

**Р.І. Сафронов**

НТК «Інститут монокристалів» НАН України, Харків

## **ВИЗНАЧЕННЯ СТЕХІОМЕТРІЇ САПФІРУ ЗА РОЗСІЯННЯМ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ**



*Вивчена можливість вимірювання стехіометрії сапфіру за розсіянням рентгенівських променів. Вимірювання проводилися на рентгенофлуоресцентному спектрометрі в рентгенооптичній схемі з вторинним джерелом випромінювання. Показано існування однозначного зв'язку між величиною  $I_{\text{K}}/I_{\text{L}}$  та стехіометрією сапфіру. Запропонована формула для визначення кількості катіонних вакансій в сапфірі.*

*Ключові слова: неруйнівні методи контролю, розсіяння рентгенівських променів, стехіометрія складу кристалів.*

Розширення сфер застосування таких кристалів, як сапфір, нітрид алюмінію, карбід кремнію та ін. зумовило підвищення вимог до їх якості, що, в свою чергу, стимулювало пошуки створення нових методів контролю якості кристалічних виробів та вихідної сировини для їх отримання. Особливий інтерес представляють неруйнівні методи контролю, що дозволяють оперативно контролювати якість кристалів і виробів з них на всіх стадіях виробництва. Існуючі методи контролю зазвичай вимагають або додаткової підготовки зразків, або є складними і дорогими.

Однією з важливих фізичних характеристик, що впливає на оптичні і механічні властивості кристалів, є стехіометрія їх складу [1].

Метою даної роботи є створення неруйнівного методу контролю стехіометрії сапфіру на основі використання зв'язку когерентного та некогерентного розсіяння рентгенівських променів з елементним складом кристала.

Рентгенівські вимірювання проводилися на рентгенофлуоресцентному спектрометрі з енергодисперсійним лічильником в експеримен-

тальній рентгенооптичній схемі. На відміну від класичної схеми зразок опромінювався не первинним пучком, а флуоресценцією, отриманою від вторинного анода [2]. Це дало можливість прибрати гальмівний спектр, чим підвищити контрастність ліній, а також варіювати товщину інформаційного шару, змінюючи матеріал вторинного анода. Джерелом первинного рентгенівського випромінювання була рентгенівська трубка БС-22 прострільного типу зі срібним анодом.

Спектри поглинання вимірювали на спектрофотометрі КСВУ-2. Зразки можна умовно розділити на дві групи. Перша група – це пластини, вирізані з кристалів, отриманих методом горизонтально спрямованої кристалізації (ГНК) у вакуумі, розмірами  $20 \times 30 \times 1$  мм. Вибір кристалів ГНК обумовлений необхідністю забезпечити початкову катіонну розстехіометрію зразків. Для створення аніонних вакансій зразки відпалювали у вуглецевому середовищі і в середовищі, насиченому парами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . До складу другої групи зразків увійшли два типи сировини фірми ЕМТ – полікристалічний корунд і монокристалічні кулясті гранули діаметром 100 мкм. Елементний аналіз показав іден-

тичність зразків як за якісним, так і за кількісним складом фонових домішок.

Як відомо, ефект Комптона полягає у зміні довжини хвилі, яка супроводжує розсіяння пучка рентгенівських променів і спостерігається при взаємодії жорстких рентгенівських променів зі слабо зв'язаними електронами. У спектрі рентгенівської флуоресценції він проявляється як додаткова лінія, що зміщена відносно характеристичної лінії  $K_\alpha$  анода в бік великих довжин хвиль і перевищує її за півшириною приблизно в два рази. Існує формула, що зв'яже співвідношення  $I_k/I_r$  з елементним складом матеріалу, що розсіює, і геометрією зйомки. Величина  $I_k/I_r$  залежить від кута розсіяння, довжини хвилі випромінювання, що падає, і розподілу електронів за станом. Для попередніх розрахунків використана формула [3]

$$I_k/I_r = \Phi(\lambda, \varphi) \cdot \frac{\sum_i^n Cat_i \cdot Z_i^{0.5}}{\sum_i^n Cat_i \cdot f_i^2},$$

де  $\Phi(\lambda, \varphi)$  – множник, що залежить від геометрії зйомки,  $Cat_i$  – концентрація атомів  $i$ -го сорту в одиниці об'єму,  $Z_i$  – атомний номер елемента  $i$ -го сорту,  $f_i$  – їх атомний фактор.

Розрахунки показали наявність монотонно спадної залежності величини  $I_k/I_r$  при збільшенні концентрації аніонних і зменшенні числа катіонних вакансій. Це дало можливість використовувати ефект когерентного та некогерентного розсіяння рентгенівських променів для вимірювання величини розстехіометрії.

Для побудови калібрувальної кривої зв'язку співвідношення  $I_k/I_r$  з концентрацією вакансій необхідно було визначити числове значення концентрації вакансій у зразках. Оптичне поглинання в сапфірі на довжинах хвиль 206, 225, і 255 нм (рис. 1) відповідає поглинанню на  $F^-$  і  $F^+$ -центрах.  $F^+$ -центр у кристалічній ґратці корунду дає дві поляризовані смуги поглинання. Смуги з максимумами на 225 і 255 нм добре відділяються від смуги  $F^-$ -центру з максимумом на 206 нм.

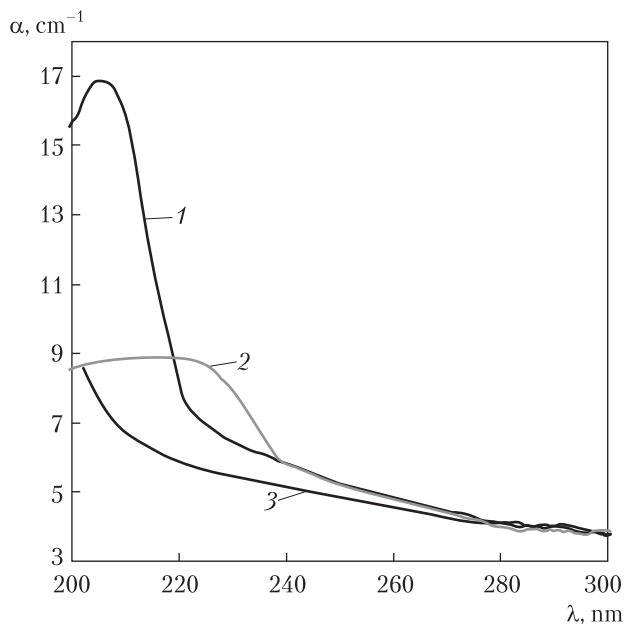


Рис. 1. Спектри поглинання: 1 – відпал у вуглецевому середовищі; 2 – контрольні зразки (без термообробки), 3 – відпал у насичених парах  $Al_2O_3$

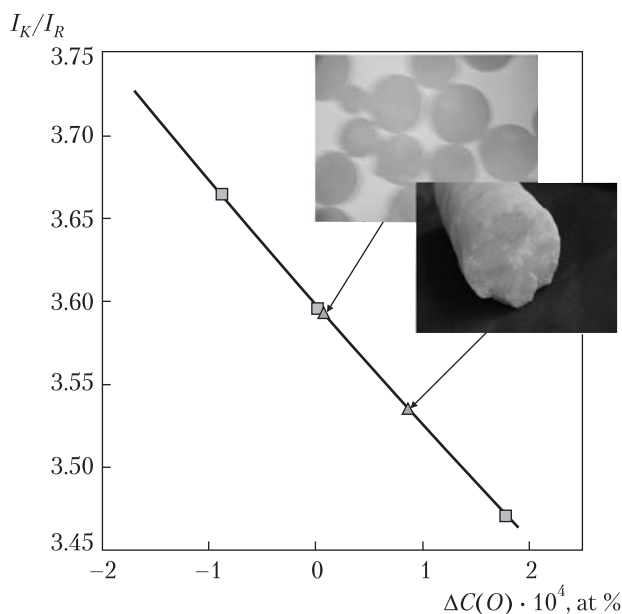


Рис. 2. Залежність величини  $I_k/I_r$  від ступеня розстехіометрії сапфіру

Величину аніонної розстехіометрії визначали як сумарну концентрацію  $F^-$  та  $F^+$ -центрів, використовуючи для розрахунку формулу Сма-

кули та інтенсивність оптичного поглинання на довжинах хвиль 206, 225 та 255 нм [4]:

$$[V_O] = [F] + [F^+] = (1,86 \cdot \alpha_{206} + 0,292 \cdot \alpha_{225} + 0,167 \cdot \alpha_{255}) \cdot 10^{16} = 1,78 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}.$$

Експериментальна залежність  $I_k/I_r$  від концентрації вакансій (рис. 2) не співпадає з розрахунковою. З цього випливає, що при побудові теоретичної кривої необхідно враховувати  $F$ - і  $F^+$ -центри як окремі елементи. На підставі цього припущення в розрахункову формулу були введені додаткові поправочні члени, що лінійно залежать від концентрації вакансій:

$$\frac{I_k}{I_r} = \Phi(\lambda, \varphi) \cdot \frac{\xi(\Delta) + \sum_i^n \text{Cat}_i \cdot Z_i^{0.5}}{\psi(\Delta) + \sum_i^n \text{Cat}_i \cdot f_i^2},$$

де  $\xi(\Delta)$ ;  $\psi(\Delta)$  — поправки, що лінійно залежать від величини розстехіометрії.

При екстраполяції графіка в область катіонних вакансій була визначена їх концентрація і зв'язок з величиною коефіцієнта поглинання на довжині хвилі 220 нм:

$$[V_v] = 10,98 \cdot \alpha_{220} \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Одержана формула добре узгоджується з результатами досліджень [4].

Таким чином, був запропонований спосіб експрес-аналізу стехіометрії кристала з варіюванням глибини інформаційного шару. Показано існування однозначного зв'язку між співвідношенням інтенсивностей когерентного та некогерентного розсіяння рентгенівських променів і стехіометрією сапфіра. Запропоновано формулу для визначення кількості катіонних вакансій в сапфірі з поглинанням на довжині хвилі  $\lambda = 220$  нм. Показана можливість експресного аналізу стехіометрії вихідної сировини при глибині інформативного шару близько 1,05 мм з використанням срібного випромінювання. Доведено, що для зразка без термообробки концентрація катіонних вакансій становить  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

## ЛІТЕРАТУРА

1. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В. Энциклопедия сапфира. — Харьков: Институт монокристаллов, 2004 г.
2. Анисович К.В. Перспективы повышения чувствительности флуоресцентного рентгеновского анализа // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. — 1980. — Вып. № 24. — С. 61–70.
3. Mikhailov I.F., Sobol O.V., Varganov V.V., Fomina L.P. Determination of mass fraction of light elements in crystalline materials by the Compton-to-Rayleigh scattering intensity ratio // Functional Materials. — 2002. — V. 9, № 4. — P. 651–657.
4. Vishnevsky S.D., Krivonosov E.V., Litvinov L.A. Formation and diffusion of anionic vacancies in leucosapphire // Functional Materials. — 2003. — V. 10, № 2. — P. 238–242.

Р.И. Сафронов

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ САПФИРА ЗА РАССЕЯНИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Исследована возможность измерения стехиометрии сапфира по рассеянию рентгеновских лучей. Измерения проводились на рентгенофлуоресцентном спектрометре в рентгенооптической схеме с вторичным источником излучения. Показано существование однозначной связи между величиной  $I_k/I_r$  и стехиометрией сапфира. Предложена формула для определения количества катіонных вакансий в сапфире.

*Ключевые слова:* неразрушающие методы контроля, рассеяние рентгеновских лучей, стехиометрия состава кристаллов.

R.I. Safronov

### DETERMINATION OF SAPPHIRE STOICHIOMETRY BY X-RAY SCATTERING

The possibility of sapphire stoichiometry determination by X-ray dispersion measurements was studied. The measurements were carried out using the X-ray fluorescent spectrometer adjusted in X-ray optical scheme with the secondary radiation source. The parameters measured were X-ray dispersion integral intensities of coherent ( $I_k$ ) and incoherent ( $I_r$ ) peaks. The concentrations of the  $F$ - and  $F^+$  centers were measured by the optical absorption at 206, 225 and 255 nm wavelengths. The existence of a certain relation between  $I_k/I_r$  value and sapphire stoichiometry was revealed. The formula for cation vacancies quantity determination in the sapphire is proposed.

*Key words:* non-destructive testing methods, X-ray fluorescent spectrometer, X-ray scattering, stoichiometry of crystal composition.

Надійшла до редакції 10.02.11