot 10^{-3}$  см/с до  $6,2\cdot 10^{-2}$  см/с. Ниже будет показано, что участок нестабильного роста округлого фронта совпадает с участком зонарности в области роста плоской грани.



Рисунок 2.24 Результаты 2D моделирования конвекции Марангони: а - зависимость максимальной скорости конвективного потока  $V_{\infty}$  от зазора  $\delta l$  между боковой поверхностью кристалла и стенкой контейнера; б - распределение скорости конвективного течения; в - распределение температуры при  $\delta l = 0,05$  см

Вообще говоря, скорость роста кристалла зависит от скорости охлаждения и градиента температуры на фронте кристаллизации [156]:

$$R = \frac{\partial T / \partial t}{\overline{G}} \tag{2.120}$$

Эта формула также справедлива и для роста грани, однако, лишь в стационарных условиях. В переходных режимах, возникающих при изменении условий роста, зависимость скорости роста грани от градиента

температуры будет иной. Таким образом, определение скорости роста грани наряду со скоростью роста округлого фронта позволяет разделить влияние этих двух факторов в нашем случае.



Рисунок 2.25 Скорость роста кристалла в области округлого фронта  $R_n$  и скорость конвективного потока  $V_{\infty}$ 

Заметим, что наблюдаемая на графике на рисунке 2.25 максимальная величина  $V_{\infty}(x) \approx 0,06$  см/с при  $\delta l \approx 0,045$  см хорошо согласуется с полученными в результате 2D моделирования значениями (рисунок 2.24, а), что подтверждает разумность использованного подхода.

2.3.4 Рост кристалла в области грани

Образование грани на округлом фронте кристаллизации было рассмотрено в классической работе В.В.Воронкова [120].

Для роста округлого, атомно-шероховатого фронта требуется весьма малое переохлаждение  $\Delta T$ , в то время как для роста грани, который происходит по послойному механизму, переохлаждение должно быть на несколько порядков больше. Поэтому приближенно можно считать, что

округлый фронт кристаллизации располагается на изотерме  $T_m$ . Если ввести цилиндрическую систему координат (*r*, *z*), как показано на рисунке 2.26, то округлый фронт кристаллизации можно описать уравнением



Рисунок 2.26 Грань на фронте кристаллизации: а - выпуклый фронт (центральная грань); б - вогнутый фронт (периферийная грань)

В исследованном нами образце фронт кристаллизации расположен асимметрично относительно оси ампулы (рисунок 2.18). Полагая, что тепловое поле имеет сферическую форму, и нижняя точка этой сферы находится на левой границе кристалла, можно оценить радиус кривизны фронта кристаллизации в нашем случае по формуле (в предположении  $r_T >> r_0$ )

$$r_T \approx \frac{\left(2r_0\right)^2}{2\Delta z},\tag{2.122}$$

где  $r_0 = 0,3$  см – радиус затравочной части кристалла,  $\Delta z = 0,05$  см – расстояние по вертикали между левым и правым краями фронта кристаллизации. Тогда получаем  $r_T \approx 3,6$  см.

Будем считать, что ось *z* проходит через центр теплового поля. Соответственно, в исследуемом нами образце (рисунок 2.18) ось *z* проходит по левой стороне кристалла.

Максимальное переохлаждение на грани определяется градиентом температуры на ней и ее максимальным расстоянием  $\Delta h$  до изотермы  $T_m$ :

$$\Delta T = \overline{G} \Delta h \,, \tag{2.123}$$

где  $\overline{G}$  - обобщенный градиент температуры на фронте кристаллизации, равный

$$\overline{G} = \frac{\chi_s G_s + \chi_l G_l}{\chi_s + \chi_l}, \qquad (2.124)$$

 $(G_s, G_l - градиенты температуры в окрестности фронта кристаллизации в кристалле и расплаве соответственно, <math>\chi_s$  и  $\chi_l$  - теплопроводности кристалла и расплава).

В случае выпуклого фронта грань образуется в его центральной части и тогда

$$\Delta h = \frac{r^2}{2r_T} = \frac{d^2}{8r_T},$$
(2.125)

где *d* – размер грани. В случае вогнутого фронта грань образуется на периферии и

$$\Delta h = \frac{r_0^2}{2r_T} - \frac{(r_0 - d)^2}{2r_T} = \frac{d(2r_0 - d)}{2r_T}$$
(2.126)

Для нашего случая (асимметричный вогнутый фронт кристаллизации)

$$\Delta h = \frac{(2r_0)^2}{2r_T} - \frac{(2r_0 - d)^2}{2r_T} = \frac{d(4r_0 - d)}{2r_T}$$
(2.127)

Из (123), (126) и (127) получаем размер грани:

$$d = r_0 - \sqrt{r_0^2 - \frac{2r_T\Delta T}{\overline{G}}}$$
(2.128)

в случае симметричного и

$$d = 2r_0 - \sqrt{4r_0^2 - \frac{2r_T\Delta T}{\overline{G}}} -$$
(2.129)

асимметричного фронта кристаллизации.

В стационарном режиме скорости движения округлого фронта и грани равны и размер грани не меняется. При изменении тепловых условий на фронте кристаллизации соотношение скоростей плоского и округлого участков фронта может измениться и размер грани также начнет меняться.

Рассмотрим случай, когда происходит уменьшение градиента температуры  $\overline{G}$ . В соответствии с (2.123) уменьшится и переохлаждение на грани, и ее скорость также уменьшится (2.2), (2.3). Схематически этот случай изображен на рисунке 2.27, где пунктирной линией обозначены положение и форма фронта кристаллизации в начальный момент времени (нижняя кривая), а сплошной - ее состояние через промежуток времени dt. За это время округлый участок фронта, двигаясь со скоростью  $R_n$ , переместится на расстояние  $l_1$ , а грань, двигаясь со скоростью  $R_f$  – на расстояние  $l_2 < l_1$ . Тогда положение грани по отношению к округлому участку фронта изменится на величину

$$dz = l_2 - l_1 = (R_f - R_n)dt = \Delta R \frac{dx}{R_n},$$
(2.130)

где *x*, как и ранее – положение фронта кристаллизации в неподвижной системе координат, связанной с началом кристаллизации. С другой стороны, из (2.121), а также с учетом  $r = r_0 - d$  следует

$$dz = \frac{r}{r_T} dr = -\frac{r_0 - d}{r_T} d(d)$$
(2.131)

Из (2.130), (2.131) вытекает соотношение скоростей округлого и плоского участков фронта:

$$\frac{R_f}{R_n} = 1 + \frac{\Delta R}{R_n} = 1 - \frac{r_0 - d}{r_T} \frac{d(d)}{dx},$$
(2.132)

а в нашем случае –



Рисунок 2.27 Схема, поясняющая изменение размера грани при уменьшении градиента температуры на фронте кристаллизации

Таким образом, увеличение размера грани свидетельствует о замедлении ее движения относительно округлого участка фронта. Если считать, что скорость движения округлого фронта может быть сколь угодно большой, то внутренний край грани всегда будет оставаться на изотерме  $T_m$ , поскольку смежный с гранью участок округлого фронта, догоняя грань, не опережает ее, а достраивает с внутренней стороны. При этом размер грани увеличивается так, что в каждый момент времени формула (2.128) (а для нашего случая – (2.129)) остается верной.

На рисунке 2.28 приведены изменение размера грани исследуемого образца, измеренного с учетом его положения относительно исходного кристалла (рисунок 2.18), и рассчитанное по формуле (2.133) соотношение скоростей движения грани и округлого участка фронта в процессе роста кристалла.



Рисунок 2.28 Размер грани (а) и соотношение скоростей движения грани и округлого участка фронта в процессе роста кристалла (б)

Распределение концентрации Те в зоне роста грани (область В на рисунке 2.19) измеряли аналогично тому, как это было сделано для округлого фронта: путем усреднения вдоль линий, параллельных фронту кристаллизации, то есть в данном случае – параллельных проекции грани (111) на плоскость рисунка. Результат представлен на рисунке 2.29. Для сравнения там же приведен участок концентрационной кривой для зоны роста округлого фронта (рисунок 2.20).



Рисунок 2.29 Распределение концентрации Те в зонах роста грани ( $C_{fTe}$ ) и округлого фронта ( $C_{nTe}$ )

Применим для определения скорости роста грани подход, использованный выше для округлого фронта: определим  $\Delta(x)$  по формуле (2.116) и, используя рассчитанную выше по формуле (2.118) скорость конвекции  $V_{\infty}$ , найдем по формуле (2.119) скорость движения грани  $R_{f}$ . Имея полученную выше зависимость  $\frac{R_f}{R_n}$  (формула (2.133), рисунок 2.28), мы можем сопоставить полученные результаты для скоростей роста грани и округлого фронта, разделив найденные значения  $R_f$  на  $\frac{\kappa_f}{R_{..}}$ . Хорошее совпадение достигается если при расчете  $\Delta(x)$  для грани использовать в формуле (2.116) значение  $c_0=5,4\cdot10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$  вместо  $c_0=5,6\cdot10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ , которое использовалось для округлого фронта. Такая поправка вполне естественна с учетом имеющегося концентрационного расслоения расплава. Результаты расчетов представлены на рисунке 2.30.



Рисунок 2.30 Скорости роста кристалла в области грани  $(R_f)$  и округлого фронта  $(R_n)$ , а также  $R_n$ , полученная делением  $R_f$  на  $\frac{R_f}{R_n}$  (рисунок 2.28).

Удовлетворительное совпадение зависимостей  $R_n(x)$ , полученных на основе измерения концентрации примеси в зоне роста округлого фронта и путем пересчета из  $R_f(x)$  с учетом формы области роста грани, во-первых, демонстрирует разумность проведенных оценок и неплохую точность измерения слабых вариаций концентрации Те, а во-вторых, точно указывает на наличие локальных минимумов на кривой  $R_n(x)$  (при  $x\approx0,82$  см и  $x\approx0,94$  см), которые, вообще говоря, мало отличаются от фона. Совпадение этих минимумов с минимумами на кривой  $R_f(x)$  говорит об их закономерно-согласованном характере, а значит – об их возникновении под влиянием одних и тех же факторов, к которым чувствительны (правда, в различной степени) как округлый фронт кристаллизации, так и плоская грань.

2.3.5 Анализ тепловых условий роста кристалла на основе данных о движении грани

Как следует из формул (2.2), (2.3), зависимость нормальной скорости роста грани от переохлаждения различна для разных механизмов зарождения ступеней. Поэтому вначале проведем качественную оценку тепловых условий роста кристалла.

Как видно на рисунка 2.28, б, при  $x \approx 0,8$  см скорость движения грани примерно равна скорости движения округлого фронта  $R_f \approx R_n \approx 4,4 \cdot 10^{-4}$  см/с, при этом размер грани  $d \approx 0,15$  см.

Из формул (2.123), (2.127) следует

$$\Delta T = \overline{G} \, \frac{d(4r_0 - d)}{2r_T} \,. \tag{2.134}$$

При  $2r_0 = L = 0,6$  см,  $r_T = 3,6$  см,  $h = 3,52 \cdot 10^{-8}$  см,  $q_2 = 1,24 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (значения прочих параметров см. в таблицах 2.1 и 2.2) для роста по дислокационному механизму из формул (2.2) и (2.134) получаем  $\Delta T = 0,14$  К,  $\overline{G} = 6,4$  К/см.

Радиальный градиент температуры  $G_{rad}$  можно оценить по форме фронта кристаллизации (граница между кристаллом и затравкой на рисунке 2.19). В предположении  $r_T >> r_0$  можно считать эту линию прямой, образующей в плоскости рисунка с осью *r* (нормалью к оси *z*, рисунок 2.26) постоянный угол  $\varphi$  с тангенсом (2.121)

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{L}{2r_T} \approx 0,083; \quad \varphi \approx 4,8^{\circ}.$$
(2.135)

Тогда  $G_{rad} = \overline{G}$ tg $\varphi = 0,5$  K/см

В случае роста грани по механизму двумерного зарождения, используя формулы (2.3) и (2.134), аналогичным образом получаем

 $\Delta T = 0.94 \text{ K}, \ \overline{G} = 44 \text{ K/cm}, \ G_{rad} = 3.7 \text{ K/cm}.$ 

Таким образом, по всей вероятности рост грани происходил по дислокационному механизму, поскольку в этом случае значение осевого градиента температуры (6,4 К/см) согласуется с оценками постановщиков эесперимента (5÷10 К/см). В случае роста по механизму двумерного зарождения величина  $\overline{G}$  оказывается многократно выше.

По формуле (2.5) с учетом (2.135) можно оценить переохлаждение на округлом участке фронта кристаллизации:  $\delta T \approx 3 \cdot 10^{-4}$  K, что примерно на три порядка меньше переохлаждения на грани (аналогично данным [120] для Si и Ge).

Имея полученные выше зависимости  $R_f(x)$  и d(x) мы можем построить график изменения во времени переохлаждения на грани  $\Delta T(t)$ . Если предположить, что наблюдаемые вариации  $\Delta T(t)$  обусловлены исключительно изменением градиента температуры, то из формул (2.2) и (2.134) можно рассчитать зависимость  $\overline{G}(t)$ , а, используя зависимость  $\frac{R_f}{R}(x)$  и формулу (120), - скорость охлаждения  $\frac{\partial T}{\partial t}(t)$ . Переход от линейной шкалы к временной осуществляется по формуле

$$t = \int \frac{dx}{R_f(x)}.$$
(2.136)

Полученные графики представлены на рисунке 2.31.





### 2.3.6 Заключение к разделу 2.3

### 2.3.6.1 Основные результаты раздела 2.3

Анализ начального переходного режима роста кристалла в рамках модели БПС позволил определить параметры роста кристалла на начальном (до стационарный режим) участке роста кристалла: выхода на  $c_0=5,6\cdot10^{17} \text{ cm}^{-3}, c_S^*=5,15\cdot10^{17} \text{ cm}^{-3}, k^*=0,92, R=4,2\cdot10^{-4} \text{ cm/c}, V_{\infty}=8,4\cdot10^{-3} \text{ cm/c}.$ Последующие вариации эффективного коэффициента распределения могли быть вызваны колебаниями как скорости роста кристалла, так и скорости конвективного потока. Поскольку стационарное решение не позволяет одновременно, определить оба этих параметра дальнейший анализ предположении об определяющем проводился В вкладе конвекции Марангони в скорость потока расплава. В рамках этой гипотезы скорость конвективного потока определялась по величине зазора между боковой поверхностью кристалла и стенкой ростового контейнера на основе эмпирической зависимости. Это позволило определить как величину  $V_{\infty}$ , которая достигала значения  $6,0.10^{-2}$  см/с, так и скорость роста кристалла  $R_n$  в области округлого фронта. Было установлено, что, начиная с некоторого момента,  $R_n$  стала возрастать (до значения  $\approx 8.10^{-4}$  см/с), но не монотонно области относительно плавного возрастания  $R_n$  прерывались короткими участками сравнительно резкого ее снижения.

Дополнительную информацию позволил получить анализ роста участка грани. По форме области роста грани было измерено изменение ее размеров во времени, а по данным о распределении примеси в этой области была определена скорость движения грани *R<sub>f</sub>*. Было показано, что наиболее вероятным механизмом роста грани являлся дислокационно-спиральный механизм.

Форма области роста грани зависит от соотношения скоростей движения округлого и плоского участков фронта кристаллизации. Найденная зависимость позволила соотнести полученные по данным о распределении примеси значения  $R_n$  и  $R_f$ , которые показали хорошее согласие, что подтвердило разумность сделанных оценок и предположений. Зная временную зависимость размера грани и ее скорости, оказывается возможным построить графики изменения величины переохлаждения, градиента температуры и скорости охлаждения (рисунок 2.31).

2.3.6.2 Возможные причины наблюдаемой нестабильности тепловых условий на фронте кристаллизации

Все представленные на рисунке 2.31 зависимости демонстрируют довольно резкие периодические скачки, а график изменения градиента температуры носит практически ступенчатый характер. О причинах такого поведения параметров судить сложно: для этого необходимо знать детальное устройство ростовой печи, состав и размещение другого оборудования на борту спутника, а также параметры его полета. Поскольку эта информация недоступна, точный анализ ситуации сделать не представляется возможным. Однако можно предположить, что решающий вклад в наблюдаемую картину вносит изменение гравитационной обстановки на борту спутника, связанное с его вращением вокруг собственной оси. Действительно, все наблюдаемые изменения параметров отличаются изумительной периодичностью ~300 с (5 мин), что соответствует, например, типичным периодам вращения спутников серии «Фотон» (таблица 2.8).

Таблица 2.8 Скорости и периоды вращения вокруг своей оси спутников серии «Фотон» [157]

Космический аппарат	Максимальная скорость	Минимальный период
	вращения, град/с	вращения, мин
Фотон-12	0,933	6,4
Фотон М-2	1,149	5,2
Фотон М-3	0,456	13,2

При анализе полученных результатов следует учитывать следующие обстоятельства:

 происхождение полос роста в исследованном образце обусловлено,
 в основном, не изменением скорости массообмена (например, за счет изменения скорости конвективного течения), а вариациями теплового поля на фронте кристаллизации, и, как следствие, вариациями скорости роста – об этом однозначно говорит меняющийся размер грани;

2) при установленном нами значении  $V_{\infty}=6\cdot 10^{-2}$  см/с в контейнере диаметром 0,6 см критерий Пекле Pe=0,4, то есть конвективный поток вносит незначительный вклад в теплопередачу; это подтверждают и результаты моделирования конвекции Марангони: на рисунке 2.24, в видно, что тепловое поле не искажается конвективным потоком; таким образом, нестационарная конвекция не может быть в нашем случае причиной изменения тепловых условий на фронте кристаллизации;

3) периодическое изменение направления вектора остаточной гравитации может приводить не только к колебаниям термогравитационной конвекции, но и влиять на скорость конвекции Марангони, однако заметным это влияние является только когда интенсивности термогравитационной и термокапиллярной составляющих конвекции сопоставимы [158]; в нашем случае, когда скорость конвекции Марангони минимум на два порядка

превышает возможную скорость термогравитационной конвекции, очевидно, изменение уровня остаточной гравитации и действие сопоставимых по интенсивности микроускорений не будет оказывать заметного влияния на перенос тепла потоками расплава.

Таким образом, представляется, что в рассматриваемом нами случае действие факторов, которым традиционно приписывается решающая роль в образовании полосчатой неоднородности в кристаллах, выращенных в космических экспериментах (влияние на конвекцию расплава изменений вектора остаточной гравитации и микроускорений, развитие конвекции Марангони), является пренебрежимо малым.

Еще одной возможной причиной колебаний тепловых параметров на фронте кристаллизации является работа другой аппаратуры на борту спутника, сопровождаемая периодической интенсивной вибрацией или выбросами тепла. В виду обсуждавшегося выше соотношения уровней термогравитационной и термокапиллярной конвекции, а также малой величины критерия Пекле при найденных условиях, для оказания заметного влияния на теплоперенос уровень вибраций должен достигать величин  $(10^{-2} \div 10^{-1})g_0$ . Это сопоставимо с уровнем вибраций на Международной космической станции, что вряд ли возможно. Также маловероятной представляется версия о периодических выбросах тепла: для реализации представленного на рисунке 2.31, б профиля снижения градиента температуры, температура холодного конца ампулы должна каждые 5 минут повышаться на 3-5 градусов. Кроме того, в виду рассеяния тепла в пространстве скачки температуры не могут быть столь резкими, если только тепловыделяющая аппаратура не расположена вплотную к ростовой печи (что было бы трудно признать разумным).

Заметим, однако, что исходной для дальнейших расчетов величиной, полученной непосредственно из данных о скорости роста грани, является переохлаждение на грани (рисунок 2.31, а). Затем уже из формулы (2.134)

определялась величина градиента температуры в предположении, что изменение переохлаждения целиком обусловлено вариациями  $\overline{G}$ .

Однако, возможна и другая ситуация: градиент температуры может оставаться постоянным, а колебания температуры (переохлаждения) на грани могут быть обусловлены механическим перемещением образца В неоднородном температурном поле. К таким последствиям, например, может привести перемещение ростовой ампулы в полости теплоизолятора (рисунок 2.1, а), если между стенками ампулы и полости существовал зазор вследствие разницы коэффициентов теплового расширения теплоизолятора и кварца (материала ампулы), либо вследствие недостаточной точности изготовления обеих деталей. Действительно, скачок температуры в 0,03 К при градиенте температуры ~6 К/см (рисунок 2.31, а, б) обеспечивается перемещением ампулы всего на 50 мкм. Скачкообразное движение ампулы может вызываться периодическим изменением направления вектора остаточной гравитации вследствие вращения спутника вокруг своей оси. На первый взгляд при этом вариации переохлаждения должны носить синусоидальный характер, однако рассмотрим этот вопрос подробнее.

Переохлаждение на грани определяется ее расстоянием  $\Delta x$  до изотермы  $T=T_m$  и величиной градиента температуры. Предположим, что на участке роста кристалла 0,69 см < x < 0,99 см градиент температуры не менялся и был равен  $\overline{G}$  =6,4 К/см. Пусть в начальный момент времени расстояние грани до изотермы составляло величину  $\Delta h_0$ , которая связана с начальным значением переохлаждения  $\Delta T_0$  и величиной  $\overline{G}$  соотношением (2.123) и равна  $\Delta h_0$ =0,018 см при  $\Delta T_0$ =0,115 К.

Если  $V_T$  скорость движения изотермы в системе координат, связанной с ростовой печью,  $R_f$  скорость движения грани относительно ампулы, а  $s_a$  – перемещение ампулы, то в момент времени t переохлаждение на грани составит

$$\Delta T(t) = \overline{G}[\Delta h_0 - s_a(t) + \int_0^t (V_T(t') - R_f(t'))dt'], \qquad (2.137)$$

откуда

$$s_a(t) = \Delta h_0 + \int_0^t (V_T(t') - R_f(t')) dt' - \frac{\Delta T(t)}{\overline{G}} .$$
 (2.138)

Положение округлого участка фронта кристаллизации практически совпадает с положением изотермы  $T=T_m$ , однако скорость его движения в системе координат, связанной с ампулой, равна  $R_n = V_T - V_a$ , где  $V_a$  – скорость движения ампулы относительно ростовой печи. Предположим, что скорость движения теплового фронта на участке кристалла 0,69 см < x < 0,99 см отклонения монотонности обусловлены монотонно возрастала, a ОТ перемещениями ампулы (рисунки 2.25 и 2.19). Аппроксимируя на этом участке  $R_n$  для простоты линейной зависимостью, примем ее за скорость движения изотермы  $V_T(t)=3,6\cdot10^{-4}+3,3\cdot10^{-7}t$ . Используя полученные выше данные для  $R_f$  и  $\Delta T$ , по формуле (2.138) находим  $s_a(t)$ . Дифференцируя эту зависимость, находим скорость движения ампулы  $V_a(t)$ , а дифференцируя дважды – ускорение  $a_a(t)$ . Результаты представлены на рисунке 2.32. Поскольку операция дифференцирования крайне чувствительна к фоновым шумам, все кривые подвергались сглаживанию Фурье-фильтром.



Рисунок 2.32 Перемещение (а), скорость (б) и ускорение (в) ампулы, определенные в предположении постоянства градиента температуры на фронте кристаллизации.

Полученные зависимости свидетельствуют о ступенчатом (скачкообразном) перемещении ампулы и не могут быть объяснены действием одной лишь микрогравитации – необходимо учесть действие нескольких сил.

Из явлений, вызывающих квазистатические (низкочастотные, с частотой ниже 0,01 Гц) микроускорения, помимо микрогравитации можно выделить следующие [158]:

1) центробежная сила, вызванная равномерным вращением космического аппарата (КА) вокруг своей оси;

2) сила, вызванная градиентом гравитационного поля;

3) сила, связанная с ускоренным вращением КА вокруг своей оси;

4) сила Кориолиса, связанная с вращением КА вокруг своей оси;

5) сила, связанная с аэродинамическим сопротивлением КА в атмосфере Земли.

Центробежное ускорение при достаточно большом радиусе вращения может быть сопоставимо по величине с остаточной микрогравитацией или даже превосходить ее. Остальные ускорения – величины порядка  $10^{-6}g_0$ , то есть на 1-2 порядка меньше. Поэтому ограничим наше рассмотрение действием только микрогравитации и центробежной силы, при этом будем учитывать действие силы трения на перемещение ампулы в полости теплоизолятора.

Рассмотрим вращение ампулы по окружности радиуса  $R_c$  с угловой скоростью  $\omega$  в поле микрогравитации  $\mathbf{g}$ , как показано на рисунке 2.33: ось ампулы перпендикулярна радиус-вектору  $\mathbf{R}_c$  и наклонена под углом  $\alpha_a$  к плоскости вращения, вектор  $\mathbf{g}$  лежит в плоскости вращения. Сила  $F_d$ , вызывающая движение ампулы вдоль ее оси (движущая сила), определяется проекцией на ось ампулы равнодействующей центробежной силы  $F_c = m\omega^2 R_c$  и силы тяжести P = mg, а сила давления ампулы на боковую

стенку полости,  $N_a$  – проекцией на плоскость, перпендикулярную оси ампулы.



Рисунок 2.33 Схема, поясняющая рассматриваемую геометрию вращения ампулы

С учетом геометрии вращения ампулы (рисунок 2.33):

$$F_d(t) = -mg \cos\alpha_a \sin \omega t, \qquad (2.139)$$

$$F_{fr}(t) = k_{f1}N_a(t) =$$

$$= mk_{f1}\sqrt{a_d^2(t) + g^2 + 2a_d(t)g\cos(\omega t) - g^2\cos^2(\alpha_a)\sin^2(\omega t)}$$
(2.140)

Здесь  $F_{fr}$  - сила трения,  $k_{f1}$  - коэффициент трения скольжения, ускорение  $a_d = F_d/m$ . Тогда ускорение, которая испытывает ампула при движении вдоль полости, равно

$$a_{a}(t) = \frac{F_{d}(t) - \left|F_{fr}(t)\right| \operatorname{sgn}(F_{d}(t))}{m}.$$
(2.141)

Интегрируя (2.141), получаем скорость движения ампулы, а интегрируя дважды – ее перемещение. В модели учитывалось наличие трения покоя с коэффициентом трения покоя  $k_{f0}$ , то есть считалось, что если скорость ампулы достигла нуля, то дальнейшее ее движение начинается лишь тогда, когда  $|F_d| > |k_{f0}N_a|$ . Рассчитанные таким образом зависимости при значениях

$$g = 3 \cdot 10^{-5} g_0, \quad R_c = 69 \text{ cm}, \quad \omega = \frac{2\pi}{300} \text{ c}^{-1}, \quad k_{f0} = k_{f1} = 0,2 \quad \text{m} \quad \alpha_a = 101,7^\circ$$

представлены на рисунке 2.34.



Рисунок 2.34 Перемещение (а), скорость (б) и ускорение (в) ампулы при движении в полости теплоизолятора, определенные в модельном расчете при учете действия микрогравитации, центробежной силы и силы трения

Несмотря на весьма приближенную модель (неучет действия многих сил, рассмотрение довольно-таки частного случая взаимной ориентации действующих сил и ампулы), полученные зависимости (рисунок 2.34) не только качественно, но и количественно (в пределах погрешности до 65 %) согласуются с кривыми, найденными из экспериментальных данных (рисунок 2.32). С учетом проведенного выше обсуждения возможных причин нестабильности термических параметров роста кристалла, представляется, что именно перемещения ампулы являются наиболее вероятной причиной колебаний переохлаждения на грани.

Поскольку найденные из экспериментальных данных значения скорости ампулы (~ 6·10<sup>-4</sup> см/с, рисунок 2.32, б) в отдельные моменты времени превышают скорость роста кристалла (~ 4·10<sup>-4</sup> см/с), возможно кратковременное (длительностью ~ 1 с) подплавление округлого фронта, положение которого практически совпадает с положением изотермы  $T=T_m$ . При  $k^*=0,75$  концентрация Те в расплаве на фронте кристаллизации составляет  $c_L(0) = \frac{c_S}{k_0} \approx 11,4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, толщина диффузионного слоя  $\delta \approx 1,7 \cdot 10^{-1}$  см. При подплавлении вблизи фронта кристаллизации образуется

слой расплава толщиной  $l_m \sim 2 \cdot 10^{-4}$  см (~ 2 мкм) с концентрацией Те, равной ее содержанию в кристалле ( $c_s \approx 4, 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, рисунок 2.29). За время  $\tau=1$  с

диффузионная длина составит  $l_D = \sqrt{D\tau} \approx 5 \cdot 10^{-3}$  см (~ 50 мкм). Поскольку  $\delta >> l_D$ , можно считать, что при смешении образуется слой толщиной  $l_m + l_D$  с концентрацией Те ~ 11,1·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, что при последующем затвердевании даст в кристалле концентрацию примеси  $c_S \approx 4,1·10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Таким образом, локальное снижение  $c_S$  в кристалле составит ~ 1·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, что близко к наблюдаемым на рисунке 2.29 значениям при  $x \approx 0,82$  см и  $x \approx 0,94$  см. В этом плане версия о колебаниях температуры на фронте кристаллизации вследствие перемещений ростовой ампулы под воздействием внешних сил не противоречит полученным экспериментальным данным.

Выполненное рассмотрение, хотя И не является точным доказательством того, что именно описанный механизм являлся причиной скачков переохлаждения на грани исследованного кристалла, тем не менее, показывает, что такой процесс вполне реален. Действие даже очень слабых сил может вызвать небольшие (несколько десятков микрон) периодические перемещения ампулы, а, следовательно, и колебания температуры на фронте кристаллизации, которые заметно влияют на однородность кристалла. Насколько нам известно, такой механизм рассматривается впервые, и возможность его реализации накладывает дополнительные довольно серьезные требования к точности изготовления и подбору материалов узлов ростовых установок для космических экспериментов. А при использовании более высоких градиентов температуры требования становятся еще более жесткими: например, при величине градиента 30 К/см люфт, по всей видимости, не должен превышать 10 мкм.

# 2.3.6.3 Возможности оптимизации условий роста кристалла по результатам проведенного исследования

Оценивая воздействие других факторов на однородность выращиваемых кристаллов, следует рассмотреть влияние параметров, которые определяют эффективный коэффициент распределения  $k^*$ , зависящий от R и  $V_{\infty}$ , образование плоского участка фронта кристаллизации (грани) и его размер, а также радиальную неоднородность расплава на фронте кристаллизации. Из результатов раздела вытекает, что это тепловые условия (величины осевого и радиального градиентов температуры, скорость охлаждения), а также размер ростового контейнера (в первую очередь – его поперечный размер L). К сожалению, зачастую одни и те же факторы действуют разнонаправленно на различные явления, сопровождающие процесс роста кристалла, что затрудняет оптимизацию процесса выращивания кристаллов в космосе.

1) Скорость конвекции практически неуправляемым является И неконтролируемым параметром, поскольку при наличии свободной поверхности расплава ведущую роль играет конвекция Марангони, а закономерности формирования мениска расплава при бесконтактном росте до конца не выяснены. Поэтому продуктивным путем оптимизации условий роста кристалла в космосе является подбор условий, минимизирующих влияние конвекции на распределение примесей.

2) При нестационарной конвекции наиболее сильная зонарная неоднородность будет формироваться при таких соотношениях R и  $V_{\infty}$ , при которых  $\frac{\partial k^*}{\partial V_{\infty}}$  максимальна, то есть в окрестности  $k^* = (1 - k_0)/2$ . Минимальное влияние изменения  $V_{\infty}$  будут оказывать при  $k^* \approx 1$  (слабая конвекция) и  $k^* \approx k_0$  (сильное перемешивание).

3) Конвекция расплава может влиять как на массоперенос, изменяя концентрацию примеси в диффузионном слое, так и на перенос тепла, что приводит к изменению скорости роста кристалла. В случае воздействия обоих факторов одновременно зонарная неоднородность кристалла будет увеличиваться. Поэтому предпочтительнее работать в области  $k^* \approx 1$ , где риск влияния конвекции на теплоперенос ниже.

4) Как следует из аналитических формул для  $k^*$  (например, (2.20) в сочетании с (24) и (46)) и данных моделирования (рис. 11), при увеличении поперечного размера ячейки L интервал скоростей  $V_{\infty}$ , при которых  $k^* \approx 1$ , увеличивается. Однако в этом случае речь идет о среднем (вдоль фронта кристаллизации) значении  $k^*$ . Как видно на рисунке 2.9, концентрационное расслоение расправа при этом существенно возрастает. Более того, при  $L \ge 3$  см максимум радиальной неоднородности приходится именно на диапазон  $V_{\infty}$ , где  $k^* \approx 1$ . По-видимому, увеличение размера ячейки не имеет смысла за исключением случаев, когда реализуется устойчивое ламинарное течение – в нашем случае это ячейки с размерами  $0.6 \times 3.0$  и  $1.5 \times 4.0$  см<sup>2</sup>, в которых расслоение практически идентично и минимально среди рассмотренных случаев.

5) До сих пор считалось, что при  $V_{\infty} \sim R$  влияние конвекции на вхождение в кристалл примеси можно не учитывать [134], однако на рисунке 2.9 видно, что в нашем случае, при  $V_{\infty}=R=3\cdot10^{-4}$  см/с, радиальная неоднородность достигает примерно 20 %. Влияние конвекции на массоперенос описывается диффузионным числом Пекле  $Pe_D = \frac{V_{\infty}L}{D}$ : это влияние несущественно, если  $Pe_D < 1$ . Отсюда вытекает, что радиальная неоднородность расплава будет мала при  $V_{\infty} < \frac{D}{L}$ . При L=0,6 см эта скорость равна  $V_{\infty}=5\cdot10^{-5}$  см/с, а при L=1,5 см получаем  $V_{\infty}=2\cdot10^{-5}$  см/с, что согласуется с данными на рисунке 2.9. При дальнейшем увеличении L этот порог будет снижаться. Аналогичным образом, рассматривая термическое число Пекле (2.40), получаем предельный уровень конвекции, которая не будет оказывать заметного влияния на теплоперенос:  $V_{\infty} < \frac{\lambda_l}{L}$ . Эта величина меняется от 1,5·10<sup>-1</sup> см/с при L=0,6 см до 9,0·10<sup>-3</sup> см/с при L=10,0 см. Таким образом, с большой степенью вероятности при выращивании в контейнерах большого диаметра зонарная неоднородность кристалла будет велика за счет влияния конвекции на теплоперенос. Этому будет также способствовать усиление конвекции Марангони вследствие увеличения площади мениска расплава в контейнере большого диаметра.

6) Аналогичное влияние на однородность кристалла оказывает величина скорости кристаллизации *R*. Из аналитических формул следует, что больше *R*, тем ближе к единице эффективный коэффициент чем распределения  $k^*$ . Однако при этом возрастает концентрация примеси – как на фронте кристаллизации, так и во всем объеме диффузионного слоя (см. (56)).Поскольку радиальная неоднородность обусловлена расплава неоднородностью поля скоростей потока, то В И тех ОДНИХ же гидродинамических условиях концентрационное расслоение будет больше при более высокой скорости роста кристалла, что подтверждает наш расчет при  $R = 6 \cdot 10^{-4}$  см/с для ячейки с размерами 1,5×4,0 см<sup>2</sup> (рисунок 2.9).

7) Еще одной причиной неоднородности кристаллов, выращиваемых из расплава, является эффект грани. Известно, что для уменьшения размера грани необходимо увеличивать градиент температуры - (2.128) и (2.129). При этом также будет уменьшаться скорость роста кристалла (2.120), что будет снижать концентрационное расслоение расплава. Однако с другой стороны повышение градиента температуры будет приводить к возрастанию скорости термокапиллярной конвекции пропорционально величине  $\overline{G}$  [135], что привести к усилению зонарной неоднородности случае может В нестабильности параметров роста кристалла.

8) Одновременное снижение скорости роста кристалла и уменьшение размера грани возможно и при снижении скорости охлаждения кристалла (при сохранении неизменной величины градиента температуры). Для движения грани с более низкой скоростью будет необходимо меньшее переохлаждение, а значит, грань будет располагаться на меньшем расстоянии  $T=T_m$  (2.123) и, следовательно, иметь меньший размер при от изотермы сферической Однако форме изотермы. В схеме эксперимента, использованной для выращивания исследуемого кристалла, реализовать изменение скорости охлаждения при неизменной величине  $\overline{G}$ крайне сложно. Сравнительно просто это достигается в многозонных печах, однако в этом случае необходимо «протягивание» образца через градиентную зону, что на наш взгляд сопряжено с высоким риском возникновения вибраций образца, амплитуда которых может оказаться достаточной ДЛЯ возникновения зонарной полос неоднородности механизму, ПО рассмотренному выше. Также в этом случае требуется регулирование температуры (поддержание ее на одном уровне), а точность таких систем в настоящее время не превышает 0,1 К. По нашему мнению, это будет лишь усиливать неоднородность кристалла, поскольку эта величина близка к величине переохлаждения на грани, а заметная неоднородность, как было показано в нашем случае, может возникать уже при колебаниях температуры ~ 0.02-0.03 K.

Таким образом, все рассмотренные факторы оказывают неоднозначное воздействие на структурное совершенство кристалла, влияя разнонаправленно неоднородности на интенсивность разных типов. Проведенный анализ показывает, что выращивание в космосе однородных кристаллов при наличии свободной поверхности расплава вряд ли возможно без применения специальных технологических приемов подавления конвекции (использование вибраций или магнитного поля, ликвидация

свободной поверхности расплава и ориентация образца вдоль вектора микрогравитации).

Представляется, что рассмотренный в данной главе космический эксперимент был проведен в условиях, близких к оптимальным. Реализованные значения скорости роста кристалла обеспечили приемлемый (в сравнении с другими ситуациями, представленными на рис. 9) уровень радиальной неоднородности, градиента температуры - сравнительно небольшой размер грани, а малый диаметр ростовой ампулы обеспечил большой «запас прочности» В отношении влияния конвекции на теплоперенос. Единственным недостатком проведенного эксперимента можно считать то, что при увеличении скорости конвекции до ~ 6.10<sup>-2</sup> см/с рабочая точка на кривой  $k^*(V_\infty)$  сместилась в область с максимальным значением модуля производной  $\frac{\partial k^*}{\partial V_{\infty}}$ , где эффективный коэффициент распределения наиболее чувствителен к вариациям параметров роста. Кончено, постановщики эксперимента не могли прогнозировать уровень конвекции в ходе эксперимента, однако по результатам нашего исследования можно было бы порекомендовать повысить градиент температуры в 1,5-2 раза. При этом размер грани составит  $d \approx 0,08-0,05$  см, а скорость роста кристалла уменьшится до  $R \approx 2,7 \cdot 10^{-4} - 2,1 \cdot 10^{-4}$  см/с, что позволит снизить радиальную неоднородность. В этом случае скорость конвекции будет на уровне  $V_{\infty} \sim 9,0.10^{-2} - 1,2.10^{-1}$  см/с, а эффективный коэффициент распределения -  $k^* \approx 0,46 - 0,55$ , то есть рабочая точка опустится в область более пологого хода кривой  $k^*(V_{\infty})$ , что позволит снизить зонарную неоднородность. Термическое число Пекле при этом составит Ре≈0,6-0,8 и влияние конвекции на теплоперенос по-прежнему будет незначительным.

2.4 Выводы к главе 2

Методами рентгеновской топографии исследовано совершенство кристалла GaSb, легированного Те, выращенного в условиях микрогравитации:

 показано высокое структурное совершенство части слитка, выросшей без контакта со стенками ампулы: в этой части практически отсутствуют полосы зонарной неоднородности, а плотность дислокаций на 2-3 порядка меньше, чем в кристаллах, выращиваемых в земных условиях; снижение плотности дислокаций привело к образованию микродефектов;

- впервые методом количественной рентгеновской топографии построена двумерная карта распределения примеси в исследованном образце, позволившая выявить особенности роста кристалла и объяснить механизмы формирования его неоднородности;

 проведено сопоставление измеренных значений концентрации Те с данными высокоразрешающей фотолюминесценции; продемонстрировано исключительно хорошее согласие результатов, что подтверждает применимость разработанной рентгенотопографической методики для измерений неоднородности состава кристаллов;

Разработана и впервые применена на практике методика определения параметров кристаллизации (скорости роста кристалла и максимальной скорости конвекции) по данным о распределении примеси в образце. В рамках развития данной методики впервые:

- получены решения для начального переходного режима конвективной диффузии в моделях Бартона-Прима-Слихтера и Острогорского-Мюллера;

 показано, что анализ как стационарного, так и начального переходного режимов захвата примеси растущим кристаллом позволяет определить как скорость роста кристалла, так и скорость конвекции в расплаве;
- на основе двумерного численного моделирования проведено систематическое исследование процесса захвата примеси в системе GaSb-Te для рабочих ячеек разного размера при различном уровне конвекции, по результатам которого изучены особенности формирования поля концентраций примеси в расплаве при различных условиях;

 проведено сопоставление результатов двумерного численного моделирования и одномерных аналитических моделей Бартона-Прима-Слихтера, Острогорского-Мюллера и Гаранде, показано, что наименьшую (до 5 %) погрешность в терминах «усредненная по фронту кристаллизации концентрация примеси – максимальная в объеме скорость конвекции» обеспечивает модель Бартона-Прима-Слихтера;

- с использованием разработанного подхода определены скорость роста кристалла, максимальная скорость конвекции и величина градиента температуры на начальном этапе роста кристалла, показано, что наиболее вероятным механизмом роста грани является дислокационно-спиральный механизм;

- с учетом изменения величины зазора между боковой поверхностью кристалла и стенкой кристаллизационного контейнера проведена оценка интенсивности конвекции Марангони, которая показала хорошее согласие с двумерными модельными расчетами, а также изменений во времени скоростей продвижения округлого фронта кристаллизации и грани;

на основе полученных оценок определены вариации переохлаждения
 на грани, а также возможные вариации градиента температуры и скорости
 охлаждения кристалла;

- показано, что количественная информация о параметрах роста кристалла позволяет предметно анализировать механизмы возникновения примесной неоднородности и вырабатывать рекомендации по снижению ее уровня; в частности, предложен и обоснован возможный механизм формирования полос зонарной неоднородности в исследованном кристалле,

связанный с малыми (несколько десятков микрон) перемещениями ростовой ампулы под воздействием остаточной микрогравитации и центробежной силы, вызванной вращением спутника вокруг своей оси, также даны рекомендации, которые позволят снизить неоднородность кристалла в аналогичных космических экспериментах.

В целом, по результатам описанных в данной главе исследований показана применимость и высокая информативность метода количественной рентгеновской топографии.

## ГЛАВА 3 НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ ИЗ РАСТВОРОВ

## 3.1 Введение

Кристаллы, выращиваемые из различного рода растворов, как правило, имеют огранку, и это говорит о том, что их рост осуществлялся за счет движения ступеней, то есть по послойному механизму. При обсуждении процессов образования дефектов при послойном росте часто используют представления, развитые для самого изученного класса кристаллов – полупроводников, выращиваемых из расплава, где рост, как правило, происходит по нормальному механизму. Так, например, в качестве причин образования дислокаций обычно указывают упругие напряжения, а причинами образования зонарной (полосчатой) неоднородности считаются колебания температуры, пересыщения (переохлаждения), либо скорости роста [159]. Эти представления учитывают колебания скорости роста грани как целого, без учета особенностей ее морфологии и дефектной структуры кристалла.

Между тем, природа ростовых процессов и условия, при которых происходят нормальный и послойный рост, существенно отличаются друг от друга. При нормальном механизме рост происходит на атомно-шероховатой поверхности, где атом может присоединяться практически к любой точке поверхности. При послойном механизме рост осуществляется путем движения ростовых ступеней по атомно-гладкой поверхности, которая в макроскопическом масштабе вследствие этого сохраняет плоскостность. Это приводит к существенным отличиям в механизмах дефектообразования в указанных случаях. Решающее значение в образовании дефектов (в том числе – неоднородностей состава) при послойном росте кристаллов

играть процессы, связанные с особенностями начинают движения, взаимодействия и распределения по поверхности ростовых ступеней. Это вполне естественно, поскольку именно к изломам ступеней происходит преимущественное присоединение как строительных единиц кристалла, так и примесей. Можно полагать, что механизмы образования неоднородностей состава будут в значительной степени зависеть также от того, какой именно механизм послойного роста реализуется – дислокационно-спиральный, когда источниками ростовых ступеней являются дислокации, имеющие винтовую компоненту, либо механизм спонтанного образования двумерных зародышей (механизм двумерного зарождения). Таким образом, при изучении возникновения неоднородностей послойном механизмов при росте кристаллов необходимо учитывать процессы, происходящие на поверхности, то есть характер морфологии и ее изменения.

Целью описываемых В данной главе исследований были количественная характеризация неоднородностей состава, возникающих при послойном росте кристаллов, изучение особенностей их образования и их зависимость от условий и механизмов роста. При этом весьма продуктивной проведение рентгентопографических методикой представляется исследований на кристаллах, процесс роста которых на всем протяжении контролировался *in situ* при помощи интерферометра. Ранее такие эксперименты не проводились, однако это позволит связать происходящие процессы перестройки поверхности и неоднородность состава кристалла.

3.2 Исследование неоднородностей состава кристаллов KDP

3.2.1 Влияние морфологии растущей поверхности на совершенство кристаллов КDP (по литературным данным)

В 1970-х – 1980-х годах были развиты лазерно-интерференционные методы исследования морфологии граней кристаллов, растущих ИЗ растворов, и кинетики их роста [см., например, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166]. Эти исследования показали, что при росте по дислокационноспиральному механизму вокруг дислокационных источников ступеней формируются вицинальные холмики. С помощью этих методов авторам [160] также впервые удалось определить линейные энергии ступеней роста и их кинетические коэффициенты для граней призмы кристаллов ADP на основе прямых измерений нормальной скорости роста и наклонов вицинальных холмов. При этом, как правило, в силу анизотропии скоростей движения ступеней холмики приобретают полигональную форму, или близкую к ней. Степень полигонизации растет по мере увеличения пересыщения, а также при уменьшении количества примесей в растворе. В разных секторах такого холмика ступени имеют различную ориентацию и, как правило, движутся с различными скоростями. От ориентации ступеней зависит структура торцов этих ступеней и, как следствие, их способность абсорбировать те или иные примеси из раствора. Неравномерное вхождение примесей в различные вицинальные секторы на грани кристалла приводит к формированию вицинальной секториальности, которая впервые была описана как новый тип неоднородности в [167, 168]. Также в работах [167-169] было обнаружено образование полос зонарной неоднородности при уходе дислокационного источника на смежную грань в том случае, если направление дислокации не совпадает с направлением движения грани.

Позднее Смольским и Рудневой [170] смена дислокационных источников ступеней, в том числе – их исчезновение, впервые была указана и обоснована как один из механизмов образования зонарной неоднородности при дислокационно-спиральном механизме роста кристалла. Конкуренция центров роста связана с различной активностью дислокационных источников разной мощности и их зависимостью от условий роста.

При росте кристалла ступени перемещаются от вершины холмика к краю грани с тангенциальной скоростью [171]

$$v = \frac{\beta \Omega c_e s}{1 - \Omega c} \approx \frac{\beta \Omega c_e s}{1 - \Omega c_e} \approx \beta \Omega c_e \sigma$$
(3.1)

где  $\beta$  - кинетический коэффициент ступени,  $\Omega$  - удельный объем частицы в кристалле,  $c_e$  и c - равновесная концентрация вещества и его действительная концентрация в растворе, соответственно,  $\sigma = \frac{c - c_e}{c_e}$  - относительное

пересыщение. Далее также будет использоваться величина  $s = \frac{\Delta \mu}{kT} = \ln(\sigma + 1)$ , представляющая пересыщение в термодинамической трактовке. Очевидно, при малых о выполняется соотношение  $\sigma \approx s$ .

Скорость роста грани вдоль нормали к сингулярной плоскости (нормальная скорость роста)

$$R = pv \tag{3.2}$$

где *р* - наклон вицинальной поверхности к сингулярной грани.

Если вицинальный холмик образован группой из *m* дислокаций с суммарной винтовой составляющей их векторов Бюргерса *mh*, то, в соответствии с [171], наклон вицинального холмика

$$p = \frac{mh}{19\rho_c + 2L} = \frac{mhkT\ln(\sigma + 1)}{19\Omega\alpha_s + 2LkT\ln(\sigma + 1)}$$
(3.3)

Здесь 2*L* - периметр дислокационного источника ступеней,  $\rho_c = \frac{\Omega \alpha_s}{kT \ln(\sigma + 1)}$ критический радиус двумерного зародыша, *k* – постоянная Больцмана, *T* – температура, *α<sub>s</sub>* – поверхностная энергия торца ступени. Нормальная скорость роста при этом с учетом (3.1) при малых пересыщениях

$$R \approx \frac{\beta \Omega c_e mhkT\sigma^2}{19\Omega \alpha_s + 2LkT\sigma}$$
(3.4)

Из (3.3) видно, что зависимость p (как и R) от  $\sigma$  различна для источников разной мощности (с разной величиной суммарного вектора Бюргерса mh). На рис. 1, взятом из книги Рашковича [166], показаны интерференционные изображения вицинальноых холмиков на грани призмы кристалла ADP и графики изменения их наклона, тангенциальной скорости ступеней и нормальной скорости роста при изменении пересыщения. Можно видеть, что с ростом пересыщения наклоны холмиков меняются по-разному и при  $\sigma \approx 1,7$  % происходит смена ведущего источника, обеспечивающего максимальную нормальную скорость роста.

При длительном росте в стабильных условиях на поверхности растущей грани остается наиболее эффективный источник ступеней роста, несмотря на то, что на грани, как правило, имеется значительное количество дислокаций, способных генерировать ступени. В случае, представленном на рисунке 3.1 при  $\sigma_1 < 1,7$  % активным будет холмик "•". Представим, что в некоторый момент времени пересыщение увеличилось от значения  $\sigma_1$  до  $\sigma_2$  > 1,7 %. Поскольку с этого момента холмик "+" будет обеспечивать более высокую нормальную скорость роста кристалла (рисунок 3.1, б), его ступени начнут постепенно распространяться от вершины холма к периферии, пока не закроют всю поверхность грани. В момент смены ведущих холмиков смежные (по глубине) слои кристалла очень часто оказываются сформированными за счет движения ступеней различной ориентации, принадлежавших разным холмикам. Как правило, эти слои по-разному захватывают примесь и имеют различные параметры решетки, то есть формируют полосы зонарной неоднородности.



Рисунок 3.1 Интерференционные изображения сложных дислокационных источников на грани (100) кристалла ADP (а) и влияние пересыщения на их характристики (б) (+ и • на графиках соответствуют обозначениям холмиков на их изображениях).

Другим источником зонарной неоднородности, который связан с процессами на грани кристалла, является образование и движение макроступеней. Это явление впервые было обнаружено и исследовано Нишинага в [172, 173, 174] в процессах жидкофазной эпитаксии соединений А<sup>тв</sup>У. Объяснение явления состояло в том, что торцы макроступеней представляют собой атомно-шероховатую поверхность, рост на которой, а также захват примесей происходят по нормальному механизму. Соответственно, количество примеси, захватываемое торцом макроступени, того, которое адсорбируется поверхностью отличается ОТ грани И захватывается элементарными ступенями. Заметим, что данная модель в принципе адекватна случаю образования кинематических волн ступеней, однако не соответствует случаю формирования истинных макроступеней, торцы которых образованы гранями с простыми кристаллографическими индексами, то есть являются атомно-гладкими. В этом случае количество захватываемой примеси будет определяться свойствами этих граней.

Описываемые в следующем разделе исследования различных типов дислокационнокомпозиционной неоднородности, возникающих при спиральном механизме роста, выполнены методом количественной KDP, рентгеновской топографии на кристаллах которые являются традиционным модельным материалом для исследования механизмов роста и дефектообразования.

## 3.2.2 Секториальное строение кристаллов KDP

Кристалл дигидрофосфата калия KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) при температуре выше точки фазового перехода  $T_{\kappa}$  принадлежит к тетрагональному классу симметрии  $\bar{4}2m$  и к пространственной группе  $I\bar{4}2d$ . Для кристалла KDP температура фазового перехода  $T_{\kappa} = -151^{\circ}$ С, ниже которой он принадлежит к ромбическому классу mm2 и к пространственной группе Fdd2. Далее будем рассматривать только тетрагональную модификацию этого кристалла, поскольку именно она является объектом нижеприведенных исследований. Параметры решетки тетрагональной фазы KDP составляют a=b=7,453 Å, c=6,975 Å. Габитус кристалла представлен простыми формами призмы и дипирамиды (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 Габитус кристалла КDP и форма вицинальных холмиков на гранях призмы и дипирамиды

Кристаллы группы КDP не только являются модельными объектами фундаментальных исследований, но и широко применяются в лазерной технике в качестве разного рода оптических элементов, что предъявляет высокие требования к однородности этих кристаллов. Наряду с макровключениями маточного раствора на оптическое качество большое влияние оказывает наличие в объеме различного вида неоднородностей, существенно ухудшающих оптическую однородность кристаллов.

Секториальное строение кристаллов КDP хорошо известно. Различная способность (селективность) граней призмы и дипирамиды к захвату примесей была обнаружена давно, и анализу этого явления посвящено много работ. Наиболее систематические исследования по исследованию состава и концентрации примесей в разных секторах роста выполнены в [175, 176, 177, 178].

В таблице 3.1 приведены данные [178] по содержанию примесей в исходной соли, а также в секторах роста граней (101) и (100) кристалла KDP, выращенного со скоростью 15 мм/сут, а также рассчитанные на их основе эффективные коэффициенты распределения.

Можно видеть, что некоторые элементы практически не входят в растущий кристалл: В, Na, Mg, Ca. В наибольших количествах в секторе роста грани (100) присутствуют Al, Fe, Cr, Sr, Mo, коэффициенты распределения которых больше 1. В секторах роста обеих граней в большом количестве присутствует примесь Rb, которая изоморфна К. Ее коэффициент распределения меньше 1 и близок для обеих граней (~0,2), а высокое содержание в кристалле объясняется большой концентрацией в исходном реактиве.

Таблица 3.1 Вхождение примесей в секторы роста различных граней кристалла KDP по данным [178].

Примес	Предел обнаружения, 10 <sup>-4</sup> масс. %	Концентрация примеси С <sub><i>i</i></sub> , 10 <sup>-4</sup> масс. %			$k_{ef}^{-1}$	
Б		Исх.	Сектор	Сектор	Сектор	Сектор
		соль	{101}	{100}	{101}	{100}
В	$1 \cdot 10^{-2}$	0,14	$ND^2$	ND	-	-
Na	$3 \cdot 10^{-3}$	0,86	ND	ND	-	-
Mg	5.10-5	0,001	ND	D	-	-
Al	$1 \cdot 10^{-3}$	0,009	0,002	0,044	0,02	4,9
Si	$1 \cdot 10^{-3}$	0,12	D	0,0039	-	0,03
Ca	$1 \cdot 10^{-3}$	0,036	ND	ND	-	0
V	$5 \cdot 10^{-6}$	$< 8.10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	6·10 <sup>-5</sup>	<0,001	<0,08
Cr	$1 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,0049	0,11	0,245	5,5
Fe	$5 \cdot 10^{-4}$	0,053	0,0011	0,12	0,02	2,3
As	$2 \cdot 10^{-3}$	<0,002	ND	D	-	-
Rb	$1 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,0026	0,0021	0,26	0,2
Sr	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0032	0,0087	0,018	2,72	5,6
Мо	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0079	6,6.10-4	0,011	0,08	1,4
Sb	$4 \cdot 10^{-5}$	$7.10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,0028	0,43	4
Ba	5.10-5	$5,2\cdot10^{-4}$	0,0012	0,006	2,31	11,5

В целом можно видеть, что содержание примесей в секторе роста грани дипирамиды на порядки меньше, чем в секторе роста грани призмы. Объяснение различной селективности граней {101} и {100} заключается в их различной атомной структуре. В [179] методом рентгеновского рассеяния было экспериментально доказано, что на поверхность грани (101) выходят только ионы  $K^+$ , а поверхность грани (100) сложена ионами обоих сортов ( $K^+$  и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). В первом случае присоединение катионов к поверхности затруднено, во втором они имеют возможность присоединяться к анионным группам.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Эффективный коэффициент распределения  $k_{ef}$  рассчитан как отношение концентраций примеси в исходном реактиве и в кристалле.

 $<sup>^{2}</sup>$  ND – не обнаружена, D - обнаружена

B нашей работе [180] было проведено рентгеноструктурное исследование кристалла KDP, выращенного из раствора с добавлением примеси Cr<sup>3+</sup>. Исследование секторов роста граней разных простых форм показало существенные различия в ансамблях их структурных дефектов. В целом дефекты имеют сложную структуру, связанную со смещением примесного катиона относительно позиции К<sup>+</sup>, образованием вакансий по водороду и, как следствие, разрывом водородных связей и разворотом тетраэдров  $PO_4^{3-}$ . В итоге было обнаружено, что в секторах роста граней призмы возможны структурные дефекты двух типов, в то время как в секторах роста граней дипирамиды – четырех. При этом один из типов является общим для обоих секторов. Также в секторах роста граней обеих простых форм были обнаружены остаточные пики разностной электронной плотности, которые могут принадлежать примесным анионным группам, замещающим фосфорные тетраэдры, таким как SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или NO<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Секториальное строение кристаллов КDP проявляется также и в различии свойств образцов из разных секторов роста. Например, удельное сопротивление в секторах роста граней призмы может на порядки превышать удельное сопротивление в секторах роста граней дипирамиды. В [181] механизм проводимости в кристаллах KDP связывается с наличием вакансий по водороду, а значит, можно ожидать существенного различия в заполнении позиций водорода в секторах роста разных граней.

Для оценки структурных особенностей распределения водорода по кристаллу мы провели структурное исследование методами нейтронной и рентгеновской дифракции образцов из секторов роста разных граней дейтерированных кристаллов KDP с различной степенью замещения водорода на дейтерий [182]. По результатам анализа разностной электронной плотности не было обнаружено какой-либо разницы ни в содержании, ни в распределении по кристаллографическим позициям атомов водорода и дейтерия (распределение было статистически равномерным) в образцах,

вырезанных из разных секторов роста кристаллов с различной степенью дейтерирования. Эти результаты, даже с учетом сравнительно низкой точности метода (~0,1 %) дают основание полагать, что в виду малого радиуса, как атомов водорода, так и их вакансий, дефектность по водороду не оказывает заметного влияния на изменение параметров решетки кристалла.

Поскольку, как и все рентгеновские дифракционные методы, рентгеновская топография чувствительна к вариациям параметра решетки, на основании изложенных данных можно с уверенностью полагать, что в описываемых ниже экспериментах мы регистрируем искажения решетки, связанные именно с вхождением примесей.

Под секториальной неоднородностью обычно понимают различие в содержании примесей «в различных пирамидах роста, т.е. в секторах кристалла, материал которых образовался в результате роста различных граней» [159]. Это явление достаточно легко объяснимо, если речь идет о гранях разных простых форм, которые, как правило, имеют различное атомное строение. Однако грани, принадлежащие одной простой форме имеют одинаковую атомную структуру, и, казалось бы, должны захватывать в одинаковых количествах. Тем примеси не менее, секториальная между гранями одной и неоднородность той же простой формы обнаруживается довольно часто, в том числе – в кристаллах KDP. Например, граница между секторами граней дипирамиды отчетливо видна на топограммах, приведенных в, работе [186, рис.2], а также в наших работах [170, рис.2] и [183, рис.2].

На рисунке 3.3 приведена однокристальная рентгеновская топограмма кристалла KDP, на которой отчетливо выявляются секториальные границы, как между пирамидами роста граней призмы и дипирамиды, так и пирамидами роста двух граней дипирамиды, а также полосы зонарной неоднородности. Причем по интенсивности границ между областями с



Рисунок 3.3 Проекционная рентгеновская топограмма X-среза кристалла KDP<sup>1</sup>: Мо<sub>Кα1</sub>-излучение, **g**=[020] (СГ1 – секториальная граница между пирамидами роста граней призмы и дипирамиды, СГ2 - секториальная граница между пирамидами роста граней дипирамиды, ЗН – полосы зонарной неоднородности

разным содержанием примесей можно сделать вывод о том, что мощность различных типов неоднородности примерно сопоставима.

Описываемые ниже количественные измерения различных видов неоднородности в кристаллах KDP имеют целью сравнительную оценку вклада каждого из них в генерацию внутренних напряжений в кристаллах KDP, выяснение их взаимной связи и зависимости от условий роста.

## 3.2.3 Описание экспериментальных методик

Кристаллы КDP выращивались по скоростной методике [184]. Большая часть кристаллов была выращена в 5-20-литровых кристаллизаторах методом снижения температуры. Точность регулирования температуры в кристаллизаторах в различных случаях колебалась от 0,02 до 0,1 °C.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Топограмма получена И.Л.Смольским (ИК РАН)

Изучение характерных особенностей внутренней дефектной структуры кристаллов проводилось методом рентгеновской топографии по Лангу [185] и методом количественной плосковолновой рентгеновской топографии (см. раздел 1.3). Для этого из выращенных кристаллов вырезались пластины X-, Y- или Z-срезов толщиной от 1 до 1,5 миллиметров, которые полировались в смеси глицерина с водой. Съемка топограмм по методу Ланга проводилась в отражениях типа {200} на фотопластинки P-50 для ядерных исследований с толщиной эмульсии 50 мкм, пространственное разрешение составляло величину около 5 мкм.

Двухкристальные топограммы получали на пленке УФШ-С с толщиной эмульсии 10 мкм, разрешение составляло 10 мкм. Для пластин Хи Y-срезов проводили по 2 съемки в отражении (400), а для Z-срезов – в отражении (008) с поворотом образца через 180° по азимуту на уровне 50 % от амплитуды максимума на большеугловом склоне кривой отражения. Полуширина кривой отражения в отражении (400) составляла 1,0", в отражении (008) – 2,3". При этом чувствительность методики составляла около 1·10<sup>-6</sup> Å (возможность наблюдения и измерения отклонения параметра решетки от его среднего значения по образцу). Для достижения такой чувствительности угловое положение исследуемого образца стабилизировалось с точностью ~ 1·10<sup>-2</sup> угл. сек. Денситометрические измерения полученных топограмм проводились с точностью около 15 %, точность расчетов изменений параметров решетки была около 5 %. Обработка результатов проводилась по методике, описанной в разделе 1.3.

Связь между изменениями морфологии поверхности и реальной структурой изучалась in-situ на кристаллах KDP, выращенных в 2-х литровом кристаллизаторе на лазерно-интерференционной установке [160]. Важной отличительной особенностью данной установки являлось то, что она специально проектировалась для выращивания относительно больших (с

линейными размерами до 20 мм) образцов, которые можно было бы исследовать методами рентгеновской топографии.

3.2.4 Вицинальная секториальность на гранях дипирамиды и призмы кристалла KDP

Вицинальные холмики на гранях дипирамиды кристаллов KDP представляют собой асимметричные [186]. трехгранные пирамиды Ориентация их ребер определяется соотношением скоростей движения ступеней в смежных секторах и может слегка меняться в зависимости от условий роста [167, 168]. В [186] вицинальная секториальность на грани дипирамиды исследовалась методом однокристальной рентгеновской топографии. Было показано, что один из трех вицинальных секторов (обозначенный на рисунке 3.4, а как «II») заметно отличается по параметрам решетки от двух других, разница которых между собой однокристальным методом не выявляется.

На грани призмы вицинальные холмики при малых пересыщениях имеют одно ребро, а при высоких (как правило, за переделами мертвой зоны, при  $\sigma$  выше ~ 4 %) – приобретают форму неправильной четырехугольной пирамиды, в основании которой находится параллелограмм. В этом случае холмик имеет два ребра, длинная диагональ параллелограмма наклонена к оси *z* под острым углом [160]. Методом однокристальной рентгеновской топографии выявляется разница параметров решетки между секторами, обозначенными «1» и «2» на рисунке 3.4, б [186].



Рисунок 3.4 Вариации параметров решетки на гранях дипирамиды кристалла KDP (а) и призмы кристалла DKDP<sup>1</sup> (б), полученные методом количественной плосковолновой рентгеновской топографии. А – вершина холмика на грани (101) и I, II, III – его вицинальные секторы, имеющие различную ориентацию ступеней; В – вершина холмика на грани (100) и 1, 2 – его вицинальные секторы, имеющие кристаллографически различную ориентацию ступеней

Для сопоставления с другими типами неоднородности в кристаллах **KDP** количественной плосковолновой ΜЫ исследовали методом рентгеновской топографии вицинальную секториальность на гранях дипирамиды и призмы кристалла, выращенного при пересыщении около 8 %. Съемки (101)-среза проводили в отражении (202) в излучении CuK<sub>α1</sub>. Вариации параметра решетки рассчитывали по результатам обработки двух топограмм, снятых в геометрии Брэгга с поворотом через 180°. Вариации параметра решетки на (100)-срезе рассчитывали также по двум топограммам, аналогичной геометрии (400).снятым В В отражении Результаты представлены на рисунке 3.4.

По результатам измерений получены следующие данные:

- на грани дипирамиды усредненная разница параметра решетки между сектором II и секторами I и III составляет  $\Delta a = 2,2 \cdot 10^{-5}$  Å, разница параметров решетки между секторами I и III – ниже предела чувствительности метода ( $\Delta a < 1 \cdot 10^{-6}$  Å);

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Образцы предоставлены Н.П.Зайцевой (МГУ)

- на грани призмы усредненная разница параметра решетки между секторами 1 и 2 составляет  $\Delta a = 2 \cdot 10^{-6}$  Å.

3.2.5 Образование зонарной неоднородности при движении макроступеней в секторе роста грани (100)

Известно несколько причин образования макроступеней на растущей поверхности: влияние гидродинамики, наличие примесей в растворе и пересыщение, при котором склоны холмика становятся очень крутыми и соседние ступени начинают взаимодействовать между собой.

Количественно неоднородности, обязанные своим происхождением движению макроступеней по поверхности кристалла, были оценены нами для сектора роста грани призмы. Измерения были выполнены для Z-среза кристалла DKDP со степенью дейтерирования 83%, причем следует заметить, что эти кристаллы, как правило, гораздо неоднороднее кристаллов KDP.

Исследованный кристалл был выращен снижением температуры от 50 до 30 °C при пересыщении около 4,5 % со скоростью вдоль оси Z около 9 мм/сутки. Образец из него был вырезан таким образом, что в него попало два вицинальных сектора на грани призмы и разделяющая их вицинальносекториальная граница (рисунок 3.5, а). На рисунке 3.5, б представлена одна из плосковолновых топограмм этого образца, на основе которых по методике количественной обработки изображений была получена карта распределения вариаций параметра решетки в образце (рисунок 3.5, в). Разница параметра решетки между двумя вицинальными секторами одного холмика составляет  $\Delta c \approx 2 \cdot 10^{-6}$  Å. Тонкие полосы внутри вицинальных секторов представляют собой следы прохождения по поверхности грани очень больших макроступеней, высота которых достигает 100 мкм. На графике (рисунок 3.5, г) показано изменение параметра решетки вдоль линии

А-А на рисунке 3.5, в. При этом, чем больше высота групп макроступеней, тем к более сильным отклонениям параметра решетки они приводят. Это подтверждается проведенным Фурье-преобразованием кривой изменения параметра решетки в образце (рисунок 3.5, д) – чем больше период неоднородности, тем больше ее амплитуда.



Рисунок 3.5 Неоднородности, вызванные прохождением по поверхности макроступеней. Z-срез кристалла DKDP<sup>1</sup>. а – схема расположения образца в кристалле; б – плосковолновая топограмма: Cu<sub>Kal</sub>-излучение, **g**=[008], 1 – граница между вицинальными секторами; в - карта распределения параметра решетки  $\Delta c$ ; г – график изменения  $\Delta c$  вдоль линии A-A на рисунке 3.5, в); д – Фурье преобразование графика с рисунка 3.5, г.

3.2.6 Измерение величины зонарной неоднородности, возникшей в результате конкуренции источников ростовых ступеней при изменении пересыщения

Чтобы оценить, насколько велики неоднородности, образуемые в кристалле в результате смены вицинальных холмиков при изменении пересыщения, были исследованы неоднородности, возникшие в кристалле КDP, выращенном при снижении температуры от 58 до 29 °C со скоростью

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Образец предоставлен Н.П.Зайцевой (МГУ)

7 - 12 мм/сутки. Пересыщение менялось от 5,2 до 15,3 %. Графики изменения температуры и пересыщения представлены на рисунке 3.6.



Рисунок 3.6 Графики снижения температуры (а) и зависимости пересыщения от температуры (б) при выращивании кристалла KDP, топограммы которого приведены на рисунке 3.7

Ha рисунке 3.7, а представлена проекционная рентгеновская топограмма Х-среза этого кристалла. Полосы в секторе роста дипирамиды образованы в результате конкуренции двух холмиков (рисунок 3.7, б). Этот период роста можно условно поделить на четыре этапа. В некоторый момент более активным был холмик 1, затем, по мере увеличения пересыщения, более активным стал холмик 2. Поскольку холмик 2 расположен ближе к ребру граней дипирамиды и призмы, чем холмик 1 (рисунок 3.7, б), то, по всей видимости, в момент времени t1 его дислокационный источник подошел к ребру и частично или полностью потерял свою активность. В результате ведущая роль перешла к холмику 1, при этом скорость роста грани (110) уменьшилась. Возможно также, что в этот момент увеличилась и скорость роста смежной грани (010), поскольку между моментами времени t1 и t2 секториальная граница СГ расположена почти горизонтально (рисунок 3.7, а). В результате произошло разрастание грани (110) и дислокационный источник 2 вновь оказался на ее поверхности, а поскольку при высоких пересыщениях его активность выше, чем источника 1, то далее до конца рост грани опять осуществлялся за счет холмика 2.



Рисунок 3.7 Неоднородности, связанные с конкуренцией ростовых холмиков и изменением наклона холмика. а - проекционная рентгеновская топограмма X-среза кристалла KDP<sup>1</sup>: Мо<sub>Ка1</sub>-излучение, **g**=[020] (СГ – секториальная граница, *t1* и *t2* – моменты резкого изменения скорости роста грани (010)); б - схема грани дипирамиды (101): 1 и 2 – вицинальные холмики, а I, II и III – секторы холмиков; в – плосковолновая рентгеновская топограмма: Си<sub>Ка1</sub>-излучение, **g**=[400]; г – карта вариаций параметра решетки  $\Delta a$  в образце: 1 – сектор рост дипирамиды; 2- сектор роста призмы; 3-8 - различные вицинальные секторы двух холмиков.

Для количественной оценки неоднородностей, образовавшихся в результате этих процессов, с участка кристалла, выделенного прямоугольником на рисунке 3.7, а, были получены плосковолновые рентгеновские топограммы, одна из которых представлена на рисунке 3.7, в. С помощью методики количественной оценки неоднородностей были получены карты распределения вариаций параметра решетки  $\Delta a$  в образце (рисунок 3.7, г). На рисунке 3.7, г цифрой 1 обозначен участок сектора роста грани дипирамиды, сформированный, по всей видимости, вицинальным

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Кристалл получен Н.П.Зайцевой (LLNL, США), проекционная топограмма – Е.Б.Рудневой (ИК РАН)

сектором I или III холмика, который был активен при низких пересыщениях и не отображен на рисунке 3.7, б, 2 – это сектор роста грани призмы. Цифрами 3-8 обозначены участки кристалла, образованные ступенями разных вицинальных секторов холмиков 1 и 2, показанных на рисунке 3.7, б.

Области 3 и 4 соответствуют I и II секторам 1-го холмика (обозначения вицинальных секторов на грани дипирамиды здесь и далее соответствует обозначениям рисунка 3.4), 7 – II сектор 2-го холмика, затем опять следуют I и II сектора 1-го холмика – это области 5 и 6, а завершает процесс роста II сектор 2-го холмика – область 8. Данные измерений вариаций параметра решетки сведены в таблицу 3.2.

Пары участков 3-4 и 5-6 образованы смежными вицинальными секторами одного холмика. Поэтому разница в параметре решетки, как между областями 3 и 4, так и между областями 5 и 6, характеризует величину вицинально-секториальной неоднородности в этом кристалле и имеет значение порядка  $2 \cdot 10^{-5}$  Å, что соответствует измерениям предыдущего параграфа. Вместе с тем, участки 3 и 5, 4 и 6, а также 7 и 8 – изображения областей кристалла, образованных ступенями одних и тех же вицинальных секторов (сектор II холмика 1, сектор I холмика 1 и сектор I холмика 2 соответственно), правда, при разном пересыщении. Казалось бы, они должны иметь равные (попарно) параметры решетки, однако результаты измерений показывают между ними разницу  $\Delta a \approx 4 \div 5 \cdot 10^{-6}$ Å (таблица 3.2). Это говорит о том, что пересыщение влияет на захват примесей и, как следствие, на величину параметра решетки.

	Холмик	Сектор	Изменение Да	Изменение Да		
№ зоны			относительно	относительно других зон		
			зоны №1, 10 <sup>-5</sup> Å	№ зоны	$\Delta a, 10^{-5} \text{ Å}$	
1	пирамида		0			
2	призма		0,9			
3	1	Ι	0,2			
4	1	II	2,2	3	2,0	
5	1	Ι	0,7	3	0,5	
6	1	II	2,6	5	1,9	
				4	0,4	
				7 <i>a</i>	0,5	
7	2	II	2,9	4	0,7	
8	2	II	3,4	6	0,8	
				7	0,5	

Таблица 3.2 Разница параметров решетки между ростовыми зонами в кристалле KDP

При изменении пересыщения одновременно меняются скорость движения ступеней и наклон холмика. Между моментами t1 и t2 происходила плавная смена холмика 2 на холмик 1. Соответственно участки 6 и 7a (рисунок 3.7, а, г) образованы при одном пересыщении ступенями секторов II, принадлежащих, однако, разным холмикам. При этом скорость движения ступеней в обоих секторах одинакова, поскольку она определяется только кинетическим коэффициентом и величиной пересыщения. Однако источники 1 и 2 имели разную мощность, поэтому их сходные вицинальные грани имели разный наклон при одном и том же пересыщении, но ступени сходных вицинальных секторов двигались с одной скоростью (3.3). Если бы захват примесей определялся исключительно скоростью движения ступеней, участки 6 и 7a имели бы равные параметры решетки. Однако разница  $\Delta a = 5 \cdot 10^{-6}$ Å между ними (таблица 3.1) говорит о зависимости количества захваченной примеси именно от наклона вицинальной грани.

Неоднородность, связанную с изменением крутизны холмика при изменении пересыщения, характеризует также разница параметров решетки между областями 8-6 или 7-4, которая составляет величину ~7÷8·10<sup>-6</sup> Å. Эти участки образованы ступенями, принадлежащими аналогичным секторам двух разных холмиков, однако при разном пересыщении. Это приводит к дополнительному изменению наклона холмиков и увеличивает неоднородность кристалла.

Как следует из проведенного анализа, смена центров роста на грани дипирамиды приводит к образованию наиболее интенсивных полос зонарной неоднородности. При этом полосчатая неоднородность, образующаяся вследствие конкуренции вицинальных холмиков, связана не только с величиной вицинальной секториальности, когда смежные полосы образованы разнотипными секторами холмиков, но и с различным наклоном однотипных граней вицинальных холмиков, если происходит конкуренция между источниками разной мощности. Вариации параметра решетки наблюдаются также в случае изменения наклона единичного холмика в зависимости от величины пересыщения.

3.2.7 Зависимость морфологии грани (100) от пересыщения и ее влияние на зонарную неоднородность кристалла КDP

Для того чтобы детально исследовать связь пересыщения, морфологии грани и зонарной неоднородности было выполнено рентгентопографическое исследование кристалла, выращенного при контроле скорости его роста и рельефа поверхности на протяжении всего процесса<sup>1</sup>.

Кристалл размером 48×35×8 мм<sup>3</sup> был выращен на точечной затравке с верхней гранью (100) в диапазоне пересыщений 1,0-7,5 %. Изменение температуры производилось ступенчато для оценки влияния скачков

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Интерферометрические измерения и рост кристалла выполнены И.Ю.Смирновой (ИК РАН)

пересыщения на образование неоднородностей в образце. В процессе роста кинетические параметры роста И морфология поверхности помощи интерферометра Майкельсона. контролировались при Для рентгентопографических исследований из центральной части выращенного образец кристалла был вырезан параллельно оси роста (X-cpe3). Рентгеновские топограммы снимали в отражениях (600) в излучении МоК<sub>α1</sub> (метод Ланга) и CuK<sub>a1</sub> (двухкристальная плосковолновая топография). Графики изменения пересыщения  $\sigma$ , нормальной скорости роста *R*, тангенциальной скорости движения ступеней v и наклона вицинального холмика *р* изображены на рисунке 3.8. На рисунке 3.9 представлены интерферограммы и коноскопические изображения растущей поверхности в различные моменты времени. На рисунке 3.10 показана плосковолновая топограмма образца и карта распределения параметров решетки.



Рисунок 3.8 Кристалл KDP, выращенный на лазерно-интерференционной установке. а - график изменения температуры в процессе роста; б - зависимости наклона холмика p, нормальной R и тангенциальной v скоростей от пересыщения  $\sigma$ 

В течение 72 часов кристалл рос при пересыщении ниже 4 %. За это время сформировалась его начальная область до линии 1 на рисунке 3.10. В течение этого времени кристалл испытал 7 скачков температуры, однако это не привело к появлению полос неоднородности (рисунок 3.10).



Рисунок 3.9 Изменение морфологии поверхности кристалла КDP при изменении пересыщения. (а-з) – интерференционные и (и-л) – коноскопические картины поверхности



Рисунок 3.10 Неоднородности в кристалле KDP, связанные с изменением пересыщения: а - однокристальная рентгеновская топограмма (метод Ланга), g=[600], МоК<sub>α1</sub>-излучение; б - двухкристальная плосковолновая рентгеновская топограмма участка кристалла (сектор роста призмы), выделенного на рисунке 3.10, а: g=[600], СиК<sub>α1</sub>-излучение; в - карта вариаций параметра решетки

На начальном этапе на грани были два активных центра роста, однако через 30 часов в результате конкуренции холмиков из них остался лишь один (рисунок 3.9, а-в). По изменению наклона этого холмика было определено значение пересыщения  $\sigma^*$  (край «мертвой зоны»), которое соответствует минимальному наклону холмика. В нашем случае это значение оказалось равным примерно 4,15 %. При этом пересыщении кристалл рос в течение 120 часов, за которые образовался участок выше линии 1. На данном этапе на поверхности начали образовываться макроступени, однако их высота была небольшой (интерференционные полосы не искажались) и их расположение регулярный характер (рисунок 3.9, г, к). После изменения носило пересыщения на 0,2 % (до значения 4,3 %) высота макроступеней существенно не возросла (рисунок 3.9, д), однако при данном пересыщении произошла полигонизация холмика, что привело к формированию его ребер. При дальнейшем повышении пересыщения макроступени не исчезли, а напротив, становились все более высокими и искривленными. Данный факт противоречит наблюдавшемуся ранее и описанному, например, в [166], когда при увеличении пересыщения выше σ\* макроступени исчезали, а затем появлялись вновь при пересыщении около 7 %.

Мы провели серию экспериментов, которые позволили установить, что макроступени, образовавшиеся вблизи  $\sigma^*$ , исчезают при повышении пересыщения до 6-7 % лишь в том случае, если пересыщение изменить достаточно быстро. Если же выдержать кристалл при  $\sigma^*$  в течение нескольких часов, то при увеличении пересыщения макроступени уже не исчезают. Вероятно, это связано с протеканием процесса модификации макроступеней, который при низких пересыщениях (в районе  $\sigma^*$ ) происходит достаточно медленно. Свидетельством того, что такие процессы имеют место, является как раз полигонизация ростового холмика, произошедшая примерно за 3 часа при пересыщении 4,3 %.

Можно предположить, что первоначально макроступени существуют в виде кинематических волн элементарных ступеней. Такие образования являются неустойчивыми [187, 188, 189] и легко распадаются на элементарные ступени при прекращении тормозящего действия примеси, например в случае увеличения пересыщения. Если же пересыщение не меняется, и примесные стопоры продолжают действовать, это будет приводить к постепенному увеличению высоты макроступеней и их огранке. Таким образом, вероятно конечной формой развития макроступеней являются истинные макроступени [190]. Торцы таких макроступеней сами растут по послойному механизму [191]. В этом случае количество примеси, захватываемое макроступенью должно зависеть от ее высоты: чем выше макроступень, тем больше примеси она должна захватывать. Это объясняет зависимость между высотой макроступени и изменением параметра решетки, описанную в предыдущем параграфе.

В данном эксперименте образование неисчезающих макроступеней привело к образованию дополнительных полос зонарной неоднородности. На топограмме образца (рисунок 3.10) между линиями, соответствующими изменения пересыщения, видны моментам дополнительные полосы, обязанные своим происхождением движению макроступеней. При этом интенсивность полос увеличивается при повышении пересыщения. На рисунках 3.9, д-л можно также видеть, что при увеличении пересыщения происходило укрупнение макроступеней и их постепенное искривление. Также важной деталью является то обстоятельство, что изменения пересыщения сопровождаются образованием полосчатых неоднородностей лишь в условиях существования на поверхности кристалла неисчезающих макроступеней. Это указывает на то, что высота таких макроступеней и характер их движения сильно зависят от пересыщения.

Поскольку участок кристалла, расположенный слева от линии А-А на рисунке 3.10, б, образован ступенями одного вицинального сектора, можно

проследить зависимость изменения параметра решетки  $\Delta a$  от наклона *р* холмика. На рисунке 3.11 представлена зависимость величины  $\Delta a$ , усредненной по зонам, образованным при одном и том же пересыщении, в зависимости от среднего наклона сектора 2 холмика (обозначение как на рисунке 3.4).



Рисунок 3.11 Изменение параметра решетки в зоне роста призмы кристалла КDP в зависимости от наклона вицинального холмика

Выполненные измерения показывают однозначную зависимость изменения параметра решетки от наклона холмика независимо от величины пересыщения, а, значит, и от скорости движения ступеней, при которой данная величина p имела место (на рисунке 3.8 можно видеть, что поскольку зависимость наклона холмика от пересыщения носит немонотонный характер, то одни и те же значения p могут иметь место при разных  $\sigma$ ).

Возможное объяснение может заключаться в том, что при изменении наклона холмика меняется степень перекрытия диффузионных полей ростовых ступеней. В отличие от механизма нормального роста, когда атомы могут присоединяться практически к любой точке поверхности кристалла, при послойном росте местами стоков, как основного вещества, так и примесей являются ступени. Если кристалл растет в диффузионном режиме,

когда лимитирующей стадией процесса является доставка вещества к поверхности, то вокруг ступеней формируются индивидуальные диффузионные поля. При низких скоростях движения ступеней v, когда  $v \ll D/h$ , диффузионное поле успевает «подстраиваться» к движению ступеней, и вокруг каждой ступени создается такое же диффузионное поле, как если бы она была неподвижна [159, 188]. В этом случае концентрационное поле вокруг ступени не зависит от скорости ее движения.

Однако, если расстояние между ступенями (ширина террас)  $\lambda$  становится меньше толщины гидродинамического пограничного слоя  $\delta$ , диффузионные поля ступеней начинают перекрываться, и это оказывает влияние на распределение примесей в растворе вблизи грани кристалла. В этом случае при изменении величины  $\lambda$  (вследствие изменения наклона холмика) будет меняться и степень перекрытия диффузионных полей ступеней. Это приведет к изменению распределения примеси вдоль поверхности грани, а значит, изменится и ее количество, захватываемое кристаллом.

В нашем эксперименте  $v < 7 \cdot 10^{-4}$  см/с (рисунок 3.8, б). Характерная величина коэффициента диффузии примесей в растворе  $D \sim 5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, высота ступеней на грани (100) KDP  $h = 7,45 \cdot 10^{-8}$  см [166]. Тогда D/h = 67 >> v, и условие стабильности диффузионного поля выполняется.

Кинематическая вязкость растворов KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> при температуре 45 °C  $v=1,125\cdot10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с [166], характерная величина коэффициента диффузии примесей в растворе  $D \sim 5\cdot10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Измеренная скорость потока в кристаллизаторе составляла  $V_{\infty}=8$  см/с. Тогда при *L*=6 см (*L* – размер грани кристалла) толщина диффузионного слоя

$$\delta = 4.6 (D/\nu)^{1/3} (\nu L/V_{\infty})^{1/2} \approx 3.10^{-2} \text{ cm.}$$
(3.5)

При минимальном в нашем случае наклоне холмика  $p = 4,6 \cdot 10^{-3}$ 

$$\lambda = h/p \approx 2 \cdot 10^{-5} \,\mathrm{cm} \ll \delta \,,$$

и диффузионные поля ступеней перекрываются.

Эти соотношения будут выполняться при всех, характерных для кристалла KDP наклонах холмиков  $p = 10^{-4} \div 10^{-2}$  и скоростях движения ступеней v <  $10^{-5} \div 10^{-3}$  см/с. Более того, поскольку такие параметры вицинальных холмиков и скорости движения ступеней характерны для многих неорганических кристаллов, выращиваемых из растворов, в этих случаях также захват примесей будет слабо зависеть от скорости движения ступеней, но существенно – от степени перекрытия их диффузионных полей. В этих случаях следует ожидать образования зонарной неоднородности при изменении наклона холмика.

3.2.8 Влияние вицинальной секториальности на секториальную неоднородность в кристаллах КDP

На рисунке 3.12 представлены плосковолновая топограмма и карта вариаций параметра решетки Z-среза кристалла KDP, выращенного из раствора с содержанием примеси Cr<sup>3+</sup> 20·10<sup>-4</sup> масс. %. Увеличение концентрации этой примеси позволило более отчетливо выявить неоднородность секторов призмы, которые активно захватывают ее в отличие от граней дипирамиды.

Схема расположения вырезанного образца в кристалле показана на рисунке 3.12, а. В центральной части образца находится участок зоны роста дипирамиды, периферийная область – четыре сектора роста граней призмы. На рисунке 3.12, б, в видно, что некоторые границы между секторами граней призмы проявляются отчетливо, а некоторые – практически не видны. Это становится понятным с учетом развиваемых представлений о механизмах образования неоднородностей при послойно-спиральном росте.

На рисунке 3.12, б «Д» - дислокационный пучок, на котором сформировался вицинальный холмик, образовавший бо́льшую часть правого (на рисунке) сектора призмы. Соответственно, через этот дислокационный

пучок проходит вицинально-секториальная граница «ВСГ», по разные стороны от которой находятся вицинальные секторы разного типа, обозначенные как *b* и *c* (рисунок 3.12, в). Разница параметра решетки между ними составляет  $\Delta c \approx 6 \cdot 10^{-6}$  Å. Эта величина также равна разнице между вицинальным сектором *b* и секторами призмы *a* и *d*. Соответственно, разница между вицинальным сектором *c* и секторами *a* и *d* меньше предела чувствительности метода, равного  $2 \cdot 10^{-7}$  Å. В то же время присутствует отчетливая разница параметров решетки между различными участками секторов призмы и пирамиды, которая варьируется в пределах  $\Delta c \approx 6 \cdot 10^{-6}$ 



Рисунок 3.12 Секториальная и вицинально-секториальная неоднородность в кристалле  $KDP^1$ : а - схема расположения образца в кристалле; б – плосковолновая рентгеновская топограмма Z-среза кристалла:  $Cu_{K\alpha 1}$ -излучение, **g**=[008]; в - карта распределения параметра решетки: Д – пучок дислокаций, ВСГ – вицинально-секториальная граница

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Кристалл получен Н.П.Зайцевой (LLNL, США)

Полученные результаты легко объяснить следующим образом. Участки *а*, *с* и *d* образованы вицинальными секторами одного типа, принадлежащими холмикам на разных гранях, в то время, как участок *b* принадлежит вицинальному сектору другого типа. Поскольку атомная структура всех граней призмы одинакова, различие заключается только в мощности и расположении на них источников ступеней, поэтому разница в параметрах решетки смежных участков двух секторов равна разнице параметров решетки тех вицинальных секторов, которыми эти участки образованы. Другими словами, секториальная неоднородность граней одной простой формы определяется вицинальной секториальностью, свойственной этим граням. Определенный вклад в эту величину, конечно, вносит и зависимость количества захватываемой примеси от наклона холмика: холмики разной мощности будут иметь различный наклон при одном и том же пересыщении, и на границах секторов вследствие этого будет фиксироваться разница параметров решетки, даже если между собой будут граничить вицинальные секторы одного типа. Различия в скоростях движения раствора вдоль разных граней (например, вследствие различия их размеров), или роста граней (которые указываются в [192] в качестве основной причины возникновения неоднородности между секторами граней одной простой формы), также будут оказывать влияние, однако представляется, что эти эффекты выражены значительно слабее.

В то же время различие в атомной структуре граней призмы и дипирамиды обуславливает их различную активность при захвате примесей, поэтому между любыми двумя участками граней (101) и (100) разница параметров решетки отлична от нуля. При этом, как и в предыдущем случае, вицинально-секториальное строение граней будет приводить к вариациям разницы параметров решетки вдоль секториальной границы.

Заметим, что еще в [193] (то есть до открытия вицинальной секториальности в [167]) при анализе природы секториальности кварца была

высказана гипотеза о влиянии вицинальных холмиков («акцессорий» по [193]) на величину секториальной неоднородности. Наши результаты доказывают и детализируют это утверждение.

3.2.9 Заключение к разделу 3.2

Проведенное исследование кристаллов КDP методом количественной рентгеновской топографии позволило обнаружить зависимость количества захватываемых кристаллом примесей от наклона вицинального холмика. Это явление следует рассматривать как новый механизм образования зонарной неоднородность при росте кристаллов по дислокационно-спиральному механизму.

Таким образом, с учетом литературных данных, можно сформулировать 3 специфических механизма образования зонарной неоднородности в кристаллах, растущих по дислокационно-спиральному механизму:

- конкуренция вицинальных холмиков;

- изменение наклона вицинального холмика;

- движение макроступеней.

Специфичность данных механизмов состоит в том, что, во-первых, все они так или иначе связаны с перераспределением ростовых ступеней на грани кристалла, а во-вторых, все они пространственно связаны с источниками ступеней. Поскольку количество и расположение, а если речь идет о гранях различных простых форм – то и структура вицинальных холмиков индивидуальны для каждой грани кристалла, то строение (морфология) фронта кристаллизации оказывается неоднородной. Поэтому при изменении условий роста кристалла различные участки его поверхности по-разному реагируют на происходящие изменения. Следствием этого является типичная особенность зонарной неоднородности кристаллов,

растущих по дислокационно-спиральному механизму: полосы зонарной неоднородности не являются непрерывными вдоль всего фронта кристаллизации – как правило, они претерпевают разрывы на границах секторов, а зачастую – и внутри секторов, если имела место смена дислокационного источника.

Поскольку данный тип зонарности характерен именно для дислокационно-спирального роста кристаллов и определяется морфологией поверхности граней, далее для его обозначения мы будем использовать термин «морфологическая зонарность».

При нормальном росте кристаллов, который происходит на атомношероховатых поверхностях, атомы могут присоединяться практически к любой точке поверхности. Строение фронта кристаллизации однородно по всей его поверхности и все его участки одинаково реагируют на одинаковые изменения условий роста. Поэтому образующиеся в этом случае полосы зонарной неоднородности непрерывны вдоль всего фронта кристаллизации и повторяют его форму. Из исследований кристаллов, выращиваемых из расплава (для которых характерен именно рост по нормальному механизму) известно, что основное влияние на образование зонарной неоднородности в этом случае оказывают кинетические факторы: изменение скорости роста кристалла, скорости доставки примеси к поверхности кристалла или отвода ее в жидкую фазу, изменение скорости движения жидкой фазы. Поэтому далее этот тип зонарности мы будем называть «кинетической зонарностью». Следует заметить, что, по всей видимости, как указывалось в [194], а также как это вытекает из наших исследований, этот механизм не играет существенной роли при росте кристаллов из низкотемпературных растворов – зонарность кинетического типа была обнаружена только в смешанных кристаллах (K, NH<sub>4</sub>)Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, где количества двух изоморфных солевых компонентов в растворе сопоставимы [195]. Рентгеновские
топограммы, приведенные в цитируемых в разделе 3.4 литературных источниках, подтверждают этот вывод.

По-видимому, источником наиболее интенсивной морфологической зонарности является конкуренция вицинальных холмиков. Это показывают наши измерения, а также данные других авторов, где именно полосы, образованные различными вицинальными секторами проявляются наиболее ярко (см., например [162, 167-169, 195, 196]). Характерной особенностью этого типа зонарности являются резкие границы между полосами. Поскольку концентрация примеси (а значит и параметры решетки) меняется на границе скачком, это приводит к генерации высоких упругих напряжений и, как следствие, больших упругих деформаций в окрестности границы. Наши измерения вариаций параметров решетки на полосах зонарной неоднородности дают, вообще говоря, очень малые значения  $\Delta a \sim 10^{-5}$  Å, однако даже столь слабая, но резкая (ступенчатая) квазипластическая деформация приводит к заметному изменению показателя преломления [197] специфических И формированию оптических дефектов. называемых «СВИЛЯМИ».

Однако влияние вицинальной секториальности на структурное совершенство кристаллов этим не ограничивается. Наши измерения также демонстрируют ее вклад в секториальное строение кристалла: она определяет секториальную неоднородность пирамид роста граней одной простой формы и существенно влияет на разницу параметров решетки между секторами роста граней разных простых форм. Данное явление, качественно обнаруженное в [193] получило название секториальности второго рода. Соответственно, секториальностью первого рода разумно было бы называть различие в составе секторов роста граней разных простых форм, обусловленное исключительно различиями в атомной структуре их поверхностей. На практике, однако, этот вид секториальной неоднородности измерить, по-видимому, достаточно трудно, поскольку, как будет показано

ниже, на секториальность первого рода всегда (или, по крайней мере, в большинстве случаев) будет накладываться вицинальная секториальность смежных граней

Вообще говоря, полученные результаты абсолютно понятны, если учитывать, что при послойном росте весь объем кристалла сформирован за счет движения ступеней. Структура примесной неоднородности кристалла отражает особенности строения ступеней, характера их движения и взаимодействия между собой. При дислокационно-послойном механизме, как было показано, захват примесей определяется атомной структурой торцов ступеней (то есть их ориентацией) и, в некоторых случаях, террас между ступенями (то есть атомной структурой грани), а также расстоянием между ступенями (то есть наклоном соответствующей грани вицинального холмика и наличием или отсутствием макроступеней). При этом все «следы» морфологии поверхности И ee трансформаций, приводящих К неоднородному захвату примесей вдоль грани, будут замурованы последующими слоями, формируя картины зонарной неоднородности и секториальность второго рода.

Эта схема устанавливает прямую связь между вицинальной секториальностью, зонарностью и секториальным строением кристалла. Однако возможна и обратная связь.

Как известно, кристалл ограняется медленно растущими гранями. Это правило также справедливо и для движения ступеней по граням: при полигонизации холмика, которая, как известно, отражает анизотропию скоростей роста вдоль грани, участки ступеней с максимальной скоростью движения будут вырождаться в углы многоугольника, а его стороны будут представлены медленно движущимися сегментами. Логично предположить, что торцы этих ступеней могут иметь ориентацию смежных граней, атомное строение которых обеспечивает медленную скорость их роста.

Как известно [171, 190], теорема Вульфа справедлива и в двумерном случае, и можно было бы ожидать, что торцы ступеней будут иметь ориентацию, совпадающую с ориентацией смежных граней, то есть будут параллельны ребрам той грани, по которой они распространяются. Однако имеется ряд обстоятельств, которые часто приводят к отклонению от этого правила.

Во-первых, теорема Вульфа, как в трехмерном, так и в двумерном случае, справедлива лишь для состояния равновесия кристалла с окружающей его средой. Кинетические факторы могут существенно влиять на форму и ориентацию ступеней [198]. При большой плотности изломов в отношении ступеней выполняется закон Гиббса-Томсона, действие которого приводит к тому, что углы между сегментами ступеней имеют закругления, радиус которых равен радиусу критического двумерного зародыша. При малых пересыщениях этот радиус велик и ступени имеют не полигональную, а округлую форму, при этом они растут по нормальному механизму. С ростом пересыщения радиус уменьшается и ступени спрямляются. При малой плотности изломов, как это имеет место, например, в кристаллах ромбического лизоцима, уже первые сегменты нового витка прямые и параллельны ребрам [199].

Во-вторых, отличие ступени на грани трехмерного кристалла от грани двумерного кристалла заключается в том, что в поверхностную энергию торца ступени вносят вклад также периодические цепи связей (ПЦС), которые не лежат в плоскости грани. Учет взаимодействия вторых, третьих и т.д. соседей, который особенно заметен в ионных кристаллах, может приводить к формированию локальных минимумов на угловой зависимости поверхностной энергии [159]. Положение локальных минимумов может отличаться от положения минимумов глобальных как по зенитному, так и по азимутальному углу. В случае трехмерного кристалла это может приводить к

возникновению новых граней при определенных условиях роста, при этом, как правило, грани равновесной формы сохраняются.

В случае ступеней, в тех условиях, когда увеличивается наклон холмика, образуются кинематические волны и макроступени, энергетически выгодной может стать переориентация ступеней на грани, то есть поворот холмика целиком, либо отдельных его секторов. По всей видимости, такая ситуация имеет место на грани (001) ретгерсита ( $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O): согласно [200], ростовые ступени ориентированы вдоль направлений <140> и <410> и образуют угол 13,5° с направлениями <100> и <010> (ребрами грани). Однако в [201] обнаружено, что *макроступени* ориентированы параллельно ребрам, а ямки травления повернуты на 45° относительно них (рисунок 3.13). По всей видимости, ориентация ступеней на грани (001) ретгерсита весьма чувствительна к их размерам и сильно зависит от условий роста (растворения): на рисунке 3.13 видно, что ориентация ступеней меньшей высоты («С») близка к описанной в [200].



Рисунок 3.13 Оптическое (а) и атомно-силовое (б) изображения грани (001) кристалла  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O [201]. На рисунке (а) обозначены: 1 – ориентация макроступеней, 2 - ориентация ступеней ямки травления, 3 - ориентация ступеней, имеющих высоту параметра решетки *c*, по данным [200], С – ростовые ступени меньшей высоты

Очень часто переориентация ступеней при изменении условий процесса наблюдается при растворении кристаллов. Вероятно, это связано с

тем, что в данном случае сильное недосыщение создать проще, чем сильное пересыщение при росте кристалла. Явления трансформации ямок травления (возникновение новых ориентаций ступеней, поворот ямок целиком) при изменении состава травителя обнаружены, например, для кристаллов NaCl, CsI, LiF, FeF<sub>3</sub>, MgO,  $K_2Cr_2O_7$  [202]. Если учесть, что процесс растворения кристалла является обратным процессу роста, и оба эти процесса описываются одними кинетическими уравнениями, то, возможно, это связано с существованием локальных минимумов на полярных диаграммах поверхностной энергии этих кристаллов.

Таким образом, в некоторых случаях возможны ориентации ступеней, не параллельные ребрам кристалла. Однако анализ литературных данных показывает, что очень часто, возможно – в большинстве случаев, как минимум одна из ориентаций ступеней параллельна ребру со смежной гранью. Это заставляет предполагать сходство атомной структуры торцов этих ступеней и смежной грани.

Для кристалла KDP показано, что прямые участки ступеней на гранях (101) и (100) параллельны ребрам этих граней [203]. Кроме того, в [170] на основе анализа изменения ориентации дислокаций при прохождении макроступеней сделан вывод о том, что на грани дипирамиды торцы макроступеней в секторе I холмика параллельны смежной грани призмы. Для других кристаллов ориентация параллельно ребру со смежной гранью, по крайней мере, одной из сторон полигональной ступени была обнаружена в ряде работ: [204] - для кристалла бифталата калия (КНС<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>), [205, 206] для кристалла кальцита (CaCO<sub>3</sub>), [207] – для алюмокалиевых квасцов  $(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O),$ [208] -ДЛЯ кристаллов гранатов ((Ca<sub>1-z</sub>X\*<sub>z</sub>)<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, X\* = Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>), [209] - для кристалла брюстерита (Sr<sub>2</sub>A<sub>14</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>32</sub>·10H<sub>2</sub>O), [210] для кристаллов топаза (AI<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(F,OH)<sub>2</sub>), [211, 212] - для кристалла югаваралита (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·4H<sub>2</sub>O), [213] – для алмаза, [199] – для кристалла ромбического лизоцима.

Если торцы ступеней параллельны смежным граням кристалла и имеют одинаковое с ними атомное строение, то различная способность граней к захвату примесей должна также отражаться и на способности к этому торцов ступеней сходной с ними ориентации. При этом, конечно, примесный состав различных вицинальных секторов не будет тождественен составу секторов роста соответствующих смежных граней кристалла, поскольку, как было показано, процесс захвата примесей ступенями подвержен влиянию разных факторов. Однако на качественном уровне должна прослеживаться связь между интенсивностью секториальной, вицинально-секториальной и зонарной неоднородностей, которую можно сформулировать следующим образом:

- если рост кристалла происходит по дислокационно-спиральному механизму в условиях, когда вицинальные холмики полигональны, и ориентация ступеней соответствует ориентации смежных граней, вариации состава между секторами роста различных граней и в полосах зонарной неоднородности будут сопоставимы по величине.

Другими словами, при исследовании методами, чувствительными к вариациям состава (рентгеновскими, оптическими или другими) секториальное и зонарное строение кристалла должны обнаруживаться (или не обнаруживаться) одновременно. Отклонения от этого правила, по всей видимости, могут иметь место в следующих случаях:

 вицинальные холмики не полигональны, ростовые ступени округлы (рост при низких пересыщениях и/или при высоких температурах, близких к температуре плавления);

- ориентация ступеней не совпадает с ориентацией смежных граней;

- рост кристалла проходил в очень стабильных условиях, которые не позволили сформироваться полосам зонарной неоднородности.

Проверка этого предположения будет выполнена в разделе 3.4. При этом, поскольку, как отмечалось выше, основные типы композиционной

неоднородности дислокационно-послойном росте кристаллов при (секториальная, вицинально-секториальная, a также зонарность, обусловленная конкуренцией центров роста) характеризуются резкими границами и сильными упругими деформациями в их окрестности, топография однокристальная рентгеновская оказывается весьма чувствительной к таким дефектам. Сопоставление изображений на рисунках 3.7, а и 3.7, б показывает, что все зонарные и секториальные границы, видимые на плосковолновой топограмме, также отчетливо выявляются и однокристальным методом. Это дает возможность использовать для качественного анализа неоднородностей результаты однокристальной проекционной топографии.

Таким образом, выполненные нами и ранее - другими авторами исследования неоднородностей состава кристаллов в связи с изменениями морфологии их граней позволили сформулировать ряд новых механизмов образования зонарной неоднородности И установить связь между различными типами неоднородности при дислокационно-спиральном механизме роста кристаллов. Следующий раздел посвящен исследованию образования зонарной неоднородности при другом механизме послойного роста – в условиях двумерного зарождения. В экспериментах по росту из водных растворов неорганических кристаллов этот механизм реализовать достаточно сложно из-за необходимости создания высокого пересыщения. Однако такие условия относительно легко реализуются при выращивании кристаллов белков.

3.3 Рентгеновская топография кристалла тетрагонального лизоцима

3.3.1 Проблема изучения дефектов структуры кристаллов белков (по литературным данным)

Кристаллизация белков – необходимый этап на пути расшифровки их структуры. При этом получение структурных данных с высоким пространственным разрешением возможно только при использовании образцов, обладающих высоким структурным совершенством. Вместе с тем, именно выращивание кристаллов белков с таким содержанием дефектов, которое не оказывало бы заметного влияния на точность рентгеновского структурного анализа и составляет на сегодняшний день основную проблему.

В последние годы опубликовано большое количество работ по исследованию влияния дефектности кристаллов белков на разрешение рентгеноструктурного анализа. Большинство авторов (см., например, [214, 215, 216, 217]) в качестве основного типа дефектов кристаллов белков называют неоднородное (зонарное и секториальное) распределение высокомолекулярных примесей (в частности – димеров, тримеров и более высокомолекулярных комплексов белковых молекул). В [218] изучался вопрос о различных механизмах влияния высокомолекулярных примесей на точность рентгеновского структурного анализа и было установлено, что единственным заметным фактором влияния примесей является повышение мозаичности кристалла за счет генерации упругих напряжений И образования трещин как следствие неоднородности состава кристалла. В [215, 216] было теоретически показано, что уровень напряжений. возникающих в кристаллах белков вследствие зонарной неоднородности может достигать предела хрупкого разрушения. В [219] на примере тетрагональной модификации лизоцима было экспериментально показано,

что пространственное разрешение при определении структуры кристалла снижается по мере увеличении пересыщения, при котором он был получен, а затем остается на постоянном уровне.

Распределение примесей в кристаллах белков практически не изучалось. Нам известна лишь одна работа [218], где исследовалась неоднородность кристаллов тетрагонального лизоцима при добавлении в раствор различных белков, меченных флуоресцентным красителем. На рисунке 3.14 представлена фотография из этой статьи, на которой отчетливо проявляется секториальность кристалла (СГ) и зонарная неоднородность (ЗН) кинетического типа, о чем можно судить по непрерывности полосы на границах секторов.



Рисунок 3.14 Флуоресцентная микроскопия кристалла тетрагонального лизоцима, выращенного из раствора, содержащего 0,1 масс. % меченого лизоцима [218]

Наиболее информативным методом изучения дефектной структуры кристаллов является рентгеновская дифракционная топография. Известен ряд публикаций, посвященных попыткам применения этого метода к исследованию кристаллов белков [214, 218, 220, 221, 222, 223, 224]. Общей чертой практически всех этих исследований является крайне низкая информативность полученных топограмм, связанная с сильными деформациями в кристаллах. Фактически, все цитированные работы лишь подтверждают общее низкое качество кристаллов белков, оставляя за кадром более существенные детали их дефектной структуры (типы дефектов, их количество, распределение по кристаллу).

Некоторым исключением является работа [224]. В ней представлены дифракционные топограммы кристалла тетрагонального лизоцима очень высокого качества, на которых отчетливо выражена специфика дислокационной структуры кристалла (рисунок 3.15). Тем не менее, на топограммах не выявляется ни зонарная, ни секториальная неоднородность кристалла, что заставляет предполагать, как и в ряде случаев, описанных выше, слабые различия в селективности разных граней в отношении примесей. Также следует отметить, что в данной работе кристаллы высокочистого реактива (Seikagaku, выращивались ИЗ шестикратно перекристаллизованный) в отличии от цитированной выше работы [218], где примеси в кристалл добавлялись в большом количестве.



Рисунок 3.15 Рентгеновская топограмма тетрагонального кристалла лизоцима, снятая в монохроматическом синхротронном излучении, отражение  $(00\overline{2})$  [224]

Таким образом, характер композиционной неоднородности кристаллов белков и ее зависимость от условий выращивания до сих пор остаются невыясненными. По этой причине невозможно установить, в какой степени неоднородное вхождение примеси в эти кристаллы будет влиять на генерацию других дефектов и на разрешение структурного анализа.

Также необходимо отметить, что обнаруженная в [218] (рисунок 3.14) зонарная неоднородность кинетического типа в кристалле лизоцима

контрастирует с описанными выше неорганическими кристаллами, выращиваемыми из водных растворов, для которых характерной является зонарность морфологического типа. В той или иной степени оба типа зависят от величины пересыщения и скорости роста кристалла, поэтому представляется целесообразным изучить влияние условий роста на образование дефектов в кристаллах белков.

Целью данного исследования являлось изучение влияния условий роста кристаллов белков на формирование в них полос зонарной неоднородности. В качестве модельного объекта был выбран кристалл тетрагонального лизоцима – один из наиболее изученных кристаллов белков. Кинетика роста и морфология граней тетрагонального лизоцима изучались различными авторами методами лазерной интерферометрии [217, 225, 226, 227], атомно-силовой микроскопии [219, 228, 229, 230, 231, 232, 233] и оптической микроскопии [217, 234]. Сравнительно большое количество работ посвящено вопросам зарождения кристаллов лизоцима [235, 236, 237, 238]. Все это создает необходимую основу для выращивания крупных кристаллов с относительно низким уровнем напряжений для их последующего исследования методом рентгеновской топографии.

## 3.3.2 Методика эксперимента

В данной работе использовался подход, описанный в параграфе 3.2.7, а именно: выращивание кристаллов в контролируемых условиях при in situ мониторинге их кинетики и морфологии в интерферометре Майкельсона<sup>1</sup> с последующей съемкой рентгеновских топограмм полученных образцов. Такая методика позволяет сопоставить моменты изменения параметров роста с генерацией тех или иных типов дефектов.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Интерферометрические измерения и рост кристалла выполнены С.И.Ковалевым (ИК РАН)

Выращивание кристаллов. Кристаллы белка лизоцима тетрагональной модификации выращивались по стандартной методике, описанной в литературе. В экспериментах использовался шестикратно перекристаллизованный белок фирмы Seikagaku (активность - 53000 единиц на 1 мг). На основе ацетатного буфера состава:

0,090 мл CH<sub>3</sub>COOH, 0,13 г CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O, 100 г H<sub>2</sub>O; pH=4,5 были приготовлены растворы лизоцима различной концентрации (от 50 до 80 мг/мл). В качестве осадителя в растворы добавляли NaCl (25 мг/мл).

Для устойчивого роста кристаллов применяли ряд технологических приемов. Растворы фильтровали через специальные ультрамикрофильтры фирмы ADVANTEC. Затем, растворы лизоцима и осадителя в течение суток выдерживали в термостате при температуре 40 °C. После смешения растворы выдерживали в термостате при той же температуре в течение часа. Также в термостате подогревали кристаллизационную кювету, после чего в нее заливался раствор.

Для проведения интерферометрических исследований белок лизоцима спонтанно кристаллизовали в капле раствора с содержанием лизоцима 80 мг/мл. Каплю помещали на слюдяную подложку, находящуюся на дне герметичной кюветы, предназначенной для проведения интерферометрических исследований. Начальное пересыщение составляло скорость  $s = \ln(c/c_0) = 2,8,$ средняя роста кристаллов В капле 180 мкм/сутки. Через двое суток после помещения капли на подложку через кювету начинали прокачивать раствор лизоцима (50 мг/мл) (s=2,3) с прежней концентрацией NaCl. Контур, по которому циркулировал раствор, состоял из собственно кюветы, промежуточной ёмкости и соединительных шлангов. Общий объём раствора – 13 мл. В течение двух недель кристаллы росли со скоростью 15 мкм/сутки. Затем раствор заменили на новый, с концентрацией лизоцима 60 мг/мл. При этом пересыщение составило s=2,5,

скорость роста – 50 мкм/сутки. При этих условиях кристалл рос еще 8 дней. В результате был получен кристалл размером примерно 2.5×2×1 мм<sup>3</sup>.

В конце эксперимента для построения кинетической кривой была осуществлена кратковременная прокачка растворов с концентрацией лизоцима 40 мг/мл (*s*=2,1), 55 мг/мл (*s*=2,4) и 70 мг/мл (*s*=2,6).

Лазерная интерферометрия. Наблюдение велось за гранью (110) кристалла лизоцима тетрагональной модификации. В экспериментах использовался интерферометр производства компании «Инструменты нанотехнологии». Для проведения ростового эксперимента была изготовлена проточная ячейка (рисунок3.16, а) размером Ø13×15 мм. Ячейка имеет ввинчивающееся дно и патрубки, расположенные сверху, при этом верхнее покровное стекло имеет наклон 8 градусов, что позволяет избежать наложения интерференционных картин от кристалла и от стекла.



б

Рисунок 3.16 Кристаллизационная ячейка для интерферометрических наблюдений (а) и установка для исследования роста кристаллов методом лазерной интерферометрии (б): 1 – кристаллизационная ячейка, 2 – интерферометр, 3 – объектив, 4 – ССД-камера, 5 – перистальтический насос

Система прокачки раствора включает кристаллизационную ячейку, промежуточную емкость для раствора и перистальтический насос (рисунок 3.16, б). Прокачка раствора в системе осуществлялась со скоростью 2,3 мл/мин. Полный вид установки с интерферометром представлен на рисунке 3.16, б

Эксперименты проводились при комнатной температуре, при этом температура в помещении поддерживалась с точностью ±2 °C.

Съемка рентгеновских топограмм<sup>1</sup>. Рентгеновские топограммы снимали на источнике СИ в НИЦ «Курчатовский институт» на станции Прецизионной рентгеновской оптики (ПРО). Станция оборудована двухкристальным монохроматором, используется отражение (111) от кристалла Si. При съемках использовали излучение с длиной волны 0,70 Å, угол Брэгга монохроматора при этом составлял 6,4°.

Для проведения рентгентопографических съемок была изготовлена специальная кювета размером Ø13×5 мм, состоящая из кольца (оргстекло) с приклеенной снизу слюдяной пластинкой. Слюдяную подложку из интерферометрической кюветы вместе с кристаллом и каплей раствора переносили в рентгенотопографическую кювету, приклеивали ее по углам пластилином к дну, заливали раствором и сверху приклеивали вторую слюдяную пластинку.

Съемки проводили с использованием отражения (14 -12 5), при этом угол Брэгга составил 5,3°. Для использованного рефлекса структурный фактор равен *F*=14361,7, соответственно, при выбранной длине волны экстинкционная длина составляет 260 мкм, собственная полуширина – 0,6 угл.сек. Съемки проводили на максимуме кривой отражения. Уровень фона составлял 27000 имп/сек, интенсивность рефлекса - 60000 имп/сек, время экспозиции – 2 часа.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Съемка топограмм выполнена совместно с Э.Х. Мухамеджановым и М.М. Борисовым (НИЦ КИ)

## 3.3.3 Результаты и их обсуждение

На рисунке 3.17, а приведена типичная интерферограмма поверхности s=2.3. Интерференционные пересыщении кристалла при полосы слабые. Это свидетельствовать существенной достаточно может 0 Интерференционные изображения шероховатости поверхности. вицинальных холмиков отсутствуют. При пересыщении s=2.5 интерференционная картина исчезает (рисунок 3.17, б), предположительно, вследствие развития кинетической шероховатости грани, характерной при интенсивном образовании и разрастании двумерных зародышей.



a

б

Рисунок 3.17 Интерференционные картины поверхности растущего кристалла тетрагонального лизоцима при пересыщениях *s*=2,3 (а) и *s*=2,5 (б) (прямые полосы – отражение от стекла ячейки)

Действительно, в ряде публикаций показано (например, [225]), что при *s*>1,6 в кристаллах лизоцима преобладает рост по механизму двумерного зарождения.

На рисунке 3.18 представлены результаты измерений нормальной скорости роста грани (110).



Рисунок 3.18 Полученная в эксперименте и рассчитанная по формуле (3.6) зависимости нормальной скорости роста грани (110) кристалла лизоцима от пересыщения

При росте кристалла по механизму двумерного зарождения, при высокой скорости образования зародышей (грань является кинетически шероховатой) нормальная скорость роста [159]

$$R \approx bs^{5/6} \exp(-\delta \Phi_c / 3kT), \quad \delta \Phi_c = \frac{\pi \Omega \alpha_s^2 h}{kTs},$$
 (3.6)

где  $\delta \Phi_c$  - работа образования зародыша, кинетический коэффициент ступени *b* связан с использованным в формулах (3.1)-(3.4) кинетическим коэффициентом ступени  $\beta$  соотношением  $b = \beta \Omega c_e$ , h – высота элементарной ступени,  $\alpha_s$  – поверхностная энергия,  $\Omega$  - объем одной молекулы. Для грани (110) лизоцима величина

$$\alpha_s \sqrt{h\Omega} \approx 3.5kT \quad [217], \tag{3.7}$$

откуда  $\delta \Phi_c / 3kT \cong \frac{13}{s}$ . Для тетрагонального лизоцима  $\Omega \approx 3 \cdot 10^{-20}$  см<sup>3</sup>,  $h \approx 6 \cdot 10^{-7}$  см [239]. Из (3.7) можно получить  $\alpha_s \approx 1,0$  эрг/см<sup>2</sup>. Кинетический коэффициент ступени, полученный в [225] для грани (110) лизоцима при выращивании из реактива, аналогичного использованному нами, равен  $b = 1,2 \cdot 10^{-5}$  см/с (при использовании пересыщения в форме  $s = \ln(c/c_0)$ .

Рассчитанная по формуле (3.6) кинетическая кривая (рисунок 3.18) хорошо согласуется с результатами эксперимента, что подтверждает реализацию механизма двумерного зарождения в нашем случае.

На рисунке 3.19 приведена кривая отражения от плоскостей (14 -12 5) образца. Значительное уширение кривой справа и менее значительное слева свидетельствует о наличии заметных деформированных областей в кристалле. Вместе с тем, узкий пик в центральной части на высоте примерно 2/3 от максимума говорит о том, что в весьма существенной части кристалла уровень деформаций ниже предела чувствительности данного рефлекса.



Рисунок 3.19 Кривая дифракционного отражения от плоскостей (14 -12 5) кристалла лизоцима.

На рисунке 3.20 приведены полученная рентгеновская топограмма и фотография исследованного кристалла.

Отражение (14 -12 5) имеет сравнительно большую дисперсию, что делает его менее чувствительно к деформациям. Благодаря этому на топограмме видно изображение всего кристалла. На топограмме отсутствуют изображения дислокаций и включений, также нет областей с высоким уровнем деформаций, типичных для кристаллов белков [214, 218, 220 - 224]. Из полос зонарной неоднородности «S» видны лишь несколько

наиболее сильных. Важной особенностью наблюдаемых полос является их непрерывность на границе секторов роста, что соответствует результатам [218] (рисунок 3.14). Это свидетельствует о том, что локальные изменения состава кристалла при изменении пересыщения происходили на всех гранях одновременно.



Рисунок 3.20 Рентгеновская топограмма (а) и фотография (б) кристалла тетрагонального лизоцима.

Объяснение наблюдаемого факта, по всей видимости, заключается в том, что в нашем эксперименте рост кристалла проходил по механизму двумерного зарождения.

При росте по механизму двумерного зарождения, с учетом линейного приближения экспоненты в формуле (3.6), при  $s \approx 2,5$ 

$$R_{2D} \sim 3 \cdot 10^{-2} b s^{11/6} . \tag{3.8}$$

При росте по дислокационному механизму

$$R = pbs \tag{3.9}$$

Оказалось, что значения p для грани (110) кристалла лизоцима, рассчитанные по формуле (3.3), ( $p = 4 \cdot 10^{-2}$  при  $\sigma=1$ ) на порядок превосходят измеренные в [225] ( $p = 2 \cdot 10^{-3}$  при  $\sigma=1$ ). Это связано с тем, что в кристаллах

лизоцима плотность изломов на ступенях чрезвычайно мала [233], и измеряемые кинетические параметры на порядки отличаются от предсказываемых классической теорией Бартона-Кабреры-Франка [171], поскольку в этом случае скорость движения ступеней определяется главным образом скоростью возникновения изломов на ступенях. В [240] показано, что в этом случае расстояние между ступенями равно не  $19\rho_c$ , а сравнимо со средним расстоянием между изломами.

Используя данные [225], получаем, что скорость роста грани (110) тетрагонального лизоцима по дислокационному механизму

$$R_d \approx 2 \cdot 10^{-3} \beta s^2 \tag{3.10}$$

Из выражения (2.111) следует:

$$dc_{S} = c_{0} \frac{\delta}{D} \frac{k_{eff}}{k_{0}} (1 - k_{eff}) dR$$
(3.11)

С учетом (3.8) и (3.10) имеем для механизмов двумерного зарождения и дислокационного роста соответственно

$$(dc_S)_{2D} \approx 6 \cdot 10^{-2} c_0 \frac{\delta}{D} \frac{k_{eff}}{k_0} (1 - k_{eff}) \beta s^{5/6} ds$$
 (3.12a)

$$(dc_S)_d \approx 4 \cdot 10^{-3} c_0 \frac{\delta}{D} \frac{k_{eff}}{k_0} (1 - k_{eff}) \beta s ds$$
 (3.126)

Как можно видеть из (3.12 а, б), при двумерном зарождении (при  $s \sim 2,5$ ) вариации концентрации примеси в кристалле примерно в 30 раз больше, чем при росте по дислокационному механизму (при  $s \sim 1$ ) при одинаковых колебаниях пересыщения. Это объясняет наблюдаемую картину зонарности в нашем случае: при росте в условиях двумерного зарождения вариации скорости роста приводят к весьма заметному изменению концентрации примеси в кристалле, а поскольку изменение пересыщения меняет скорость роста всех граней, то зонарность носит характер непрерывных линий, параллельных всему фронту кристаллизации. При росте же по дислокационному механизму изменения вхождения примеси в

кристалл при колебаниях скорости роста очень малы и превалирующее значение приобретают морфологические факторы, обеспечивающие значительно большую неоднородность за счет анизотропии скоростей роста вицинальных секторов и различия в захвате примеси ступенями различной ориентации.

Следует отметить, что ранее характер зонарной неоднородности кристаллов, растущих в условиях двумерного зарождения, не исследовался главным образом в силу сложности реализации этого механизма для неорганических кристаллов.

Выполненное рассмотрение показывает, что необходимо по возможности снижать величину рабочего пересыщения при кристаллизации белков. Однако в отсутствие конвекции, либо при очень слабой конвекции, когда скорость потока сравнима со скоростью роста кристалла,  $k_{eff} \approx 1$ , и в обоих случаях  $dc_s \rightarrow 0$  (3.12 a, б). Это показывает важность подавления конвекции для получения совершенных кристаллов белков. Реализовать такие условия удается, например, при использовании микрогравитации, либо при проведении кристаллизации в тонких капиллярах.

Отдельного упоминания заслуживает отсутствие изображений дислокаций на топограмме (рисунок 3.20). Поскольку экстинкционная длина использованного отражения примерно в 4 раза меньше толщины кристалла, а отражающие плоскости не параллельны вектору Бюргерса дислокаций в кристаллах тетрагонального лизоцима, то есть направлению [110] ([224]), то условия для их наблюдения полностью выполнены. Поэтому с высокой степенью уверенности можно полагать, что данный кристалл не содержит дислокаций. Можно предположить, что это связано как раз с реализацией зарождения. Кристаллы белков механизма двумерного растут В кинетическом режиме, а значит распределение пересыщения вдоль грани достаточно однородно, что исключает морфологическую нестабильность. Кроме того, при высоких пересыщениях ростовые ступени должны легко

преодолевать стопоры и, таким образом, не должно быть причин для их изгиба, а значит, и для захвата включений. Поскольку при росте кристаллов из растворов именно включения – основной источник дислокаций, эти обстоятельства и могут объяснять отсутствие дислокаций в исследованном кристалле.

Подтверждением данному выводу могут служить результаты единственной, известной нам работы [241], в которой исследовался рост кристаллов в условиях двумерного зарождения. Приведенные в ней топограммы кристаллов ADP также демонстрируют отсутствие дислокаций.

3.3.4 Выводы к разделу 3.3

Проведено рентгенотопографическое исследование кристалла тетрагонального лизоцима при пересыщениях  $s \sim 2\div3$  с известной историей роста. Показано, что рост кристалла проходил по механизму двумерного зарождения. В этих условиях при изменении пересыщения в кристалле формируются полосы зонарной неоднородности кинетического типа, характерные для кристаллов, растущих по нормальному механизму. Данное обстоятельство связано с тем, что, как и в случае нормального механизма роста, изменение пересыщения меняет скорости роста всех граней кристалла одновременно.

Показано, что в условиях роста по механизму двумерного зарождения существует сильная зависимость коэффициента распределения примеси от колебаний скорости роста. При росте по дислокационно-спиральному механизму кинетическая неоднородность примерно на порядок слабее.

3.4 Взаимосвязь и взаимозависимость различных типов композиционной неоднородности при послойном росте кристаллов

В данном разделе приводятся результаты рентгентопографических исследований ряда кристаллов, выращиваемых из растворов. Одной из целей является проверка обнаруженных закономерностей образования неоднородностей состава при послойном росте кристаллов.

3.4.1 Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта

Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля, кобальта и меди выращивались и исследовались в лаборатории процессов кристаллизации ИК РАН в рамках проекта по созданию материалов для оптических фильтров ультрафиолетового (УФ) диапазона и разработке технологий их выращивания.

Кристаллы сульфатов никеля и кобальта используются для фильтрации спектрального интервала длин волн 200÷300 нм УФ диапазона, важной особенностью которого является то, что излучение Солнца в этой области практически полностью поглощается озоновым слоем Земли. Использование данной «солнечно-слепой» области спектра (при подавлении излучения в других диапазонах видимой и УФ областей) дает уникальную возможность создания нового класса высокочувствительных приборов дистанционного анализа и диагностики за счет практически нулевого уровня фоновых шумовых помех. Данная технология, получившая название солнечно-слепой, в настоящий момент интенсивно развивается в мире (главным образом в США, Израиле, ЮАР и Великобритании).

Типичными объектами наблюдения приборов солнечно-слепой технологии являются электрический разряд и пламя. Этим определяется и круг применений приборов: они используются для дистанционной

инспекции линий электропередачи, экологического мониторинга земных и водных пространств, анализа загрязнений углеводородного сырья, диагностики онкологических заболеваний, в системах защиты техники и опасных производств от террористических атак и др.

Принципиально необходимым элементом таких устройств является эффективный зонный фильтр, прозрачный в области 200÷300 нм и непрозрачный в других диапазонах. До настоящего времени основными материалами для солнечно-слепых фильтров являлись кристаллы  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, запатентованные в США и КНР. Спектральные характеристики этих кристаллов близки, так как обусловлены, главным образом, свойствами комплекса [Ni·6H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>.

Нами были разработаны методики выращивания и получены крупные кристаллы оптического качества гексагидрата сульфата никеля  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O [242], никелевых солей Туттона с общей формулой Me<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs) [243, 244, 245] и кобальтовой соли Туттона K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O [246]. При этом кристаллы  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ И К<sub>2</sub>Со(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>О были выращены впервые, способы выращивания И применения кристалла Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O запатентованы. Также были разработаны технологии выращивания кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O,  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , а оптические фильтры из кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O внедрены в производство УФ детектора «Корона» в ЗАО НТЦ «Реагент».

Помимо перечисленных кристаллов были выращены и исследованы кристаллы CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O [247] и разработана технология их выращивания. Эти кристаллы используются в качестве оптического фильтра диапазона 300-500 нм и применяются в гиперспектрометрах сканирующего типа, в которых исследуемый спектральный интервал разбивается на непересекающиеся поддиапазоны определенной длины.

Фотографии выращенных кристаллов представлены на рисунке 3.21.



Рисунок 3.21 Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля, кобальта и меди<sup>1</sup>: а -  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, б - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, в - K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, г - Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, д - Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, е - K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ж - CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

Кристалл  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (ретгерсит) относится к тетрагональнотрапецоэдрическому классу симметрии 422, имеет пространственную группу P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2. Параметры элементарной ячейки: a = 6,783 Å, c = 18,288 Å, V = 841,4(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4, d = 2,075 г/см<sup>3</sup> [248].

Кристаллы солей Туттона  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $(NH4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  образуют изотипный ряд и принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ , Z=2.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Кристаллы получены Е.Б.Рудневой и В.Л.Маноменовой (ИК РАН)

Кристалл CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (халькантит) относится к триклинной сингонии, его пространственная группа Р  $\overline{1}$ , параметры элементарной ячейки: a=6,1224(4), b=10,7223(4), c=5,9681 Å;  $\alpha$ =82,35(2)°;  $\beta$ =107,33(2)°;  $\gamma$ =102,60(4)° [249].

Габитусы кристаллов представлены на рисунке 3.22.



Рисунок 3.22 Габитусы кристаллов: a -  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O [250], б - Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Me<sup>II</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me<sup>II</sup> - Ni, Co; Me<sup>I</sup> - K, NH<sub>4</sub>, Rb, Cs) [251], в - CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O [251]

При оптимизации условий выращивания кристаллов проводились исследования их реальной структуры. Проекционные рентгеновские топограммы кристаллов представлены на рисунке 3.23, обозначения на рисунках указаны в подрисуночной подписи.

На топограмме  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (рисунок 3.23, а) отчетливо выражены секториальные границы, а также вицинально-секториальные границы и полосы зонарной неоднородности в секторе роста грани (001). Изломы полосы, обозначенной «ВСГ» являются следствием периодической смены ведущих центров роста. Именно в эти моменты образовались наиболее полосы зонарной неоднородности. Также интенсивные видны интенсивные полосы, свидетельствующие многочисленные менее 0 движении макроступеней.



Рисунок 3.23 Проекционные рентгеновские топограммы кристаллов<sup>1</sup>: а -  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, б - K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, в - Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, г - Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, д - K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, е - CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. СГ – секториальные границы, ВСГ – вицинально-секториальные границы, 3Н – полосы зонарной неоднородности, 1 – включения, 2 – дислокации

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Топограммы получены Е.Б.Рудневой и В.Л.Маноменовой (ИК РАН)

В секторах роста граней {011}  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O ни вицинальная секториальность, ни зонарная неоднородность не выявляются. Также не проявляется граница между секторами роста граней (011) и (01 $\overline{1}$ ).

На топограмме кристалла Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (рисунок 3.23, г) отчетливо видны секториальные границы и достаточно сильная зонарная неоднородность в секторе роста грани (010).

На топограмме кристалла  $Rb_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (рисунок 3.23, в) видна слабая граница между секторами роста граней (110) и ( $\overline{1}10$ ), зонарная неоднородность не выявляется ни в одном секторе.

На топограммах кристаллов  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (рисунок 3.23, б, д, е) ни секториальные границы, ни зонарная неоднородность не выявляются.

В таблице 3.3 приведены данные о концентрации примесей в некоторых из исследованных кристаллов.

В кристалле α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O содержание примесей действительно высоко (в особенности концентрации Zn и I), что может объяснить его относительно Однако сильную неоднородность. ИЗ трех других кристаллов, представленных в таблице 3.3, наименьшее суммарное количество примесей  $(\sim 32 \cdot 10^{-4} \text{ macc. \%}).$  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ В содержится В кристалле  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  общее содержание примесей почти в два (~54·10<sup>-4</sup> масс. %), а в кристалле  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – почти в пять раз выше (~144 · 10<sup>-4</sup> масс. %). Однако, как видно на рисунке 3.23, г, д, е, именно кристалл  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O_3$ демонстрирует наиболее сильную неоднородность как секториальную, так и зонарную, в то время как кристаллы  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ выглядят однородными по всему объему.

	Концентрация $C_i \times 10^4$ , масс. %				
Хим.	$\alpha$ -NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O		$Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
элемент	сектор	сектор	$\alpha \alpha r \tau \alpha r$ (110)	$\alpha$	сектор
	{011}	{001}	cektop {110}	cektop {110}	{110}
Li	<0,01	<0,01	0,04	ND	ND
В	0,4	1	ND	ND	ND
F	20	20	8,00	1,4	ND
Mg	10	6	1,80	2,4	15,90
Al	0,2	1	2,20	0,7	6,80
Si	6	6	11,50	11,0	0,22
Cl	7	10	1,50	3,8	45,50
K	<0,1	<0,1	5,60	ND	13,50
Ca	0,9	1	6,20	9,2	2,26
Cr	ND	ND	0,10	0,5	ND
Mn	ND	ND	ND	0,6	0,68
Fe	1	1	0,50	0,8	9,10
Ni	основа	основа	основа	12,0	22,70
Со	50	20	5,70	основа	9,10
Cu	10	20	2,30	1,2	основа
Zn	1000	2000	ND	5,2	18,2
Rb	ND	ND	21,50	4,8	ND
Ι	90	100	2,00	0,6	ND

Таблица 3.3 Содержание примесей<sup>1</sup> в кристаллах  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

Это говорит о том, что в рассматриваемом примере степень неоднородности кристалла определяется не столько содержанием в нем примесей, сколько его структурными особенностями, а именно, способностью различных элементов его поверхности адсорбировать примеси. При этом прослеживается четкая связь между интенсивностью зонарной неоднородности и секториальностью кристалла. Также эти результаты показывают, что отсутствие в кристалле ярко выраженных

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Химический анализ выполнен в ОАО ГНЦ ГИРЕДМЕТ

неоднородностей говорит вовсе не о его чистоте, а лишь о равномерном распределении в нем примесей.

## 3.4.2 Смешанные кристаллы $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Образование смешанных кристаллов в растворах сопровождается целым рядом явлений, приводящих к интенсивному образованию дефектов и затрудняющих получение совершенных кристаллов. Из очевидных негативных эффектов следует упомянуть сильную зонарность смешанных монокристаллов, связанную с различным (как правило) вхождением компонентов в кристалл и постепенным, вследствие этого, изменением их соотношения в растворе, а также секториальность, связанную с более ярко выраженным эффектом различия в коэффициентах захвата примеси (второго солевого компонента раствора) разными гранями. Вызываемые этим упругие напряжения столь значительны, что смешанные кристаллы в большинстве случаев растрескиваются, также они содержат большое количество включений, поскольку строительные единицы разного химического состава затрудняют движение ростовых ступеней, играя роль стопоров.

Однако подходы классической теории роста не могут характеризовать процесс образования смешанного кристалла в полной мере. Специфика кристаллизации в многокомпонентных системах связана, главным образом, с тем обстоятельством, что, согласно правилу фаз Гиббса, при увеличении числа компонентов в системе растет число ее степеней свободы. Проявляется это, в частности, в том, что помимо обычного прямого роста или прямого растворения кристалла, В таких системах возможны сложные разнонаправленные процессы одновременного растворения кристалла и роста другой кристаллической фазы в том случае, если химические составы твердой и жидкой фаз не отвечают условию равновесия, определяемого диаграммой состояния. Эти явления отражают суть так называемой реакции

изоморфного замещения, исследования которой были начаты в первой половине 1980-х годов независимо Ю.Б.Болховитяновым при изучении начальных стадий жидкофазной эпитаксии соединений А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> [252, 253, 254] и А.Э.Гликиным для водно-солевых систем [255]. Детальная модель механизма реакции изоморфного замещения была экспериментально изучена и теоретически описана в наших работах [256, 257, 258].

Контакт жидкой фазы с кристаллом, не равновесным ей по составу, приводит к растворению кристалла [253], в результате чего раствор пересыщенным и на поверхности кристалла начинается становится осаждение новой фазы, являющейся твердым раствором солевых компонентов системы, отличной по составу от исходного кристалла. В этом состоит суть реакции изоморфного замещения: за счет растворения кристаллизации новых слоев составы фаз постепенно кристалла и сдвигаются в сторону равновесия, т.е. реакция будет продолжаться до тех пор, пока составы кристалла и раствора не придут в равновесие друг с другом при данной температуре. Дальнейший рост кристалла возможен лишь при создании пересыщения раствора тем или иным путем (понижением температуры, испарением воды, подпиткой раствора).

Таким образом, можно видеть, что число факторов, затрудняющих выращивание смешанных кристаллов из растворов весьма велико. В частности, недавно было установлено, что проявления реакции изоморфного замещения возможны не только при эпитаксиальных процессах, но и в ходе выращивания монокристаллов смешанного состава [259, 260]. Таким образом, проблемы, возникающие при выращивании смешанных кристаллов из раствора значительно превосходят по своей сложности проблемы выращивания однокомпонентных кристаллов, что объясняет крайне небольшое число успешных работ в этой области.

Тем не менее, в рамках проекта по созданию материалов для оптических фильтров УФ диапазона нам удалось вырастить кристаллы твердых растворов K<sub>2</sub>(Ni, Co)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O оптического качества.

Система  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  характеризуется большой разницей в растворимости компонентов: растворимость  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  более, чем в 2 раза превосходит растворимость  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (рисунке 3.24). Изотермы растворимости имеют вогнутый характер, что свидетельствует об уменьшении растворимости солей при образовании растворов смешанного состава [261].



Рисунок 3.24 Кривая совместной растворимости  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KCSH) и  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KNSH): 1-изотерма при 35 °C, 2- изотерма при 50 °C

Кристаллы выращивали в динамическом и статическом режимах из растворов с соотношениями концентраций солевых компонентов в растворах  $[K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]:[K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  равными 3,7:1, 1:2 и 1:1. В результате были получены 6 кристаллов размерами от  $35 \times 10 \times 7$  мм<sup>3</sup> до  $80 \times 15 \times 12$  мм<sup>3</sup>. Прозрачность всех кристаллов на длине волны  $\lambda = 295$  нм составляла от 70 до 83 % при толщине образца 1 см, что говорит об их достаточно высоком структурном совершенстве.

Габитус смешанных кристаллов  $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (рисунок 3.25) значительно отличается от габитуса кристаллов солей Туттона (рисунок 3.22, б). В их огранке наиболее выражены грани {110} и {001}. Иногда проявляются грани {201} и {011}. Очевидно, что присутствие второго компонента в растворе оказывает наиболее сильное «отравляющее» действие именно на грани {110} и {001}, замедляя их рост, в то время, как воздействие на другие грани гораздо менее заметно.



Рисунок 3.25 Смешанный кристалл  $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O^1$ 

Секторы роста граней визуально отличаются по интенсивности окраски: секторы граней {110} у всех кристаллов темнее, чем секторы граней {001}, что говорит о различном содержании в них атомов кобальта. Таким образом, секториальное строение смешанных кристаллов выражено значительно сильнее, чем кристаллов однокомпонентных солей Туттона.

На рисунке 3.26 представлены рентгеновские топограммы смешанных кристаллов  $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , выращенных в различных режимах и при различных соотношениях компонентов в маточном растворе. Съемки проводили в излучении  $MoK_{\alpha l}$ .

Средний состав образцов, топограммы которых представлены на рисунке 3.26 можно оценить по графику, представленному на рисунке 3.27, который отражает зависимость состава смешанных кристаллов сульфатов калия никеля-кобальта и аммония никеля-кобальта от состава маточных растворов (можно видеть, что обе эти системы характеризуются общей зависимостью) [262]. Кристалл, представленный на рисунке 3.26, а содержит

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Кристалл получен Н.А.Васильевой и М.С.Григорьевой (ИК РАН)

примерно 18 масс. %, а представленный на рисунке 3.26, б – примерно 85 масс. %  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .



Рисунок 3.26 Проекционные рентгеновские топограммы кристаллов  $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O^1$ :

а - маточный раствор  $[K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]:[K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] = 1:2,$  статический режим,

б - маточный раствор  $[K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]:[K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] = 3,7:1,$  динамический режим



Рисунок 3.27 Зависимость состава кристаллов  $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (K(N-C)SH) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Ni, Co)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (A(N-C)SH) от состава растворов [262]<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Топограммы получены Н.А.Васильевой и М.С.Григорьевой (ИК РАН)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Зависимость измерена М.С.Григорьевой и Н.А.Васильевой (ИК РАН)

В целом кристалл демонстрирует весьма неплохое качество, сравнимое с качеством достаточно совершенных однокомпонентных кристаллов, выращиваемых из растворов.

Кристалл, выращенный в динамическом режиме (рисунке 3.26, б) имеет существенно более низкое структурное совершенство. Он сильно неоднороден по составу, причем, вблизи границ секторов отчетливо видны области роста фазы с другим составом, свойственные процессам изоморфного Возможной замещения. причиной может являться нестабильность пограничного слоя раствора вблизи граней кристалла, связанная с нестационарностью потока, которая обычно имеет место в случае принудительного, а особенно реверсивного перемешивания. Из-за различия коэффициентов распределения компонентов составы раствора вблизи поверхности кристалла и в объеме раствора отличаются друг от друга, причем соотношение компонентов вблизи грани зависит от толщины диффузионного слоя. При флуктуациях скорости потока на границе диффузионного слоя будут меняться его толщина и состав раствора вблизи грани, при этом слой, наросший в предыдущий момент времени, может оказаться в контакте с раствором уже другого состава, неравновесного ему. В этом случае будет происходить частичное растворение кристалла с осаждением слоя другого состава в соответствии с описанным механизмом реакции изоморфного замещения. В отсутствие перемешивания состав раствора, как в объеме, так и вблизи грани будет меняться постепенно, также постепенно будет меняться и состав растущего кристалла.

Проведенное исследование демонстрирует несколько важных моментов.

Во-первых, при достаточно высокой концентрации в растворе других солевых компонентов возможно образование неоднородностей состава, связанного с процессами формирования на поверхности кристалла фаз отличного состава. Такие неоднородности могут быть локализованы в пределах нескольких десятков микрон, как в [259, 260], или занимать

достаточно обширные области, сравнимые с размером кристалла, как на 3.26, б. Подобные явления начинают проявляться, рисунке когда термодинамические эффекты взаимодействия фаз различного состава становятся сравнимыми с величиной движущей силы процесса (в случае роста кристалла это разница химических потенциалов твердой и жидкой или паровой фаз). На качественном уровне это может быть оценено, например, по величине задаваемого переохлаждения. В [253] было теоретически предсказано существование метастабильного равновесия, при котором первичного растворения кристалла, контактирующего с «чужой» жидкой фазой, не происходит, а значит подавляются и все последующие стадии реакции изоморфного замещения. Это состояние устанавливается путем задания переохлаждения определенной величины при меньшем переохлаждении начинаются процессы изоморфного замещения, при большем – прямой рост кристалла. В [258] подобное метастабильное состояние было экспериментально изучено для системы бифталат калия – бифталат рубидия. Измеренные величины критического переохлаждения варьировались от 0 (при контакте кристалла и раствора равновесных друг другу составов) до 4,5 °C. Это обстоятельство можно использовать для качественной оценки возможности образования неоднородностей, связанных с изоморфным замещением: если задаваемое переохлаждение выше точки метастабильного равновесия раствора с добавкой при его контакте с чистым кристаллом, то при любых вариациях составов фаз процесс кристаллизации будет проходить по характерным для него механизмам. В противном случае возможно протекание и других процессов.

Во-вторых, важным обстоятельством является одновременное присутствие в одном из исследованных смешанных кристаллов  $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и секториальной, и зонарной неоднородности. При этом как в кристалле  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , так и в кристалле  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  эти типы неоднородностей выявлены не были (см. раздел 3.4.1). Данный

факт подтверждает тезис о возаимосвязи этих видов неоднородностей в кристаллах, растущих по дислокационно-спиральному механизму. Это также говорит о том, что секториальное строение изначально имело место в кристаллах  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – оно лишь было слабо выражено из-за близкой селективности разных граней и проявилось при достаточно высоком содержании второго компонента. Возможно также, что это один из факторов, позволивших вырастить смешанные кристаллы  $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – близкая селективность разных граней обеспечила относительно невысокий уровень упругих напряжений в смешанных кристаллах даже при сопоставимых концентрациях солевых компонентов.

3.4.3 Данные о неоднородностях состава других кристаллов, растущих по послойному механизму

В данном разделе приводятся сведения о характере неоднородностей в других кристаллах, которые демонстрирую общность описанных выше механизмов образования неоднородностей при послойном росте, а также взаимосвязь между неоднородностями различных типов.

На рисунке 3.28 приведена проекционная рентгеновская топограмма кристалла бифталата калия (БФК)<sup>1</sup>. Кристалл относится к ромбической сингонии, пространственная группа *Pca*21, параметры решетки: a = 9,606 Å, b = 13,857 Å, c = 6,466 Å [263]. Обычно кристаллизуется в виде пластин с ориентацией поверхности (010). В габитусе кристалла также присутствуют грани {110}, {111}, {121}, {210}, {120} и {102} (перечислены в порядке уменьшения размера).

Кристалл, топограмма которого приведена на рисунке 3.28, демонстрирует все признаки дислокационно-спирального роста: он содержит как отдельные включения, так и их цепочки, параллельные граням, которые

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Кристалл предоставлен проф. Б. Каром (Университет Нью-Йорка, США)
дают начало пучкам дислокаций. Отчетливо видно секториальное строение кристалла. Хорошо видимые многочисленные полосы зонарной неоднородности во всех секторах роста носят морфологический характер.

Сходные детали имеет и рентгеновская топограмма кристалла БФК, приведенная в [204].



Рисунок 3.28 Проекционная рентгеновская топограмма кристалла бифталата калия. Излучение МоК<sub>α1</sub>, отражение (400). СГ – секториальные границы, ЗН – зонарная неоднородность, Д – дислокации, В - включения

Кристалл КТіОРО<sub>4</sub> (КТР) используется в качестве нелинейнооптического и электрооптического материала. Кристалл относится к ромбической сингонии, пространственная группа Pn2<sub>1</sub>a (a = 12,814 Å, b = 10,616 Å, c = 6,404 Å) [264]. Габитус кристалла представлен простыми формами пинакоида {100}, плоскостных диэдров {210}, {210}, {011}, {011} и ромбической призмы {101} [265] (рисунок 3.29). Кристалл КТР (1172 °C), разлагается при плавлении поэтому его выращивают гидротермальным способом, либо (что чаще) – из раствора в расплаве при 900÷950 °С. Рентгенотопографические исследования температурах описаны в работах [266, 267, 268, 269].



Рисунок 3.29 Габитус кристалла КТР [265]

Нами был исследован кристалл КТР<sup>1</sup>, выращенный из раствора в расплаве, на рисунке 3.30 приведены проекционные рентгеновские топограммы его (100)-среза.



Рисунок 3.30 Проекционные рентгеновские топограммы (001)-среза кристалла КТР, выращенного из раствора в расплаве: излучение  $MoK_{\alpha 1}$ , а – отражение (0 $\overline{4}0$ ), б – отражение (004). ЗК – затравочный кристалл, C0-C9 – включения, Д – дислокации, выходящие из зоны регенерации затравки, ЗН – полосы зонарной неоднородности, СГ – секториальная граница, ГС – линия, обозначающая границу между секторами роста граней (0 $\overline{1}$  1) и (0 $\overline{1}$  1)

Кристалл содержит большое количество включений, которые являются источниками дислокаций. Также наблюдаются мощные дислокационные

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Кристалл предоставлен В.А.Клиповым (Sawyer Technical Materials LLC, США)

пучки, выходящие из зоны регенерации затравки. Все дислокации – прямые, дислокационные пучки имеют характерную веерообразную форму, что говорит о том, что они образовались в условиях послойного роста кристалла, а дислокации, входящие в них, имеют разные векторы Бюргерса. Интересно отметить, что почти все включения образовались в короткий промежуток времени между моментами t1 и t2, вероятно, вследствие нестабильности условий роста.

Граница между секторами роста граней  $(0\overline{1}\overline{1})$  и  $(0\overline{1}1)$ , обозначенная белой линией на рисунке 3.30, б, не проявляется на обеих топограммах. Также в этих секторах не обнаруживается и зонарная неоднородность. Заметим, что эти грани принадлежат к одной простой форме. В то же время интенсивная зонарная неоднородность видна в секторе роста грани (011), которая принадлежит к другой простой форме. Также эта грань имеет ярко выраженную границу с сектором роста грани (101).

Таким образом, несмотря на выращивание при достаточно высокой температуре, кристалл демонстрирует все признаки, характерные для роста дислокационно-спиральному кристаллов ПО механизму ИЗ Также низкотемпературных растворов. проявляется СВЯЗЬ между интенсивностью зонарной и секториальной неоднородностей. Заметим, что секториальные границы и зонарная неоднородность наблюдались В кристаллах КТР и в других секторах роста [266, 268]. Например, на топограммах, приведенных в [268], зонарная неоднородность видна в секторах роста как грани (011), так и грани (011).

Таким образом, в 10 исследованных нами и описанных выше неорганических кристаллах, растущих по послойному механизму, зависимость между секториальной обнаружена прямая И зонарной неоднородностями: зонарная неоднородность проявляется лишь тогда, когда в кристалле отчетливо выражена секториальная неоднородность. Анализируя обнаружить работ, литературу. также удалось ряд посвященных

исследованиям разных кристаллов, в которых качество опубликованных рентгеновских топограмм позволяет делать выводы о наличии или отсутствии зонарной и секториальной неоднородности. Результаты нашего анализа сведены в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 Данные об интенсивности секториальной и зонарной неоднородности в различных кристаллах по результатам рентгенотопографических исследований

	Кристалл	Секториальная	Зонарная	Метод	Источ
		неоднородность	неоднородность	выращивания	-ник
1	$(NH_4)_2SO_4$	не выявляется	не выявляется	из водного	[270]
				раствора	
2	$NH_4HC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	не выявляется	не выявляется	из водного	[271]
	(полугидрат			раствора	
	гидрооксалата				
	аммония)				
3	KCoF <sub>3</sub>	не выявляется	не выявляется	из раствора в	[272]
				расплаве	
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	очень слабая	слабая	из раствора	[273]
	(бензил)			кселена	
5	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	слабая	слабая	из водного	[273]
				раствора	
6	SiO <sub>2</sub> (кварц)	средняя	средняя	гидротермаль	[274]
				ный синтез	
7	KLiSO <sub>4</sub> :CrO <sub>4</sub>	сильная	сильная	из водного	[275]
				раствора	
8	$K(Al_{0.5}Cr_{0.5})(SO_4)_2$	сильная	сильная	из водного	[195]
	·12H <sub>2</sub> O			раствора	
9	Tb <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	сильная	сильная	из раствора в	[276]
				расплаве	
10	RbTiOAsO <sub>4</sub>	сильная	средняя	из раствора в	[277]
	(RTA)			расплаве	
11	NdAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	сильная	сильная	из раствора в	[278]
				расплаве	
12	$KTiOAsO_4 (KTA)$	сильная	сильная	из раствора в	[196]
				расплаве	

Таким образом, результаты рентгенотопографических исследований, выполненных нами и другими авторами на 22 кристаллах, выращенных из низко- и высокотемпературных растворов, подтверждают наличие связи между секториальной и зонарной неоднородностью. Хотя количество рассмотренных примеров не очень велико и не охватывает все известные к сегодняшнему дню кристаллы, растущие по послойному механизму, наличие указанной закономерности практически не вызывает сомнений: нами не было обнаружено ни одного явного исключения из этого правила.

Тем не менее, данная модель нуждается в дальнейшем исследовании и детализации, поскольку данных об ориентации ростовых ступеней на гранях различных кристаллов очень мало. В некоторых случаях, по-видимому, она может не совпадать с ориентацией ребер, и это должно отражаться на интенсивности полос зонарной неоднородности.

Кроме этого есть ряд моментов, которые требуют прояснения.

Во-первых, в большинстве рассмотренных примеров полосы зонарной неоднородности присутствуют не во всех, а лишь в некоторых секторах роста, хотя те секторы, в которых они обнаруживаются, имеют четко выраженные границы со смежными секторами. Скорее всего, это связано с различной (относительно ребер) ориентацией ступеней на разных гранях кристалла, но причины этого могут быть разными, начиная от особенностей атомного строения граней и заканчивая зависимостью формы и ориентации ступеней от условий выращивания.

Во-вторых, во многих, из перечисленных в таблице 3.4 примеров, зонарность имела отчетливо выраженный кинетический характер, либо было невозможно с уверенностью отнести ее к морфологическому типу. В особенности часто это имело место в кристаллах, выращиваемых при высоких температурах либо в сильно легированных и смешанных кристаллах. При этом, однако, связь между зонарностью и секториальностью все равно имела место. При высокой температуре экспоненциальный член в

(3.6) увеличивается, а значит, резко возрастает скорость образования двумерных зародышей. Поэтому при росте из высокотемпературных растворов реализация механизма двумерного зарождения должна происходить при более низких пересыщениях. В этом случае, однако, возникает вопрос ориентации ступеней двумерных зародышей, который, за исключением кристаллов нескольких белков, не исследовался.

В заключение приведем пример образования зонарности кинетического типа при послойном росте кристаллов. Хотя, как упоминалось выше, реализация механизма двумерного зарождения проблематична для неорганических кристаллов, однако, согласно общепринятому мнению кристаллы алмазов растут преимущественно именно путем образования двумерных зародышей, хотя иногда наблюдаются И признаки дислокационно-спирального роста (см., например, [213] и обзор [279]).

Ha рисунке 3.31 приведены проекционные топограммы ДВУХ кристаллов алмаза. Можно видеть, что полосы зонарной неоднородности в кристалле, приведенном на рисунке 3.31, а, непрерывны вдоль всего периметра кристалла и не имеют разрывов на границах секторов, то есть являются полосами кинетического типа. В кристалле, представленном на рисунке 3.31, б, также присутствует кинетическая зонарность, однако, как можно видеть на увеличенной врезке, в области дислокационного пучка наблюдаются многочисленные короткие отрезки полос морфологического типа, что, по-видимому, говорит 0 конкуренции многочисленных вицинальных холмиков.

Таким образом, все основные выводы относительно механизмов образования неоднородностей состава при послойном росте, которые были сделаны по результатам исследования кристаллов KDP и тетрагонального лизоцима подтверждаются данными по другим кристаллам.



Рисунок 3.31 Проекционные рентгеновские топограммы двух кристаллов алмаза (a,  $6^{-1}$ ).  $3H(\kappa)$  – кинетическая зонарность, 3H(m) – морфологическая зонарность, Д - дислокации

3.5 Выводы к главе 3

Методом количественной рентгеновской топографии проведено исследование неоднородностей состава кристаллов KDP, выращенных при различных условиях, в результате которого:

проанализирована сравнительная интенсивность неоднородностей секториального, вицинально-секториального и зонарного типов; показано, что в кристаллах KDP в секторах роста граней дипирамиды эти величины – одного порядка;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Топограммы получены И.Л.Смольским (ИК РАН) и Г.А.Гуркиной (ЦНИГРИ)

 обнаружен новый механизм образования зонарной неоднородности при дислокационно-послойном механизме роста кристаллов, связанный с различной способностью к захвату примесей при изменении наклона вицинального холмика;

 обнаружена зависимость интенсивности полос зонарной неоднородности, возникающей при движении по грани кристалла макроступеней от их высоты;

- сформулированы характерные особенности зонарной неоднородности, связанной с перестройкой морфологии растущей грани – разрывность полос на границах и внутри секторов роста, резкие границы между полосами;

показано, что секториальная неоднородность между секторами роста
 граней одной простой формы определяется вицинальной секториальностью
 этих граней (секториальность второго рода);

- показано влияние вицинальной секториальности смежных граней разных простых форм на величину секториальной неоднородности между секторами роста этих граней (секториальность первого рода).

Анализ полученных зависимостей в связи с механизмом роста кристаллов и морфологией грани позволил сделать предположение об определяющем влиянии секториальной неоднородности первого рода на зонарность кристалла. Данное предположение качественно подтверждено 10 результатами рентгентопографических исследований кристаллов  $(\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH4)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,  $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , смешанных кристаллов  $K_2(Ni, Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , бифталата калия, KTiOPO<sub>4</sub> (KTP),), а также данными литературных источников по 12 кристаллам. Показано, что при отсутствии видимой секториальной неоднородности первого рода в кристалле также не обнаруживается неоднородность, И зонарная если присутствует

секториальная неоднородность первого рода, то зонарность имеет качественно близкую интенсивность.

Методом синхротронной дифракционной топографии проведено тетрагонального исследование кристалла лизоцима, выращенного В контролируемых условиях, рост которого проходил по механизму Показано, двумерного зарождения. что В случае ЭТОМ зонарная неоднородность носит кинетический характер (полосы непрерывны вдоль всей поверхности кристалла).

Основным результатом выполненных исследований является демонстрация новых возможностей, которые обеспечивает количественная рентгеновская топография в характеризации кристаллов и исследовании механизмов образования в них дефектов. Измерение тонких эффектов вариаций состава кристаллов позволило установить взаимную связь различных видов неоднородности и их зависимость от условий роста. Выявленные механизмы впоследствии были подтверждены более простыми методами, что стало возможным, благодаря описанию их отличительных особенностей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований закономерностей формирования рентгеновских дифракционных изображений в случае слабых деформаций развиты новые рентгентопографических к применению методов подходы ДЛЯ количественной характеризации неоднородностей состава кристаллов и анализа механизмов их образования, показана применимость и высокая информативность метода количественной рентгеновской топографии. Общий вывод подтверждается следующими полученными результатами:

1. Экспериментально показана И теоретически обоснована эффективность применения асимметричных съемок в плосковолновой рентгеновской топографии. Обнаружено, счет что 3a вклада В дифракционную картину большего числа компонент тензора упругой дисторсии и релаксационного поля деформаций вблизи поверхности кристалла увеличивается количество наблюдаемых микродефектов при увеличении коэффициента асимметрии отражения, становится возможным определение их физического размера и однозначное определение типа (вакансионный или межузельный). Показано, что в случае слабых деформаций применение асимметричных съемок позволяет корректно определить необходимое количество компонент тензора полной дисторсии.

2. Созданы теоретические и экспериментальные основы количественной рентгеновской топографии - метода измерения слабых неоднородностей состава кристалла по набору рентгеновских топограмм. Показано, что функция одномерного распределения примеси может быть найдена как линейная комбинация компонент тензора полной дисторсии. Установлены погрешность метода и оптимальные условия получения дифракционных изображений: съемки в геометрии Брэгга на краю области

полного отражения (|η|=1) от плоскостей с одинаковым набором индексов {*hkl*}, имеющих одинаковый наклон к поверхности. Высокая точность метода подтверждена экспериментально путем сопоставления результатов измерений распределения примеси Те в кристалле GaSb с данными высокоразрешающей фотолюминесценции.

3. Создан приборный комплекс, обеспечивающий получение корректных плосковолновых изображений при полуширине кривой дифракционного отражения менее 0,5" за счет стабилизации рабочей точки с точностью не хуже 2% от интенсивности в максимуме.

4. Показано, что анализ стационарного и начального переходного режимов захвата примеси кристаллом позволяет определить и скорость роста кристалла, и скорость конвекции в расплаве. Впервые получены решения для начального переходного режима в моделях Бартона-Прима-Слихтера и Острогорского-Мюллера. Путем сопоставления результатов двумерного численного моделирования и одномерных аналитических моделей показано, что наименьшую (до 5%) погрешность обеспечивает модель Бартона-Прима-Слихтера.

GaSb:Te, 5. Ha примере кристалла выращенного условиях В микрогравитации, проведена реконструкция истории и условий роста по количественной рентгеновской топографии данным 0 распределении примеси в образце. Определены скорость роста кристалла, максимальная скорость конвекции, градиент температуры и скорость охлаждения на фронте кристаллизации. Показано, что образование полос зонарной неоднородности возможно из-за малых (несколько десятков микрон) перемещений ростовой ампулы под влиянием слабых внешних воздействий. Сформулированы рекомендации по выращиванию кристаллов из расплава в космических экспериментах.

6. Установлены новые закономерности образования примесных неоднородностей при послойном росте кристаллов. Обнаружен новый механизм образования зонарной неоднородности, связанный с изменением захвата примесей при изменении наклона вицинального холмика. Обнаружена зависимость интенсивности полос, возникающих при движении макроступеней, от их высоты. Сформулированы характерные особенности зонарной неоднородности морфологического типа: разрывность полос на границах и внутри секторов роста, резкие границы между полосами. Показано, что вицинальная секториальность определяет неоднородность между секторами роста граней одной простой формы и влияет на неоднородность между секторами роста граней разных простых форм. Показано, что при росте кристалла по механизму двумерного зарождения зонарная неоднородность носит кинетический характер (полосы непрерывны вдоль всей поверхности кристалла).

7. Показано влияние секториальной неоднородности первого рода на зонарность кристаллов: неоднородность между секторами роста граней *разных* простых форм и зонарная неоднородность в кристалле, как правило, выявляются или не выявляются одновременно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. BraggW.L, James R.W. Bosanquet C.H. The Intensity of Reflexion of X-Rays by Rock Salt. Part I // Phil. Mag. 1921. V. 41. P. 309-337.

 Bonse U. Direct observation of imperfections in crystals. New York: Willey, 1962. 431 p.

3. Penning P., Polder D. Anomalous transmission of X-rays in elastically deformed crystals // Phillips Res. Repts. 1961. V. 16. P. 419-431.

4. Ewald P.P. Zur Begrundung der Kristalloptik. Teil II: Theorie der Reflexion und Brechung // Annalen der Physik. 1916. V. 49. P. 117-143.

5. Ewald P.P. Zur Begründung der Kristalloptik. Teil III: die Kristalloptik der Röntgenstrahlen // Annalen der Physik. 1917. V. 54. P. 519-597.

6. Ewald P.P. Zum Reflexionsgesetz der Röntgenstrahlen // Zeitschrift für Physik. 1920. V. 2. P. 332-342.

7. Ewald P.P. Das "reziprokeGitter" in der Strukturtheorie // Zeitschrift für Kristallographie. 1921. V. 56. P. 129-156.

 Ewald P.P. Über den Brechungsindex f
ür R
öntgenstrahlen und die Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz // Zeitschrift f
ür Physik. 1924.
 V. 30. P. 1-13.

9. Ewald P.P. Die Intensitäten der Röntgen reflexe und der Strukturfaktor. Zeitschrift für Physik. 1925. V. 26. P. 29-32.

10. Ewald P.P. Zur Begründung der Kristalloptik. Teil 4 // Zeitschrift für Kristallographie. 1937. V. A97. P. 1-27.

Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей.
 М.: Издательство Московского университета, 1972. 246 с.

12. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392 с.

13. Tanner B.K. X-ray Diffraction Topography. Oxford, New-York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1976. 174 p.

14. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб: Наука, 2002. 147 с.

15. Authier A. Dynamical Theory of X-ray Diffraction. New York: Oxford University Press, 2001. 661 p.

16. Bonse U. Zur röntgenografischen Bestimmung des Typs einzelner Versetzungen in Einkristallen // Zeitschrift für Physik. 1958. V. 153. P. 278-296.

 Bonse U., Klapper H. Röntgenographische Abbildung des Verzerrungsfeldes einzelner Versetzungen in Germanium-Einkristallen // Z.Natuforsch. 1958. V. 13a.
 P. 348-349.

 Chikawa J., Asaeda Y., Fujimoto I. New X-ray Topographic Technique for Detection of Small Defects in Highly Perfect Crystals // J. Appl. Phys. 1970. V. 41.
 P. 1922-1925.

19. Renninger M. Topographic observation of micro defects (e.g. "swirls") in nearly perfect crystals // J.Appl.Cryst. 1976. V. 9. P. 178-180.

20. Takagi S. Dynamical Theory of Diffraction Applicable to Crystals with any Kind of Small Distortion // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 1311-1312.

Takagi S. A dinamical theory of diffraction for a distorted crystal // J. Phys.
 Soc. Japan. 1969. V. 26. P. 1239-1253.

22. Uragami T. Pendellösung Fringes of X-Rays in Bragg Case // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. P. 147-154.

23. Uragami T. Pendellösung Fringes in Bragg Case in a Crystal of Finite Thickness // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 28. P. 1508-1527.

24. Uragami T. Pendellösung Fringes in a Finite Crystal // J. Phys. Soc. Japan 1971. V. 31. P. 1141-1161.

25. Петрашень П.В. Применение метода Римана к расчету дифракции рентгеновских лучей на кристалле с квадратичным полем смещений // ФТТ 1973. Т. 15. С. 3131-3132.

26. Litzman O., Janacek Z. The exact solution of Takagi's equations for the dynamical X-ray diffraction in an elastically bent crystal // Phys. Stat. Sol (a). 1974. V. 25. P. 663-666.

27. Чуховский Ф.Н. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей на кристалле, изогнутом в плоскости волнового фронта // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 482-488.

28. Katagawa T., Kato N. The exact dynamical wave fields for a crystal with a constant strain gradient on the basis of the Takagi-Taupin equations // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 830-836.

29. Chukhovskii F.N., Gabrielyan K.T., Petrashen P.V. The Dynamical Theory of X-ray Bragg Diffraction from a Crystal with a Uniform Strain Gradient. The Green-Riemann Functions // Acta Cryst. A. 1978. V. 34. P. 610-621.

30. Chukhovskii F.N., Khapachev Yu.P. Exact solution of the Takagi-Taupin equation for dynamical X-ray Bragg diffraction by a crystal whith a transition layer // Phys. Stat. Sol (a). 1985. V. 88. P.69-76.

31. Authier A., Malgrange C., Tournarie M. Etude théorique de la propagation des rayons X dans un cristal parfait ou légèrement déformé // Acta Cryst. A. 1968.
V. 24. P. 126-136.

32. Carvalho C.A.M., Epelboin Y. Simulation of X-ray topographs: a new method to calculate the diffracted field // Acta Cryst. A. 1993. V. 49. P. 460-467.

33. Afanas'ev A.M., Kohn V.G. Dynamical theory of X-ray diffraction in crystals with defects // Acta Cryst. 1971. V. A27. P. 421- 430.

34. Indenbom V.L., Kaganer V.M. The Formation of Plane-wave X-ray Images of Microdefects // Phys. Stat. Sol (a). 1985 V. 87. P. 253-265.

35. Инденбом В.Л., Каганер В.М. Возможности исследования упругих полей микродефектов методами рентгеновской топографии // Доклады АН СССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 608-611.

36. Каганер В.М., Инденбом В.Л. «Плоские волны» в рентгеновской топографии и плосковолновые изображения дефектов // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 29-34.

37. Каганер В.М., Инденбом В.Л. Рентгенотопографические изображения микродефектов при дифракции по Брэггу // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 297-304.

38. Каганер В.М., Крылова Н.Ю., Инденбом В.Л., Шульпина И.Л. Волновые пакеты и изображения микродефектов в двухкристальной рентгеновской топографии // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2343-2351.

39. Plaskett T.S. Evidence of Vacancy Clusters in Dislocation-Free Float-Zone Silicon // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1965. V. 233. P. 809-812.

40. Abe T., Samiro T., Maruyama S. Etch Pits Observed in Dislocation-Free Silicon Crystals // Jap. J. Appl. Phys. 1966. V. 5. № 5. P. 458-459.

41. Веселовская Н.В., Шейхет Э.Г., Неймарк К.Н. и др. Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. Часть 2. Новосибирск: Наука, 1977. 284 с.

42. Bernewitz L.I., Kolbesen B.O., K. R. Mayer and G. E. Schuh. TEM observation of dislocation loops correlated with individual swirl defects in asgrown silicon // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 5. P. 277-278.

43. Föll H., Kolbesen B.O. Formation and nature of swirl defects in silicon // J. Appl. Phys. 1975. V. 8. № 4. P. 319-331.

44. Rozgonyi G.A., S. Mahajan, M.H. Read and D.Brasen. Sources of Oxidation-Induced Stacking Faults in Czochralski Silicon Wafers // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. № 9. P. 531-533.

45. Petroff P.M., de Kock A.I.R. Characterization of Swirl Defects in Floating-Zone Silicon Crystals //J Cryst. Growth. 1975. V. 30. P. 117.

46. Данильчук Л.Н. Ростовые включения второй фазы в кремнии, выращенном по методу Чохральского: Тез. докл // 6-я Международная конференция по росту кристаллов. М.: АН СССР, 1980. Т. 4. С. 294 - 296.

47. Renninger M. Topographic representation of micro defects (e.g. `swirls') in nearly perfect crystals. A restricting supplement to an earlier claim // J. Appl. Cryst. 1981. V. 14. N 1. P. 59.

48. Köhler R., Möhling W., Pasemann M. Microdefects in silicon different from swirls // Phys. Stat. Sol (a). 1979. V. 53. N 2. P. 509-517.

49. Köhler R., Möhling W. Sensitivity of plane wave topography to microdefects. Phys.Stat.Sol (a). 1983. V. 78. N 2. P. 489-496.

50. Крылова Н.О., Ковьев Э.К., Шульпина И.Л. Методика исследования микродефектов в монокристаллах кремния на топографическом спектрометре ДТС -1 // ЖТФ. 1983. Т. 53. № 9. С. 1750-1753.

51. Крылова Н.О., Мелинг В., Шульпина И.Л., Шейхет Э.Г. Выявление и исследование микродефектов в кремнии методами рентгеновской топографии // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 440-446.

52. Chikawa J. X-ray diffraction contrast from impurity precipitates in CdS single crystals // In: Advances in X-ray Analysis. V. 10. New York, Plenum Press. 1966. P. 153-158.

53. Инденбом В.Л., Чуховский Ф.Н. Проблема изображения в рентгеновской оптике // УФН. 1972. Т. 107. № 2. С. 229-265.

54. Волошин А.Э., Смольский И.Л., Рожанский В.Н. Использование асимметричных съемок в плосковолновой рентгеновской топографии для исследования микродефектов в кристаллах кремния // Журнал Технической Физики. 1992. Т. 64. № 1. С. 171-175.

55. Voloshin A.E., Smolsky I.L., Kaganer V.M., Indenbom V.L., Rozhansky V.N. Imaging of microdefects in silicon single crystals by plane wave X-ray topography at asymmetric diffraction // Phys. St. Sol. (a). 1992, V. 130. N 1. P. 61-73.

56. Mindlin R.D., Cheng D.H. Nuclei of strain in the semi-infinite solid // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 926-930.

57. Атомная диффузия в полупроводниках. Под редакцией Д. Шоу. М.: Мир. 1975. 368 с.

58. Kikuta S., Kohra K., Sugita Y. Measurements on Local Variations in Spacing and Orientation of the Lattice Plane of Silicon Single Crystals by X-Ray Double-Crystal Topography // Japan. J. Appl. Phys. 1966. V. 5. N 11. P. 1047-1055.

59. Ishida H., Ninomia N., Kohra K. Determination of the Burgers vector of a dislocation from equal-thickness fringes observed with a plane wave of X-rays // J. Appl. Cryst. 1976. V. 9. N 3. P. 240-241.

60. Nittono O., Shimizu S. An X-ray double-crystal method utilizing nonparallel setting for measuring local lattice mismatches between epitaxial films and substrates // J. Cryst. Growth. 1978. V. 45. P. 476-481.

61. Imai M., Noda H., Shibata M., Yatsurugi Y. X-ray topography of growth striations in Czochralski-grown Si wafers // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 50. N 7. P. 395-397.

62. Buschert R.C., Pace S., Inzaghi D., Merlini A.E. A high-sensitivity doublebeam triple crystal X-ray spectrometer for lattice parameter and topographic measurements // J. Appl. Cryst. 1980. V. 13. P. 207-210.

63. Kawado S., Kojima S., Maekawa I., Ishikawa T. Synchrotron radiation Xray topography of growth striations in magnetic-field-applied Czochralski silicon // Solid State Phenomena. 1991. V. 19&20. P. 429-438.

64. Wierzchowski W., Moore M., Makepeace A.P.W., Yacoot A. X-ray topographic studies and measurements of lattice parameter differences within synthetic diamonds grown by the reconstitution technique // J. Cryst. Growth. 1991. V. 114. P. 209-227.

65. Indenbom V.L., Kroupa F. Surface deformation due to non-homogeneous distribution of solute atoms in crystals // Czesh. J. Phys. 1979. V. B29. N 4. P. 338-347.

66. Hartwig J. Stress analysis of a crystal plate with step-like impurity distribution // Crystal Research and Technology. 1981. V. 16. P. 1297-1304.

67. Hartwig J., Lerche V. Anisotropic deformation of a crystal plate and its analysis with X-ray diffraction method // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 109. P. 79-91.

68. Lerche V., Dornfelder P., Hartwig J. Direct backward calculation from X-ray double crystal topographs // Phys. Stat. Sol. (a). 1991. V. 128. P. 269-283.

69. Bernhardt H., Hartwig J., Lerche V. Optical and X-ray topographical investigations of synthetically grown quartz crystals with induced growth striations // Progress in Crystal Growth and Characterization. 1992. V. 24. N 1. P. 1-51.

70. Kubena J., Holy V. Investigation of the growth striations in silicon by X-ray topography // Czech. J. Phys. 1983. V. B33. No 12. P. 1315-1322.

71. Kubena J., Holy V. The study of growth striations in silicon by means of X-ray reflection-double-crystal topography // Czech. J. Phys. 1984. V. B34. N 9.P. 950-960.

72. Alter U., Hartwig J., Kubena J. Plane-wave topography on crystals with step-like impurity distribution // Czech. J. Phys. 1985. V. B35. N 2. P. 158-167.

73. Jenichen B., Köhler R. Simulated X-ray contrast of striations for plane waves in the Laue case // Phys. Stat. Sol (a). 1981. V. 65. P. 245-252.

74. Jenichen B., Köhler R. Experimental and simulated X-ray contrast of striations for nearly plane waves in the Laue case.// Phys. Stat. Sol (a). 1981. V. 65. P. 535-543. 75. Волошин А.Э., Смольский И.Л., Пузанов Н.И., Эйдензон А.М. Исследование примесных неоднородностей в монокристаллах кремния методом плосковолновой рентгеновской топографии // II Всесоюзная конференция по динамическому рассеянию рентгеновских лучей в кристаллах с динамическими и статическими искажениями. Кацивели. 1990. Тезисы докладов. С. 42.

76. Волошин А.Э., Смольский И.Л. Метод количественной оценки примесных неоднородностей в монокристаллах кремния на основе анализа плосковолновых рентгеновских топограмм // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 12-23.

77. Волошин А.Э., Смольский И.Л. Определение остаточных деформаций в кристаллической пластине на основе решения обратной задачи теории упругости (случай одномерного распределения) // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 781-789.

78. Gronkowski J., Malgrange C. Propagation of X-ray beams in distorted crystals (Bragg case). I. The case of weak deformations // Acta. Cryst. A. 1984.V. 40. P. 507-514.

79. Epelboyn I., Jeanny-Michaud A., Zarka A. Using of the nuclear emulsions in X-ray topography: progress in developing technique // J. Appl. Cryst. 1979. V. 12.P. 201-209.

80. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П.. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука. 1965. 208 с.

81. Науман Р.Й. Космическое материаловедение. М.: Мир, 1989. 478 с.

82. Yue J.T., Voltmer F.W. Influence of gravity-free solidification on solute microsegregation // J. Crystal Growth. 1975. V. 29. P. 329-341.

83. Witt A.F., Gatos H.C., Lichtensteiger M., Lavine M.C., Herman C.J. Crystal Growth and Steady-State Segregation under Zero Gravity: InSb // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122 (2). P. 276-283.

84. Witt A.F., Gatos H.C., Lichtensteiger M., Herman C.J. Crystal Growth and Segregation under Zero Gravity: Ge // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125 (11).
P. 1832-1840.

85. Воронков В.В. Процессы на границе фронта кристаллизации // Кристаллография. 1974. Т.19. С. 922-929.

86. Воронков В.В. Массоперенос на поверхности кристалла вблизи границы с расплавом и его влияние на форму растущего кристалла // Кристаллография. 1978. Т.23. С. 249-256.

87. Harter I., Duffar T., Dussere P. Use of the de-wetting phenomenon for high quality semiconductor growth in space //Proc. 7<sup>th</sup> Eur. Symp. Mater. Fluid Sci. in Microgravity, 1989 / Oxford, UK, ESA SP-295. 1990. P. 69-73.

88. Duffar T., Bal M. Thermal effect of a rough crucible on crystal growth from the melt // J. Crystal Growth. 1995. V. 151. P. 213-219.

89. Duffar T., Dusserre P., Abadie J. Crucible-semiconductor interactions during crystal growth from the melt in space // Adv. Space Res. 1995. V. 167. P. 199-203.

90. Duffar T., Abadie J., Wetting of InSb melts on crucibles in weightlessness // Microgravity Sci. Technol. 1996. V. IX/1. P. 35-39.

91. Regel L.L., Popov D.I., Wilcox W.R. Modeling of detached solidification // Proceedings of the 46th International Astronautical Congress, Oslo, Norway. 1995.
P. 1-5.

92. Popov D.I., Regel L.L., Wilcox W.R. Detached solidification. 1. Steadystate results at zero gravity // J. Mater. Synth. Process. 1997. V. 5. P. 283-297.

93. Popov D.I., Regel L.L., Wilcox W.R. Detached solidification. 2. Stability //J. Mater. Synth. Process. 1997. V. 5. P. 299-312.

Popov D.I., Regel L.L., Wilcox W.R. Detached solidification. 3. Influence of acceleration and heat transfer // J. Mater. Synth. Process. 1997. V. 5 (4). P. 313-335.

95. Wang Y., Regel L.L., Wilcox W.R. Influence of contact angle, growth angle and melt surface tension on detached solidification of InSb // J. Crystal Growth. 2000. V. 209. P. 175-180.

96. Wilcox W.R., Regel L.L. Detached Solidification // Microgravity Sci. Technol. 1995. V. VIII/1. P. 56-61.

97. Duffar T., Dusserre P., Picca F., Lacroix S., Giacometti N. Bridgman growth without crucible contact using the dewetting phenomenon // J. Crystal Growth. 2000. V. 211. P. 434-440.

 Duffar T., Paret-Harter I., Dusserre P. Crucible de-wetting during bridgman growth of semiconductors in microgravity // J. Crystal Growth. 1990. V. 100.
 P. 171-184.

99. Nishinaga T., Ge P., Huo C. et al. Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity // J. Cryst. Growth. 1997. V. 174. P. 96-100.

100. Nakamura T., Nishinaga T., Ge P. et al. Distribution of Te in GaSb grown by Bridgman technique under microgravity // J. Cryst. Growth. 2000. V. 211. P. 441-445.

101. Ge P., Nishinaga T., Huo C. et al. Recrystallization of GaSb under microgravity during China returnable satellite No. 14 mission // Microgravity Q. 1993. V. 3. P. 161-165.

102. Ge P., Nishinaga T., Huo C. Huang W., Nakamura T., He J., Yu Y. Bridgman growth of GaSb crystal: Plan and ground based research // Proc.46th International Astronautical Congress, Oct. 2-6. Oslo, Norway. P. 1-7.

103. Бублик В.Т., Щербачев К.Д. Изучение дефектов в GaSb, легированном теллуром // Кристаллография. 1995. Т. 40. С. 122-127.

104. Земсков В.С., Раухман М.Р., Бармин И.В. и др. Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. 132 с.

105. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 576 с.

106. Aptea P.A., Zeng X. C. Anisotropy of crystal-melt interfacial free energy of silicon by simulation // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 221903-1 - 221903-3.

107. Turnball D.J., Cech R.E. Microscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 804-810.

108. Термодинамические Константы Веществ. База данных. Поиск по брутто-формуле. http://www.chem.msu.su./cgi-bin/tkv.pl.

109. Tegetmeier A., Croll A., Danilewsky A., Benz K.W. GaSb: Surface Tension and Floating-zone Growth // J.Cryst.Growth. 1996. V. 166. P. 651-656.

110. Harter I., Dussere P., Duffar T., Nabot J.P., Eusthatopoulos N. Wetting of III-V melts on crucible materials // J. Cryst. Growth. 1993. V. 131. P. 157-164.

111. Дашевский М.Я., Кукуладзе Г.В., Лазарев В.Б., Миргаловская М.С // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 1561.

112. Cahn J.W., Hanneman R.E. (111) Surface tensions of III–V compounds and their relationship to spontaneous bending of thin crystals // Surf. Sci. 1964. V. 1. N
4. P. 387-398.

113. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов.М.: Металлургия, 1984. 232 с.

114. Болтакс Б.И., Гуторов Ю.А. Некоторые данные о диффузии и влиянии примесей на электрические свойства антимонида галлия // ФТТ. 1959. Т.1. В.
7. С.1015-1021.

115. Müller G. Convection and inhomogeneities in crystal growth from the melt
// Crystals, Properties, and Applications. 1988. V. 12. Berlin: Springer. P. 1-136.
116. C. Raffy, T. Duffar, Internal Report, CEA-Grenoble, France, SES No. 15/95,

1995.

117. Saghira M.Z., Chacha M., Islamb M.R. Transient convection of Te doped GaSb induced by g-jitter // J. Cryst. Growth. 2002. V. 234. N 2. P. 285-295.

 Магомедов Я.Б., Билалов А.Р. Теплопроводность и соотношение Видемана – Франца в расплавах антимонидов индия и галлия // ФТТ. 2000. Т.
 Вып. 5. С. 521-523.

119. Boiton P., Giacometti N., Santailler J.L., Duffar T., Nabot J.P. Experimental determination and numerical modelling of solid-liquid interface shapes for vertical Bridgman grown GaSb crystals // J. Cryst. Growth. 1998. V. 194. N 1. P. 43-52.

120. Воронков В.В. Переохлаждение на грани, возникающей на округлом фронте кристаллизации // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 909-917.

121. Воронков В.В. Структура поверхности кристалла в модели Косселя // Всб. Рост кристаллов. 1974. Т. Х. С. 7-25.

122. Воронков В.В. Движение элементарной ступени посредством образования одномерных зародышей // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 13-19.

123. Barton W., Cabrera N., Frank F. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1951. V. 243. No. 866.P. 299-358.

124. Воронков В.В. Об атомной структуре грани алмазной решётки // Кристаллография. 1966. Т. 11. С. 284.

125. Chernov A.A. Notes on interface growth kinetics 50 years after Burton, Cabrera and Frank // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P.499-518.

126. Chernov A.A., Rashkovich L.N., Vekilov P.G. Steps in solution growth: dynamics of kinks, bunching and turbulence // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P.1-18.

127. Sunder W.A., Barns R.L., Kometani T.Y., Parsey J.M., Laudise Jr. Czochralski growth and characterization of GaSb // J. Cryst. Growth. 1986. V. 78. P. 9-18.

128. Brice J.C. The growth of crystals from the melt. North-Holland, Amsterdam, 1965. 90 p.

129. Pfann W. G. Principles of zone-melting // J. Metals. Trans. AIME. 1952. V.194, N. 4. P. 747-753.

130. Tiller W. A., Jackson K. A., Rutter J. W., Chalmerst B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals // Acta Metallurgica. 1953. V. 1. N2. P. 428-437.

131. Smith V.G., Tiller W. A., Rutter J. W. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification // Canadian Journal of Physics. 1955. V. 33. N12. P. 723-745.

132. Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 11. P. 1987-1991.

133. Burton J. A., Kolb E. D., Slichter W. P., Struthers J. D. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part II. Experimental // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 11. P. 1991-1996.

134. Ostrogorsky A.G., Muller G. A model of effective segregation coefficient, accounting for convection in the solute layer at the growth interface // J. Cryst. Growth. 1992. V. 121. P. 587-598.

135. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Издательство Академии наук СССР. 1952. 538 с.

136. Schlichting H. Boundary Layer Theory. 6th ed. New York: Mc-Graw-Hill, 1968. 815 p.

137. Rosenberger F., Muller G. Interfacial transport in crystal growth, a parametric comparison of convective effects // J. Cryst. Growth. 1983. V. 65. N 1.P. 91-104.

138. Ostrogorsky A.G., Muller G. Model of the effective segregation coefficient applied to low-convection solidification in microgravity // J. Cryst. Growth. 1993.V. 128. P. 207-212.

139. Garandet J.P., Corre S., Kaddeche S., Alboussiere T. The influence of convection on the duration of the initial solute transient in alloy crystal growth // J. Cryst. Growth. 2000. V. 209. P. 970-982.

140. Wilson L.O. On interpreting a quantity in the Burton, Prim and Slichter equation as a diffusion boundary layer thickness // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44. P. 247-250.

141. Garandet J.P., Duffar T., Favier J.J. On the scaling analysis of the solute boundary layer in idealized growth configurations. J. Cryst. Growth. 1990. V.100.P. 437-444.

142. Garandet J.P., Rouzaud A., Duffar T., Camel D. Comparison between order of magnitude and numerical estimates of the solute boundary layer in an idealized horizontal Bridgman configuration // J. Cryst. Growth. 1991. V. 113. P. 587-592.

143. Garandet J.P. On the problem of radial segregation in an idealized horizontal Bridgman configuration: scaling and numerical approaches // J. Cryst. Growth.1991. V. 114. P. 593-602.

144. Garandet J.P. Convection related radial segregation in an idealized horizontal Bridgman configuration; the quasi diffusive regime limit // J. Cryst. Growth. 1992. V. 125. P. 112-120.

145. Garandet J.P., Favier J.J., Camel D. Solutal boundary layer concept and scaling analysis: two keys to segregation phenomena in melt crystal growth // J. Cryst. Growth. 1993. V.130. P. 113-122.

146. Garandet J.P. Microsegregation in crystal growth from the melt: an analytical approach // J. Cryst. Growth. 1993. V. 131. P. 431-438.

147. Garandet J.P., Favier J.J., Camel D., Segregation Phenomena in Crystal Growth from the Melt // In: Handbook of Crystal Growth, North-Holland, Amsterdam, 1994. P. 659-707.

148. Brown R.A., Kim D.H. Modeling of directional solidification: From Scheil to detailed numerical simulation // J. Cryst. Growth. 1991. V. 109. P. 50-65.

149. Полежаев В.И., Бунэ А.В., Верезуб Н.А., Глушко Г.С., Грязнов В.Л., Дубовик К.Г., Никитин С.А., Простомолотов А.И., Федосеев А.И., Черкасов С.Г. Математическое моделирование конвективного тепломассообмена на основе уравнений Навье-Стокса. М.: Наука, 1987. 272 с.

150. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Т. 2. М.: Химия, 1981. С. 385-812.

151. Wilcox W. R. Validity of the stagnant-film approximation for mass transfer in crystal growth and dissolution // Mat. Res. Bull. 1969. V. 4. N 2. P. 265-274.

152. Derby J. J. Modeling and bulk crystal growth processes: What is to be learned? // In: Selected Topics on Crystal Growth: 14th International Summer School on Crystal Growth, Eds. M. Wang, K. Tsukamoto, and D. Wu, AIP Conference Proceedings 1270, Melville, New York, 2010. P. 221-246.

153. Бармин И.В., Земсков В.С., Раухман М.Р. и др. Гидромеханика и тепломассоперенос в космосе. М.: Наука, 1982. 209 с.

154. Земсков В.С., Раухман М.Р., Бармин И.В., Сенченков А.С., Шульпина И.Л., Сорокин Л.М. Особенности кристаллизации легированных монокристаллов антимонида индия в условиях невесомости // Физика и химия обработки материалов. 1983. № 5. С. 56-65.

155. Duffar T., Boiton P., Dussere P., Abadie J. Crucible de-wetting during Bridgman growth in microgravity. II. Smooth crucibles // J. Cryst. Growth. 1997.V. 179. P. 397-409.

156. Карлсроу Г., Егер Д.. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука. 1964.487 с.

157. Абрашкин В.И., Казакова А.Е., Сазонов В.В. Методы измерения и расчета микроускорений на борту низкоорбитальной космической микрогравитационной платформы // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2010. № 2. С. 66-78.

158. Яремчук В.П. Численное моделирование пространственных конвективных процессов в условиях космического полета. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 2004. 163 с.

159. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др // Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука. 1980. 407 с.

160. Рашкович Л.Н., Мкртчян А.А., Чернов А.А. Интерференционнооптическое исследование морфологии и кинетики роста грани (100) ADP из водного раствора // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 2. С. 380-387.

161. Chernov A.A., Rashkovich L.N., Mkrtchan A.A. Solution growth kinetics and mechanism: Prizmatic face of ADP // J. Crystal Growth. 1986. V. 74. № 2. P. 101-112.

162. Чернов А.А., Рашкович Л.Н., Смольский И.Л., Кузнецов Ю.Г., Мкртчан А.А., Малкин А.И. Процессы роста кристаллов из водных растворов (группа КDP) // В сб. Рост кристаллов. Т.15. М.: Наука, 1986. С. 47.

163. Кузнецов Ю.Г., Чернов А.А., Векилов П.Г., Смольский И.Л. Кинетика роста граней (101) кристаллов NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> из водного раствора // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 5. С. 994-1000.

164. Рашкович Л.Н., Шекунов Б.Ю.. Гидродинамические эффекты при росте кристаллов ADP и KDP в растворе. І. Кинетика роста // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 160-164.

165. Рашкович Л.Н., Шекунов Б.Ю., Кузнецов Ю.Г.. Гидродинамические эффекты при росте кристаллов ADP и KDP в растворе. II. Морфологическая устойчивость граней // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 165-169.

166. Rashkovich L.N. KDP-family single crystals. N.Y., Bristol: Adam Hilger. 1991. 200 p.

167. Смольский И.Л., Чернов А.А., Кузнецов Ю.Г., Парвов В.Ф., Рожанский В.Н. Вицинальная секториальность и ее связь с кинетикой роста кристаллов ADP // ДАН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 358-361.

168. Смольский И.Л., Чернов А.А., Кузнецов Ю.Г., Парвов В.Ф., Рожанский В.Н. Вицинальная секториальность в секторах роста граней (101) кристаллов АDP // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 5. С. 971-979.

169. Чернов А.А., Смольский И.Л., Парвов В.Ф., Кузнецов Ю.Г., Рожанский
В.Н. Рентгенотопографическое исследование процесса роста кристаллов ADP
// Кристаллография. 1980. Т. 25. № 4. С. 821-828.

170. Smolsky I.L., Voloshin A.E., Zaitseva N.P. et al. X-ray topographic study of striation formation in layer growth of crystals from solutions // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A. 1999. V. 357. № 1761. P. 2631-2649.

171. Бартон У.К., Кабрера Н., Франк Ф.Ч. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей // В кн. Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит. 1959. С. 11-109.

172. Nishinaga T., Kazuno T., Tanbo T. et al. Behavior of macrosteps and grooves during LPE growth as observed by photoluminescence images // Journal of Crystal Growth. 1983. V. 65. № 1-3. P. 607-610.

173. Pak K., Nishinaga T., Tanbo T. et al. The origin of dark region in LPE GaP associating with macrostep riser // Japanese Journal of Applied Physics. Part 1-Regular Papers, Short Notes & Review Papers. 1985. V. 24. № 3. P. 299-302.

174. Nishinaga T., Tsukamoto K., Komatsu H. et al. Shape of atomic steps and interface supersaturation between LPE macrosteps // J. Crystal Growth. 1986. V. 79. № 1-3. P. 806-810.

175. Ефремова Е.П., Зайцева Н.П., Климова А.Ю и др. Особенности кристаллизации КН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 12. С. 2600-2605.

176. Ефремова Е.П., Кузнецов В.А., Климова А.Ю., Качалов О.В., Смольский И.Л., Наумов В.С., Колыбаева М.И., Сало В.И. Влияние рН на рост и свойства кристаллов KDP // Кристаллография. 1993. Т. 38. №. 5. С. 171-181.

177. Ефремова Е.П., Сухановская А.И., Кузнецов В.А.. Эффективные коэффициенты распределения катионных примесей в кристаллах  $KH_2PO_4$  // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 730-734. 178. Zaitseva N., Carman L.. Rapid growth of KDP-type crystals// Prog. Crystal Growth and Charact. 2001. V. 43. № 1. Р. 1-118.

179. De Vries S.A., Goedtkindt P., Huisman W.J. et al. X-ray diffraction studies of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal surfaces // J. Crystal Growth. 1999. V. 205. № 1-2. P. 202-214.

180. Малахова Л.Ф., Фурманова Н.Г., Виленский А.И., Григорьева М.С., Симонов В.И., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Структурные особенности монокристалла KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:Cr // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 239-246.

181. Локшин Э.П. Выращивание и свойства кристаллов группы КDP. II. Зависимость оптических свойств и электропроводности кристаллов от условий выращивания // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 6. С. 1125-1134.

182. Малахова Л.Ф., Волошин А.Э., Вильсон Ч., Руднева Е.Б., Фурманова Н.Г., Симонов В.И.. Уточнение атомной структуры образцов монокристалла К(H<sub>0.052</sub>D<sub>0.948</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> из разных пирамид роста // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 34-39.

183. Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Смольский И.Л., Смирнова И.Ю., Зайцева Н.П. Влияние морфологии растущей поверхности на совершенство кристаллов KDP // В сб. "Физика кристаллизации. К столетию Г.Г.Леммлейна". 2002. С. 15-38.

184. Рашкович Л.Н. Скоростное выращивание из раствора крупных кристаллов для нелинейной оптики // Вестник АН СССР. 1984. Т. 9. № 1. С. 15-19.

185. Lang A.R. The projection topography: a new method in X-ray diffraction microradiography // Acta Cryst. 1959. Vol. 12. № 1. P. 249-250.

186. Смольский И.Л., Зайцева Н.П. Характерные дефекты и неоднородности в кристаллах группы KDP, выращенных с высокими скоростями // Рост кристаллов. Т. 19. М.: Наука, 1991. С. 225-242.

187. Кабрера Н., Кольман Р.В. Теория роста кристаллов из пара // В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия, 1968. С.9-48.
188. Чернов А.А. Слоисто-спиральный рост кристаллов. // УФН. 1961. Т. 73.
№2. С. 277-331.

189. Cabrera N., Vermilyea D.A. The Growth of Crystals from Solutions // In: Growth and Perfection of Crystals. NY: John Wiley & Sons, Inc. London: Chapman & Hall. 1958. P.393-410.

190. Herring C. The use of classical macroscopic concept in surface-energy problems // In: Structure and Properties of Solid Surfaces. Chicago: The Univ. Chicago Press, 1953. P. 5-72.

191. Chernov A.A., Nishinaga T. Growth shapes and their stability at anisotropic interface kinetics: theoretical aspects for solution growth // In: Morphology of Crystals. Ed. by Sunagawa I.. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company. 1987. P. 207-267.

192. Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г. Автодеформационные дефекты кристаллов. СПб.: Изд-во СПбГУ. 2008. 318 с.

193. Цинобер Л. И., Хаджи В. Е., Гордиенко Л.А., Литвин Л.Т. Условия роста и реальная структура кварца // В сб. Рост кристаллов. Т.12. Москва: Наука. 1977. С. 75-86.

194. Штукенберг А.Г. Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов. Диссертация на соискание ученой степени доктора геологоминералогических наук. Санкт-Петербург. 2009. 414 С.

195. Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Haegele E., Klapper H. On the origin of inhomogeneity of anomalous birefringence in mixed crystals: an example of alums // Physics and Chemistry of Minerals. 2001. V. 28. № 9. P. 665-674.

196. Gallaghera H.G., Qia X., Sherwood J.N., Vrcelj R.M. Crystal growth and characterisation of KTiOAsO<sub>4</sub> // Journal of Crystal Growth. 2001. V. 224. №2. P. 303-308.

197. De Yoreo J.J., Rek Z.U., Zaitseva N.P., Woods B.W. Sources of optical 318

distortion in rapidly grown crystals of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> // Journal of Crystal Growth. 1996. V.166. № 1-4. P. 291-297.

198. Chernov A.A., De Yoreo J.J., Rashkovich L.N. Fluctuations and Gibbs-Tomson law – the simple physics // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2007. V. 9. № 5. P. 1191-1197.

199. Рашкович Л.Н., Филонов А.С., Яминский И.В.. О форме ступеней на грани (010) кристаллов ромбического лизоцима // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 343-348.

200. Van Enckevort W.J.P., Klapper H. Observation of growth steps with full and half unit-cell heights on the (001) faces of  $NISO_4 \cdot 6H_2O$  in relation to the defect structure // J. Crystal Growth. 1987. V. 80. No 1. P. 91-103.

201. Воронцова М.А. Атомно-силовая микроскопия процесса роста кристалла ретгерсита //Дипломная работа по специальности «Физика конденсированного состояния вещества». Москва: МГУ им. М.В.Ломоносова. 2010. 40 с.

202. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. 492 с.

203. De Yoreo J.J., Land T.A., Rashkovich L.N., Onischenko T.A., Lee J.D., Monovskii O.V., Zaitseva N.P. The effect of dislocation cores on growth hillock vicinality and normal growth rates of KDP {1 0 1} surfaces //J. Crystal Growth. 1997. V. 182. № 3-4. P. 442-460.

204. Ester G.R., Price R., Halfpenny P.J. The relationship between crystal growth and defect structure: a study of potassium hydrogen phthalate using X-ray topography and atomic force microscopy // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. A128–A132.

205. Teng H.H., Dove P.M., De Yoreo J.J. Reversed calcite morphologies induced by microscopic growth kinetics: insight into biomineralization // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. V. 63. № 17. P. 2507-2512.

206. Shiraki R., Rock P.A., Casey W.H.. Dissolution kinetics of calcite in 0.1 M NaCl solution at room temperature: an atomic force microscopic (AFM) study // Aquatic Geochimistry. 2000. V. 6. № 1. P. 87-108.

207. Friej S., Reyhani M.M., Parkinsos G.M.. An AFM investigation of the mechanism of secondary nucleation induced by contact // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. № 1 P. S507-S511.

208. Shtukenberg A.G., Popov D.Yu., Punin Yu.O. Growth ordering and anomalous birefringence in ugrandite garnets // Mineralogical Magazine. 2005. V. 69. P. 537-550.

209. Akizuki M. Crystal symmetry and order-disorder structure of brewsterite // American Mineralogist. 1987. V.72. P. 645-648.

210. Akizuki M., Hampar M. S., Zussman J. An explanation of anomalous optical properties of topaz // Mineralogical magazine. I979. V. 43. P. 237-41.

211. Akizuki M. An explanation of optical variation in yugawaralite // Mineralogical Magazine. 1987. V. 51. P. 615-620.

212. Tanaka T., Kimura R., Akizuki M., Kudoh Y. Origin of low-symmetry growth sectors in edingtonite and yugawaralite, and crystal structure of the k $\{011\}$  and v $\{120\}$  sectors of yugawaralite // Mineralogical Magazine. 2002. V. 66. No 3. P. 409–420.

213. Сонин В.М. Морфологические особенности синтетических кристаллов алмаза как следствие разных механизмов роста // Материалы Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия». Санкт-Петербург. 2001. С.377-378.

214. Robert M.C., Capelle B., Lorber B., Giege R.. Influence of impurities on protein crystal perfection //J. Crystal Growth. 2001. V. 232. P. 489-497.

215. Chernov A.A. Protein versus conventional crystals: creation of defects // J. Crystal Growth. 1997. V. 174. № 1-4. P. 354-361.

216. Chernov A.A. Estimates of internal stress and related mosaicity in solution grown crystals: proteins //J. Crystal Growth. 1999. V. 196. № 3. P. 524-534.

217. Kurihara K., Miyashita S., Sazaki G. et al. Interferometric study on the crystal growth of tetragonal lysozyme crystal // J. Crystal Growth. 1999. V. 196.  $N_{2}$  1-4. P. 904-908.

218. Caylor C.L., Dobrianov I., Lemay S.G. et al. Macromolecular impurities and disorder in protein crystals // PROTEINS: Structure, Function, and Genetics. 1999. V. 36. P. 270–281.

219. Yoshizaki I., Nakamura H., Sato T. et al. Systematic analysis of the effect of supersaturation on protein crystal quality // J . Crystal Growth. 2002. V. 237–239. Part 1. P. 295–299.

Izumi K., Sawamura S., Ataka M. X-ray topography of lysozyme crystals //J. Crystal Growth. 1996. V. 168. № 1-4. P. 106-111.

221. Lorber B., Sauter C., J.D. Ng et al. Characterization of protein and virus crystals by quasi-planar wave X-ray topography: a comparison between crystals grown in solution and in agarose gel //J. Crystal Growth. 1999. V. 204. № 3. P. 357-368.

222. Otalora F., Garcia-Ruiz J.M., Gavira J.A., Capelle B.. Topography and high resolution diffraction studies in tetragonal lysozyme // J. Crystal Growth. 1999. V. 196. № 2-4. P. 546-558.

223. Gallaghera D. T., Stoverb C., Charlton D. et al. X-ray topography of microgravity-grown ribonuclease S crystals //J. Crystal Growth. 2003. V. 255. № 3-4. P. 403–413.

224. Mukobayashi Yu., Kitajima N., Yamamoto Yu. et al. Observation of dislocations in hen egg-white lysozyme crystals by synchrotron monochromaticbeam X-ray topography // Phys. Status Solidi A. 2009. V. 206. № 8. P. 1825– 1828.

225. Vekilov P.G., Rosenberg F.. Dependence of lysozyme growth kinetics on step sources and impurities // J. Crystal Growth. 1996. V. 158. № 4. P. 540-551.

226. Vekilov P.G., Rosenberger F., Lin H., Thomas B.R.. Nonlinear dynamics of layer growth and consequences for protein crystal perfection // J. Crystal Growth. 1999. V. 196. № 2-4. P. 261-275.

227. Vekilov P.G., Monaco L.A., Rosenberg F. High resolution interferometric technique for in-situ studies of crystal growth morphologies and kinetics // J. Crystal Growth. 1995. V. 148. № 3. P. 289-296.

228. Nakada T., Sazaki G., Miyashita S., Durbin S.D., Komatsu H.. Direct AFM observations of impurity effects on a lysozyme crystal // J. Crystal Growth. 1999.
V. 196. № 2-4. P. 503-510.

229. Land T.A., De Yoreo J.J. The evolution of growth modes and activity of growth sources on canavalin investigated by in situ atomic force microscopy // J. Crystal Growth. 2000. V. 208. P. 623-637.

230. Malkin A.J., Kuznetsov Yu.G., McPherson A. In situ atomic force microscopy studies of surface morphology, growth kinetics, defect structure and dissolution in macromolecular crystallization // J. Crystal Growth. 1999. V. 196.  $N_{2}$  2-4. P. 471-488.

231. Yau S.-T., Thomas B.R., Vekilov P.G. Real time, in-situ, monitoringof apoferritin crystallization and defect formation with molecular resolution // J. Crystal Growth. 2001. V. 232. № 1-4. P. 188–194.

232. Matsuzuki Y., Kubota T., Liu X.Y., Ataka M., Takano K.J. AFM observation of the surface morphology and impurity effects on orthorhombic hen egg-white lysozyme crystals //J. Crystal Growth. 2002. V. 242. № 1-2. P. 199–208.

233. Chernov A.A., Rashkovich L.N., Yaminski I.V., Gvozdev N.V. Kink kinetics, exchange fluxes, 1D 'nucleation' and adsorption on the (010) face of orthorhombic lysozyme crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 9969–9984.

234. Dold P., Ono E., Tsukamoto K., Sazaki G. Step velocity in tetragonal lysozyme growth as a function of impurity concentration and mass transport conditions // J. Crystal Growth. 2006. V. 293. № 1. P. 102–109.

235. Forsythe E.L., Snell E.H., Malone C.C., M.L. Pusey. Crystallization of chicken egg white lysozyme from assorted sulfate salts // J. Crystal Growth. 1999.
V. 196. № 2-4. P. 332-343.

236. Tsekova D., Dimitrova S., Nanev C.N. Heterogeneous nucleation (and adhesion) of lysozyme crystals // J. Crystal Growth. 1999. V. 196. № 2-4. P. 226-233.

237. Carpinetia M., Piazza R. Metastability and supersaturation limit for lysozyme crystallization // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. № 7. P. 1506 – 1511.

238. Galkin O., Vekilov P.G. Nucleation of protein crystals: critical nuclei, phase behavior, and control pathways // J. Crystal Growth. 2001. V. 232. № 1-4. P. 63–76.

239. Rong L., Yamane T., Niimura N. Measurement and control of the crystal growth rate of tetragonal hen egg-white lysozyme imaged with an atomic force microscope // J. Cryst. Growth. 2000. V. 217. № 1-2. P. 161-169.

240. Воронков В.В. Дислокационный механизм роста при малой плотности изломов // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 1. С. 32-38

241. Кузнецов Ю.Г. Кинетика роста кристаллов ADP и рентгеновская топография дефектов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 1987. 159 с.

242. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э., Соболева Л.В., Васильев А.Б., Мчедлишвили Б.В. Выращивание кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O скоростным методом // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 937-942.

243. Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э., Васильев А.Б., Мчедлишвили Б.В. Выращивание и исследование кристаллов ANSH, KNSH, RbNSH, CsNSH // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ИК РАН, 14-17 декабря 2004 года. Тезисы докладов. 2004. С. 283.

244. Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Малахова Л.Ф., Волошин А.Э., Смирнова Т.Н. Кристалл Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (CNSH): выращивание и некоторые свойства // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 372-375.

245. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Малахова Л.Ф., Фурманова Н.Г., Волошин А.Э., Смирнова Т.Н. Выращивание и некоторые свойства кристалла Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (RNSH) // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 949-954.

246. Дятлова Н.А., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Гребенев В.В., Волошин А.Э. Оценка влияния некоторых условий выращивания кристаллов

K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на их функциональные свойства // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 737.

247. Маноменова В.Л., Степнова М.Н., Гребенев В.В., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Рост монокристаллов CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 3. С. 505-509.

248. Stadnicka K., Glazer A., Koralewski M. Structure, absolute configuration and optical activity of α-nickel sulfate hexahydrate // Acta Crystallogr. 1987.
V. B43. № 4. P. 319-325.

249. Varghese J.N., Maslen E.N. Electron density in non-ideal metal complexes.I. Copper sulphate pentahydrate // Acta Crystallogr. 1985. V. B41. № 3. P. 184-190.

250. Thomas J., Renshaw G. The role of dislocations in the dehydration of nickel sulfate hexahydrate. Part I. Theoretical considerations and stoicheiometry // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2749-2753.

251. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 526 с.

252. Bolkhovityanov Yu. B. The peculiarities of isothermal contact of liquid and solid phase during the LPE of  $A^{3}B^{5}$  compounds // J. Cryst. Growth. 1981. V. 55. P. 591-598.

253. Болховитянов Ю.Б. Контактные явления на стадии установления равновесия между жидкой и твердой фазами применительно применительно к жидкофазной гетероэпитаксии соединений  $A^{III}B^V$  // Материалы электронной техники. 1. Физико-химические основы методов синтеза. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1983. С. 63-82.

254. Болховитянов Ю.Б. Единый механизм релаксации неравновесной границы раздела жидкое – твердое перед жидкофазной гетероэпитаксией соединений III—V // В сб. Рост кристаллов. Т. 18. М.: Наука. 1990. С. 158-172. 255. Гликин А.Э., Синай М.Ю. Экспериментальное изучение генезиса монокристальных псевдоморфоз // ЗВМО. 1983. №. 6. С. 742-748.
256. Волошин А.Э., Гликин А.Э., Ковалев С.И., Руднева Е.Б. Морфологические эффекты при жидкофазной эпитаксии (на примере системы КНРht-RbHPht-H<sub>2</sub>O) // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1112–1123.

257. Glikin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Kryuchkova L.Yu., Voloshin A.E.. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions. I. General concept on the example of the system  $KHC_8H_4O_4$ -RbHC $_8H_4O_4$ -H $_2O$  // J. of Crystal Growth. V. 255. 2003. P. 150-162.

258. Voloshin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Glikin A.E. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions II. Mechanism of interface processes // J. of Crystal Growth. V. 261. 2004. P. 105-117.

259. Гликин А.Э., Крючкова Л.Ю., Плоткина Ю.В., Таратин Н.В.. Микромозаичное распределение компонентов и особенности генезиса смешанных кристаллов в растворах // ДАН. 2010. Т. 433. № 1. С. 85-87.

260. Grigorieva M.S., Vasilyeva N.A., Grebenev V.V., Voloshin A.E. Study of formation processes of mixed crystals in the system  $(Co,Ni)K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  by the example of solid solutions and epitaxial structures // Abstracts of the III International Conference "Crystallogenesis and mineralogy", Novosibirsk, 2013. P. 75-76.

261. Григорьева М.С., Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Хаханов С.Н., Шкловер В.Я. Изучение механизмов образования дефектов в бикристаллических композициях  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O/K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , полученных из водных растворов // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 679-687.

262. Васильева Н.А. Выращивание и исследование смешанного кристалла K<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Дипломная работа по специальности «Химическая технология материалов и изделий электронной техники». Москва: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2012. 65 с.

263. Okaya Y. The crystal structure of potassium acid phthalate, KC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH-COO // Acta Crystallogr. 1965. V. 19. № 6. P. 879 - 882.

325

264. Tordjman I., Masse R., Guifel J.C. Structure cristalline du monophosphate KTiPO<sub>5</sub> // Z. Krist. 1974. V. 129. P. 103-115.

265. Bolt R.J., Bennema P. Potassium titanyl phosphate KTiOPO<sub>4</sub> (KTP): Relation between crystal structure and morphology // J. Crystal Growth. 1990. V. 102. № 1-2. P. 329 -340.

266. Bolt R.J., de Haas H., Sebastian M.T., Klapper H. Characterization of flux-grown KTiOPO<sub>4</sub> (KTP) crystals by X-ray topography // J. Crystal Growth. 1991.
V. 110. № 3. P. 587-594.

267. Sebastian M.T., Klapper H., Bolt R.J. X-ray-diffraction study of KTP (KTiOPO<sub>4</sub>) crystals under a static electric-field //J. of Applied Crystallography. 1992. V. 25. N<sup>o</sup> 2. P. 274-280.

268. Kim J.H., Kang J.K., Chung S.J. Effects of seed orientation on the topseeded solution growth of KTiOPO<sub>4</sub> single crystals // J. Crystal Growth. 1995. V. 147.  $N_{2}$  2. P. 343-349.

269. Scherf C., Hahn T., Heger G., Ivanov N.R., Klapper H.. Imaging of inversion twin boundaries in potassium titanyl phosphate (KTP) by liquid-crystal surface decoration and X-ray diffraction topography // Philosophical Transactions of the Royal Society. A-Mathematical Physical and Engineering Sciences. 1999. V. 357. № 1761. P. 2651-2658.

270. Bhat H. L., Klapper H., Roberts K. J. An X-ray Topographic Study of the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transformation in Nearly Perfect Single Crystals of Ammonium Sulfate // J. Appl. Crystallogr. 1995. V. 28. № 1. P. 168-188.

271. Klapper H., Koppers H. Directions of Dislocation Lines in Crystals of Ammonium Hydrogen Oxalate Hemihydrate Grown from Solution //Acta Crystallogr. 1973. V. A29. № 5. P. 495-503.

272. Safa M., Tanner B. K., Klapper H., Wanklyn B. M. The direction of dislocations in flux-grown crystals // Philosophical Magazine. 1977. V. 35. № 3. P. 811-816.

273. Klapper H. Generation and propagation of dislocations during crystal growth // Materials Chemistry and Physics. 2000. V. 66. № 1. P. 101–109. 274. Хаджи В. Е., Цинобер Л. И., Штеренлихт Л. М. и др. Синтез минералов.В 2-х томах. Том 1. М.: Недра, 1987. 487 с.

275. Klapper H., Jennissen H.-D., Scherf C., Hahn Th. X-Ray topographic and polarisation-optical study of the low-temperature phase transitions and domain structures of KLiSO<sub>4</sub> // Ferroelectrics. 2008. V. 376. № 1. P. 25-45.

276. Clark G.F., Tanner B.K., Wanklyn B.M. X-ray topographic assessment of fluxgrown crystals of rare earth germinates (R<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) //J. Materials Science. 1980.
V. 15. № 5. P. 1328-1330.

277. Hu X.B., Wang J.Y., Cui W.H., Guan Q.C., Song R.B., Wei J.Q., Liu Y.G., Jiang J.H., Tian Y.L. Growth defects in flux grown RbTiOAsO<sub>4</sub> crystals observed with white-beam synchrotron radiation topography //J. Crystal Growth. 1999. V. 205.  $N_{2}$  3. P. 323-327.

278. Jung S.T., Kang J.K., Chung S.J.. Crystal growth and X-ray topography of NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> // J. Crystal Growth. 1995. V. 149. № 1. P.207-214.

279. Титков С.В. Ростовые дефекты в природных кристаллах алмаза и их генетическое значение // Проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии. Под ред. Н.П.Лаверова. М.: ИГЕМ РАН, 2004. С. 386-410.

Список научных работ А.Э. Волошина по теме диссертации

- Волошин А.Э., Смольский И.Л., Рожанский В.Н. Использование асимметричных съемок в плосковолновой рентгеновской топографии для исследования микродефектов в кристаллах кремния. // Журнал Технической Физики. 1992. Т. 64. С. 171-175.
- Voloshin A.E., Smolsky I.L., Kaganer V.M., Indenbom V.L., Rozhansky V.N. Imaging of microdefects in silicon single crystals by plane wave X-ray topography at asymmetric diffraction. // Phys. St. Sol. (a). 1992. V. 130. P. 61-73.
- Волошин А.Э., Смольский И.Л. Метод количественной оценки примесных неоднородностей в монокристаллах кремния на основе анализа плосковолновых рентгеновских топограмм. // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 12-23.
- Волошин А.Э., Смольский И.Л. Определение остаточных деформаций в кристаллической пластине на основе решения обратной задачи теории упругости (случай одномерного распределения). // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 781-789.
- Voloshin A.E., Smolsky I.L. Determination of quasiplastic strains in a crystalline plate based on a solution of the inverse problem of the theory of elasticity (one dimensional case). // Phys. St. Sol. (b). 1995. V. 192. P. 73-86.
- Smolsky I.L., Voloshin A.E., Zaitseva N.P., Rudneva E.B., Klapper H. X-ray topographic study of striation formation in layer growth of crystals from solutions. // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A. 1999. V. 357. P. 2631-2649.
- Ge P., Nishinaga T., Li C., Huo C., Nakamura T., Huang W., Voloshin A.E., Lomov A.A. Growth of GaSb single crystal in space. // Science in China. Series A. 2001. V. 44. № 6. P. 762-769.
- Voloshin A.E., Nishinaga T., Ge P., Huo C. Te Distribution in Space Grown GaSb. // J. of Crystal Growth. 2002. V. 234. P. 12-24.

- Крючкова Л.Ю., Гликин А.Э., Волошин А.Э., Ковалев С.И. Кинетикоморфологические явления роста и изоморфного замещения смешанных кристаллов в растворах [на примере ряда (Co, Ni)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]. // Записки Всероссийского минералогического общества. 2002. Ч. 131. Вып. 3. С. 62-67.
- Voloshin A.E., Lomov A.A., Nishinaga T., Ge P., Huo C. The perfection of space-grown GaSb studied by X-ray topography and high-resolution diffractometry. // J. of Crystal Growth. 2002. V. 236. P. 501-510.
- 11. Voloshin A.E., Nishinaga T., Ge P. The perfection and homogeneity of space grown GaSb:Te crystals. // Crystallography Report. 2002. V. 47. P. 136-148.
- 12.Малахова Л.Ф., Волошин А.Э., Вильсон Ч., Руднева Е.Б., Фурманова Н.Г., Симонов В.И. Уточнение атомной структуры образцов монокристалла К(H<sub>0.052</sub>D<sub>0.948</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> из разных пирамид роста. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 34-39.
- 13.Волошин А.Э., Гликин А.Э., Ковалев С.И., Руднева Е.Б., Крючкова Л.Ю. Морфологические эффекты при жидкофазной эпитаксии (на примере системы KHPht-RbHPht-H<sub>2</sub>O). // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 1134-1145.
- 14.Glikin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Kryuchkova L.Yu., Voloshin A.E. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions. I. General concept on the example of the system KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-RbHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. // J. of Crystal Growth. 2003. V. 255. P. 150-162.
- 15.Voloshin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Glikin A.E. Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions II. Mechanism of interface processes. // J. of Crystal Growth. 2004. V. 261. P. 105-117.
- 16.Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э., Соболева Л.В., Васильев А.Б., Мчедлишвили Б.В. Выращивание кристаллов α-NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O скоростным методом. // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 937-942.

- 17.Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Малахова Л.Ф., Волошин А.Э., Смирнова Т.Н. Кристалл Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (CNSH): выращивание и некоторые свойства. // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 372-375.
- 18.Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Малахова Л.Ф., Фурманова Н.Г., Волошин А.Э., Смирнова Т.Н. Выращивание и некоторые свойства кристалла Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (RNSH). // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 949-954.
- 19.Григорьева М.С., Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Хаханов С.Н., Шкловер В.Я. Изучение механизмов образования дефектов в бикристаллических композициях K<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, полученных из водных растворов. // Кристаллография. 2009. Т. 54. С. 679-687.
- 20. Малахова Л.Ф., Фурманова Н.Г., Виленский А.И., Григорьева М.С., Симонов В.И., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Структурные особенности монокристалла KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:Cr. // Кристаллография. 2009. Т. 54. С. 239-246.
- 21.Волошин А.Э. Особенности формирования дифракционного контраста плосковолновых рентгеновских топограмм слабодеформированных кристаллов в геометрии Брэгга. // Кристаллография. 2011. Т. 56. С. 859-867.
- 22.Волошин А.Э., Ковалев С.И., Лясникова М.С., Мухамеджанов Э.Х., Борисов М.М., Ковальчук М.В. Рентгеновская топография кристалла тетрагонального лизоцима. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 750-755.
- 23.Маноменова В.Л., Степнова М.Н., Гребенев В.В., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Рост монокристаллов CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. // Кристаллография. 2013. Т. 58. С. 505-509.
- 24.Васильева Н.А., Григорьева М.С., Гребенев В.В., Волошин А.Э.
  Выращивание и некоторые свойства смешанных кристаллов К<sub>2</sub>(Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Кристаллография. 2013. Т. 58. С. 630-634.
- 25.Дятлова Н.А., В Маноменова.Л., Руднева Е.Б., Гребенев В.В., Волошин А.Э. Оценка влияния некоторых условий выращивания

кристаллов K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на их функциональные свойства. // Кристаллография. 2013. Т. 58. С. 737-743.

- 26. Волошин А.Э. Исследование начального переходного режима в одномерных моделях распределения примеси при кристаллизации расплава в присутствии конвекции. // Кристаллография. 2013. Т. 58. С. 942–951.
- 27.Волошин А.Э., Смольский И.Л. Проблема рентгенотопографического анализа одномерных неоднородностей в кристаллах. В сб. статей Структурные исследования кристаллов. М.: Наука, Физматлит, 1996. С. 184-206.
- 28.Klapper H., I Smolsky.L., Voloshin A.E., Zaitseva N.P., Haegele E. Rapid growth and characterization of ADP-group crystals. // Proceedings of the International Workshop on Preparation and Characterization of Technologically Important Single Crystals: PCSC 2001. New Delhi, India, 26– 28 Feb 2001. P. 25-35.
- 29.Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Смольский И.Л., Смирнова И.Ю., Зайцева Н.П. Влияние морфологии растущей поверхности на совершенство кристаллов КDP. // В сб. "Физика кристаллизации. К столетию Г.Г.Леммлейна". М.: Физматлит, 2002. С. 14-38.

Тезисы докладов

- Voloshin A.E., Smolsky I.L., Rozhansky V.N. Use of asymmetrical X-ray topographs for investigation of microdefects in the Si crystals (Plane-wave Xray topographs). // XIII Conf. on Appl. Crys., Ciezyn, Poland, Proceedings. 23-27 August. 1988. V. 2. P. 552.
- 2. Волошин А.Э., Смольский И.Л., Рожанский В.Н., Каганер В.М., Инденбом В.Л. Использование асимметричных съемок в методе плосковолновой рентгеновской топографии для изучения микродефектов в монокристаллах кремния. // IV Всесоюзное Совещание по когерентному

взаимодействию излучения с веществом. Юрмала. 1988. Тезисы докладов. С. 81.

- Voloshin A.E., Smolsky I.L., Kaganer V.M., Indenbom V.L., Rozhansky V.N. Images of microdefects in asymmetrical reflections of plane-wave X-ray topography. // Abstracts XII European Crystallographic Meeting, Moscow. 1989. V. 3. P. 110.
- 4. Волошин А.Э., Каганер В.М., Смольский И.Л., Инденбом В.Л., Рожанский В.Н. Плосковолновые рентгенотопографические изображения микродефектов в асимметричных отражениях. // III Всесоюзное Совещание по комплексной программе "Рентген", Черновцы. 18-21 октября. Тезисы докладов. 1989. С. 211.
- 5. Волошин А.Э., Смольский И.Л., Пузанов Н.И., Эйдензон А.М. Исследование примесных неоднородностей в монокристаллах кремния методом плосковолновой рентгеновской топографии. // II Всесоюзная конференция по динамическому рассеянию рентгеновских лучей в кристаллах с динамическими и статическими искажениями. Кацивели. 1990. Тезисы докладов. С. 42.
- Voloshin A.E., Smolsky I.L. Determination of strain fields in single crystals by plane wave X-ray topography analysis. // 1st European symposium "X-ray Topography and High Resolution Diffraction". Marseille, France. Abstracts. 1992. P. 82.
- Voloshin A.E., Smolsky I.L., Sorokin S.S. Quantitative analysis of weak deformation fields in crystals by X-ray plane-wave topography. // International Union of Crystallography. XVII Congress and General Assembly, Seattle, Washington, USA. August 8-17, 1996. Abstracts. P. C-369.
- Smolsky I.L., Voloshin A.E., Rudneva E.B. Mechanisms of striations formation during growth of KDP family crystals. // International Union of Crystallography. XVII Congress and General Assembly. Seattle, Washington, USA. August 8-17. Abstracts. 1996. P. C-508.

- Смольский И.Л., Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Зайцева Н.П. Применение рентгеновской топографии для исследования механизмов формирования дефектов в кристаллах при росте из раствора. // Национальная конференция РСНЭ`97. Москва - Дубна, 25-29 мая. 1997. Тезисы докладов. С. 368.
- 10.Волошин А.Э., Смольский И.Л. Количественный анализ неоднородностей в кристаллах с помощью рентгенотопографических методов. // Национальная конференция РСНЭ`97. Москва - Дубна, 25-29 мая. 1997. Тезисы докладов. С. 373.
- 11. Voloshin A.E., Smolsky I.L. Quantitative characterization of inhomogeneity of crystals by X-ray topography. // The XII International Conference on Crystal Growth. Jerusalem. Israel, July 26-31, 1998. Abstracts. P. 412.
- 12.Smolsky I.L., Zaitseva N.P., Voloshin A.E., Rudneva E.B., Klapper H. Some mechanisms of defects formation during growth of KDP crystals. // The XII International Conference on Crystal Growth. Jerusalem. Israel, July 26-31, 1998. Abstracts. P. 76.
- 13.Voloshin A.E., Nishinaga T., Lomov A.A., Ge P., Huo C. The perfection of space grown GaSb studied by X-ray topography and diffractometry. // J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 1999. V. 16. Supplement: Proceedings of JASMAC-15 V. 16. P. 32-33.
- 14.Волошин А.Э., Смольский И.Л. Количественная характеризация однородности кристаллов методами рентгеновской топографии. // 2-я Национальная конференция РСНЭ-99. Москва, 23-27 мая, 1999. Тезисы докладов. С. 145.
- 15.Ломов А.А., Волошин А.Э., Нишинага Т. Рентгеновская дифрактометрия и топография GaSb, выращенного в условиях микрогравитации. // 2-я Национальная конференция РСНЭ-99. Москва, 23-27 мая, 1999. Тезисы докладов. С. 211.
- 16.Voloshin A.E., Smolsky I.L., Zaitseva N.P., Shtukenberg A.G. Double crystal X-ray topography: d-value mapping of crystal growth defects. // XVIII IUCr

Congress and General Assembly. Glasgow, Scotland, 4-13, April. Abstracts. 1999. P. 220.

- 17. Lomov A., Bushuev V., Voloshin A., Nishinaga T. Unusual sharp asymmetrical X-ray Bragg scattering in near perfect GaSb crystal. // Abstracts 5<sup>th</sup> Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Topography (XTOP-2000), Ustron-Jaszowiec, Poland, 13-15 September , 2000. P. 65.
- 18.Волошин А.Э., Нишинага Т., Ломов А.А., Ге П., Ху Х. Структурное совершенство кристаллов GaSb, выращенных в условиях микрогравитации. // IX Национальная конференция по росту кристаллов/ Москва, ИК РАН, 15-20 октября. 2000. Тезисы докладов. С. 138.
- 19. Смольский И.Л., Волошин А.Э., Н.П.Зайцева, Л.Карман. Механизмы образования дефектов при быстром росте кристаллов из раствора// IX Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, ИК РАН, 15-20 октября. 2000. Тезисы докладов. С. 114.
- 20.Волошин А.Э., Смольский И.Л. Количественная характеризация неоднородностей в кристаллах методами рентгеновской топографии// IX Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, ИК РАН, 15-20 октября. 2000. Тезисы докладов. С. 79.
- 21.Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Смольский И.Л. Закономерности формирования неоднородностей в кристаллах КDP// IX Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, ИК РАН, 15-20 октября. 2000. Тезисы докладов. С. 115.
- 22.Волошин А.Э., Гликин А.Э., Ковалев С.И., Руднева Е.Б., Синай М.Ю. Механизмы образования смешанных кристаллов в системе бифталат калия бифталат рубидия. // IX Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, ИК РАН, 15-20 октября. 2000. Тезисы докладов. С. 361.
- 23.Бескровный А.И., Волошин А.Э., Малахова Л.Ф., Фурманова Н.Г., Фыкин Л.Е. Исследование структуры кристаллов DKDP, принадлежащих

разным пирамидам роста. // РСНЭ-2001. Москва, 21-25 мая, 2001. Тезисы докладов. С. 106.

- 24.Волошин А.Э., Гликин А.Э., Ковалев С.И., Руднева Е.Б., Синай М.Ю. Механизмы образования смешанных кристаллов в системах бифталат калия - бифталат рубидия и дигидрофосфат калия - дигидрофосфат аммония. // Международная конференция "Кристаллогенезис и минералогия". Санкт-Петербург, 17-21 сентября, 2001. Тезисы докладов. С. 424.
- 25.Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Смирнова И.Ю., Зайцева Н.П., Смольский И.Л. Влияние морфологии поверхности на однородность кристаллов КDP. // Международная конференция "Кристаллогенезис и минералогия". Санкт-Петербург, 17-21 сентября, 2001. Тезисы докладов. С. 4.
- 26.Voloshin A.E., Rudneva E.B., Smirnova I.Yu., Zaitseva N.P., Smolsky I.L. Influence of surface morphology on the uniformity of KDP crystals. // ICCG-13, Kyoto, Japan, 30 July - 4 August. Abstracts. 2001. P. 357.
- 27.Voloshin A.E., Nishinaga T. Te distribution in space- grown GaSb measured by X-ray topography. // J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. 2001. V. 18. Proceedings of JASMAC-17. P. 33.
- 28. Voloshin A.E., Glikin A.E., Kovalev S.I., Kryuchkova L.Yu. Study of epitaxial growth of mixed crystals from aqueous solutions. // XIX Congress and General Assembly of the IUCr, Geneva, Switzerland. 6-15 August. Abstracts. 2002. V II. P. C169.
- 29.Kryuchkova L.Yu., Glikin A.E., Voloshin A.E., Kovalev S.I. Kinetic Phenomena and Mechanisms of Mixed Crystal Formation. // 18th General Meeting of the International Mineralogical Association, Edinburgh, Scotland, 1-6 September, 2002. Abstracts. P. 114.
- 30.Волошин А.Э., Гликин А.Э., Ковалев С.И., Крючкова Л.Ю. Морфология границы раздела при жидкофазной гетероэпитаксии. // X Национальная

конференция по росту кристаллов, Москва, ноябрь 2002. Тезисы докладов. С. 16.

- 31.Гликин А.Э., Крючкова Л.Ю., Волошин А.Э., Ковалев С.И. Образование смешанных кристаллов в растворах: замещение, рост, растворение и фазовые равновесия. // Материалы Всероссийской научной конференции "Геология, Геохимия, Геофизика на рубеже XX и XXI веков", Москва, октябрь 2002. Материалы. Т. II. С. 244-246.
- 32.Гликин А.Э., Крючкова Л.Ю., Военсдрегдт К., Волошин А.Э., Ковалев С.И. Образование смешанных кристаллов в растворах. // Х Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, ноябрь 2002.Тезисы докладов. С. 448.
- 33.Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Выращивание кристаллов α-NSH скоростным методом. // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва. ИК РАН, 14-17 декабря 2004 года. Тезисы докладов. С. 269.
- 34.Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э., Васильев А.Б., Мчедлишвили Б.В. Выращивание и исследование кристаллов ANSH, KNSH, RbNSH, CsNSH. // XI Национальная конференция по росту кристаллов, Москва. ИК РАН, 14-17 декабря 2004 года. Тезисы докладов. С. 283.
- 35.Voloshin A.E. Interface Transformation at Interaction of Mutually Non-Equilibrium Phases. // XXIV International Conference on Crystal Growth. Abstracts. ICCG-14, Grenoble, France, 2004. P. 54.
- 36.Manomenova V.L., Rudneva E.B., Voloshin A.E., Malakhova L.F. Growth of Cs<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Rb<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and their Characteristics. // IUCr2005. Italy, Florence, 23-31 August 2005. Book of Abstracts. P. C438.
- 37.Волошин А.Э., Ковалев С.И., Мухамеджанов Э.Х. Рентгеновская топография белка лизоцима. // XII Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, ИК РАН. 23-27 октября 2006 г. Тезисы докладов. С. 112.

- 38.Малахова Л.Ф., Фурманова Н.Г., Григорьева М.С., Симонов В.И., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Структурные особенности разных зон роста монокристаллов КН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. // VI Национальная конференция РСНЭ НАНО-2007, ИК РАН, Москва,12-17 ноября. 2007. Тезисы докладов. С. 133.
- 39.Волошин А.Э., Ковалев С.И., Мухамеджанов Э.Х. Рентгеновская топография белка лизоцима. // Кристаллогенезис и минералогия. II Международная конференция. Санкт-Петербург, 1-5 октября, 2007. С. 166-167.
- 40.Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э., Малахова Л.Ф., Григорьева М.С. Выращивание кристаллов гексагидратов сульфатов цезия и рубидия и их свойства. // Кристаллогенезис и минералогия. II Международная конференция. Санкт-Петербург, 1-5 октября, 2007. С. 109-110.
- 41.Волошин А.Э. Специфика образования дефектов при послойном росте кристаллов. // Кристаллогенезис и минералогия. II Международная конференция. Санкт-Петербург, 1-5 октября, 2007. С. 7-8.
- 42.Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э., Харитонова Е.П., Ломов А.А. Влияние метода выращивания на дефектную структуру кристаллов CNSH. // XIII Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, ИК РАН,17-21 ноября 2008 г. Тезисы докладов. C. 246.
- 43.Родионов И.Д., Волошин А.Э., Ковальчук М.В., Родионов А.И., Степанов С.Н., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Каримов Д.Н. Монофотонные и гиперспектральные технологии задачи и приложения. XIV Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, ИК РАН,6-10 декабря 2010 г. Тезисы докладов. Т.1. С. 9.
- 44.Васильева Н.А., Григорьева М.С., Гребенев В.В., Волошин А.Э., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б. Получение и некоторые свойства смешанных кристаллов K<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. // Конференция стран

СНГ по росту кристаллов (РК СНГ-2012), Харьков, Украина, 1-5 октября 2012, Тезисы докладов. С. 26.

- 45. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Гребенев В.В., Лясникова М.С., Волошин А.Э. Выращивание кристаллов ряда кристаллогидратов кристаллогидратов сульфатов переходных металлов и исследование некоторых их свойств. // Конференция стран СНГ по росту кристаллов (РК СНГ-2012), Харьков, Украина,1-5 октября 2012,Тезисы докладов. С. 23.
- 46.Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Степнова М.Н., Гребенев В.В., Волошин А.Э. Рост монокристаллов CuSO₄·5H₂O и исследование некоторых их свойств. // Конференция стран СНГ по росту кристаллов (РК СНГ-2012), Харьков, Украина,1-5 октября 2012,Тезисы докладов. С. 20.
- 47.Prostomolotov A.I., Verezub N.A., Voloshin A.E. Simplified numerical approach for estimation of effective segregation coefficient at the melt/crystal interface. // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy University of Warsaw, Warsaw (Poland) 11th – 16th August, 2013 Scientific Program and Book of Abstracts. P. 53.
- 48.Voloshin A.E. Prostomolotov A.I., Verezub N.A., Nishinaga T. Revision of one-dimensional analytical models of effective segregation coefficient and their application for recovering the crystal growth conditions of space grown GaSb:Te // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy University of Warsaw, Warsaw (Poland) 11th – 16th August, 2013 Scientific Program and Book of Abstracts. P. 502.
- 49.Manomenova V., Rudneva E., Voloshin A.E., Grebenev V., Sizova N.L., Malakhova L.F. Rubidium-nickel and cesium-nickel sulphates hexahydrates: new crystals for UV band filters. // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy University of Warsaw, Warsaw (Poland) 11th – 16th August, 2013 Scientific Program and Book of Abstracts. P. 106.
- 50. Grigorieva M.S., Vasilyeva N.A., Grebenev V.V., Voloshin A.E. Study of formation processes of mixed crystals in the system (Co,Ni)K<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O by

the example of solid solutions and epitaxial structures. // Abstracts of the III International Conference "Crystallogenesis and mineralogy", Novosibirsk, 2013. P. 75-76.

- 51.Баскакова С.С., Лясникова М.С., Волошин А.Э. Определение наличия высокомолекулярной примеси в растворах лизоцима. // Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики. Сборник материалов и программа Шестого международного научного семинара и Четвертой международной молодежной научной школы-семинара, 19-27 августа 2013 года, Великий Новгород. С. 29-31.
- 52.Дятлова Н.А., Маноменова В.Л., Гребенев В.В., Волошин А.Э. Оценка влияния условий выращивания кристаллов гексагидрата сульфата калиякобальта на их структурное совершенство и функциональные свойства. // Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики. Сборник материалов и программа Шестого международного научного семинара и Четвертой международной молодежной научной школы-семинара, 19-27 августа 2013 года, Великий Новгород. С. 49-50.
- 53.Васильева Н.А., Григорьева М.С., Гребенев В.В., Волошин А. Э. Изучение  $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O.$ структуры смешанных кристаллов // Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики. Сборник материалов и программа Шестого научного международного семинара Четвертой И международной молодежной научной школы-семинара, 19-27 августа 2013 года, Великий Новгород. С. 43-45.

## Патенты

1. Никольский А.А., Лопатин Е.Я., Волошин А.Э., Смольский И.Л., Карбачинский К.А. Пьезоэлектрический привод гониометра многокристального рентгеновского прибора// Авторское свидетельство SU 1610412.07.04.1988.

2. Волошин А.Э., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Родионов И.Д., Родионов А.И. Монокристалл гексагидрата сульфата цезия-никеля, способ его выращивания и применения в качестве фильтра ультрафиолетового излучения// Патент на изобретение RU 2357020 от 01.09.2006 г.