ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЇ ДЛЯ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ ОБРОБЛЕНОЇ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕТРАБОРАТУ ЛІТІЮ

Проц Л. А.

Представлено можливості застосування рентгенодифрактометричних методів для оцінювання якості оброблюваних поверхонь монокристалів тетраборату літію на площинах, що відповідають кристалографічним площинам (001) протягом виконання всіх технологічних етапів механічної обробки. Приведено аналіз поведінки залежностей ширин на половині висоти рефлексів двох порядків від *Cu* K_β – випромінювання при рентгенодифрактометричному скануванні *Θ/2Θ* методом та методом гойдання від дефектів приповерхневого шару. Показано, що метод гойдання більш інформативний, оскільки він є більш чутливим до загального стану порушень приповерхневого шару монокристалу на всіх стадіях його механічної обробки. Це стало можливим, завдяки розробленому способу контролю якості монокристалів.

Представлена возможность использования рентгенодифрактометрических методов оценивания качества обрабатываемых поверхностей монокристаллов тетрабората лития на плоскостях, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям (001) при проведении всех технологических этапов механической обработки. Показано анализ зависимостей ширин на половине высот рефлексов двух порядков при *Cu* K_β – излучении рентгенодифрактометрическим сканированием *Θ/2Θ* методом и методом качания от дефектов приповерхностного слоя. Показано, что метод качания более информативный, поскольку наиболее чувствителен к общим нарушениям приповерхностного слоя монокристаллов на всех стадиях механической обработки. Это стало возможным благодаря разработанному способу контролю качества монокристаллов.

Possibilities for the application of X-ray diffraction techniques for the evaluation of treated surface quality for lithium tetraborate single crystal planes corresponding to (001) crystallographic planes at all technological stages of mechanical treatment are presented. Behaviour of dependences of diffraction peak halfwidths for two orders from *Cu* K_β – radiation at X-ray diffraction scanning by *Θ/2Θ* technique and rocking technique on the near-surface layer defects is analyzed. The rocking technique is shown to provide more information since it is more sensitive to the general state of damage of the single crystal near-surface layer at all stages of mechanical treatment. This is made possible due to the elaborated method of the single crystal quality check.

Проц Л. А.

канд. техн. наук, наук. співр. ВМФЕ ІЕФ НАН України

laprots@mail.ru

ВМФЕ – відділ матеріалів функціональної електроніки.

ІЕФ НАН України – Інститут електронної фізики Національної академії наук України, м. Ужгород.

УДК 621.923: 621.921.34

Проц Л. А.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЇ ДЛЯ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ ОБРОБЛЕНОЇ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕТРАБОРАТУ ЛІТІЮ

Розвиток і застосування у практиці наукових досліджень вказує на суттєве зростання ролі неметалевих матеріалів для сучасної функціональної електроніки, що зумовлює неперервне розширення робіт по пошуку нових матеріалів із заданими властивостями та методів їх одержання і створення на їх основі робочих елементів. Науково-практичні розробки з реалізації різних технологічних режимів та обладнання особливо актуальні для напівпровідникового матеріалознавства, де незначні відмінності у технології одержання призводять до суттєвих відмінностей у властивостях. Все це змушує технологів розробляти штучні матеріали з бажаними фізико-хімічними властивостями та створювати на їх основі різноманітні оптичні вироби з специфічними та унікальними технологічними якостями.

Останнім часом, особливо актуальними є матеріали розроблені та виготовлені таким чином, щоб при опроміненні мали би такі ж характеристики, що і аналогічні характеристики м'яких тканин, тобто – тканиноеквівалентний матеріал. Серед невеликої кількості матеріалів з подібними властивостями, синтезованих та досліджених останнім часом, відомими є сполуки тетраборату літію (Li_2BO_4). Монокристали тетраборату літію – новий матеріал з великою п'єзоелектричною константою та перспективою застосування у пристроях з поверхневими акустичними хвилями, генераторах лазерного випромінювання, термостабільних пристроях, тензодатчиках, у вигляді легованої пресованої кераміки для термолюмінесцентної дозиметрії нейтронного та γ – випромінювання [1]. Такий широкий спектр можливості застосування неможливий без виготовлення з нього робочих елементів, що викликає в свою чергу проведення технологічного циклу механічної обробки [2].

Проблемам дослідження якості поверхонь при розробці технологій виробництва оптичних елементів з неметалевих напівпровідникових матеріалів на базі монокристалів германію та кремнію дослідниками приділяється увага протягом вже не одного десятиліття, а питання виготовлення з них робочих елементів зі заданими якостями поверхонь, застосовуючи технологічні цикли процесів механічної обробки, описані у монографіях, підручниках та наукових працях [3–5]. Щодо аналогічних проблем стосовно використання оптичних елементів з тканиноеквівалентних монокристалів, то ці питання у своїй більшості залишаються нез'ясованими.

Загально відомо, що механічна обробка призводить до деформації приповерхневого шару монокристалів яка проявляється в утворенні рельєфного та тріщинуватого шарів. При обробці монокристалів, особливо на початковій стадії (при розрізанні та шліфуванні крупним абразивним матеріалом), під тріщинуватим шаром виникають напруження, які сприяють появі додаткових мікро- та макротріщин. Процес подальшої механічної обробки, а саме тонке шліфування та полірування дозволяє зменшити глибину порушеного приповерхневого шару, чим зменшується шорсткість поверхонь робочих зразків монокристалів [6–8]. Відомо також, що стан поверхневого шару та характер приповерхневих порушень, які утворюються в монокристалах при механічній обробці, впливають на інтенсивність рентгенівської дифракції та форму отриманих основних рентгенівських рефлексів [9–13].

Метою нашої роботи було вивчення впливу загального стану приповерхневого шару поверхонь монокристалів тетраборату літію при різних технологічних етапах механічної обробки на рентгенодифрактометричні рефлекси при застосуванні ряду методів рентгенівської дифракції.

При проведені досліджень, для досягнення поставленої мети, було виконано послідовно цикл технологічних етапів процесу механічної обробки з підготовки поверхонь монокристалів тетраборату літію. Внаслідок того, що кристалічна структура монокристалів Li_2BO_4 належить до тетрагональної сингонії [1] та внаслідок високої термостабільності зрізів були обрані виміри, що проводились на площині Y, тобто на поверхнях які відповідають кристалографічній площині (001).

Кожна досліджувана поверхня піддавалась послідовним технологічним етапам механічної обробки. На першому етапі поверхня шліфувалась абразивним електрокорундовим мікропорошком М 63, на другому – М 40, на 3-ому етапі, поверхня аналогічно оброблялась М 20. Четвертий етап підготовки поверхонь монокристалів тетраборату літію проводився алмазним мікропорошком АСМ 5/3, а на 5-ому відбувалось хіміко-механічне полірування алмазною пастою АСМ 2/1 на м'якій основі, з використанням розчину дистильованої води при температурі близько 40°С. Після кожного технологічного етапу механічної обробки поверхонь монокристалів Li_2BO_4 було проведено цикл рентгенодифрактометричних досліджень залежності форми відповідних рефлексів (характеристичних кривих дифракційного відбивання) від стану приповерхневих порушень.

Дослідження рентгенодифрактометричних рефлексів проводились з використанням установки ДРОН-2, в якій була встановлена рентгенівська трубка з мідним антикатодом [11, 16]. Оскільки для монокристалів тетраборату літію рефлекси (криві дифракційного відбивання) від K_α та K_β – випромінювання чітко розділялись, то всі виміри проводили, використовуючи рефлекси від $Cu\ K_\beta$ – випромінювання при вхідній і вихідній щілинах у 0,1 мм, для яких практично відсутня мультиплетна структура. Результати досліджень були отримані при використанні двох рентгенодифрактометричних методів – це сканування $\Theta/2\Theta$ методом (Θ – *кути Брегга)* та за допомогою методу гойдання [9–13, 15]. Після кожного етапу механічної обробки обома вище згаданими методами були одержані форми характеристичних рефлексів для двох порядків дифракційного відбивання в околі точних кутів Брегга, які відповідають вказаній вище площині. При цьому спостерігались рефлекси для площини (001) які характеризуються кристалографічними індексами в четвертому (004) – перший та восьмому (008) – другий порядках.

Встановлено, що в залежності від етапів механічної обробки, інтенсивності рефлексів відрізнялися в декілька разів, що не давало змоги забезпечити лінійність реєстрації. Після кожного чергового технологічного етапу механічної обробки умови експерименту могли змінитися, у зв’язку з перестановкою зразка, але вони суттєво не впливали на результат вимірювання ширини рентгенодифрактометричних рефлексів.

Одержані експериментальні форми рефлексів апроксимувалися функцією Гауса, в результаті чого були отримані ширини на половині висоти. На рис. 1 зображено залежності одержаних ширин на половині висоти рефлексів двох порядків від $Cu\ K_\beta$ – випромінювання від етапів механічної обробки для поверхонь, які відповідають кристалографічній площині (001) при рентгенодифрактометричному скануванні Θ/2Θ методом.

З одержаних результатів (див.рис.1) видно, що ширини рефлексів другого порядку відбивання більш інтенсивні за ширини рефлексів першого порядку. Аналіз отриманих співвідношень ширин різного порядку свідчить про те, що вони не є косинусоідальними, тобто такими, що характерні при наявності значної кількості дрібнодисперсних структурних включень. А також не є тангенціальними, тобто такими, які спостерігаються при наявності неоднорідного розподілу міжплощинних віддалей. В зв’язку з цим можна стверджувати, що механічна обробка поверхонь монокристалів тетраборату літію, в основному, призводить до утворення значних порушень структури кристалічної гратки. Оскільки на останньому етапі механічної обробки поверхонь монокристалу тетраборату літію ширини рентгенодифрактометричних рефлексів помітно звужуються і не суттєво збільшуються їхні інтенсивності, можна судити про значне зменшення порушень структури кристалічної гратки.

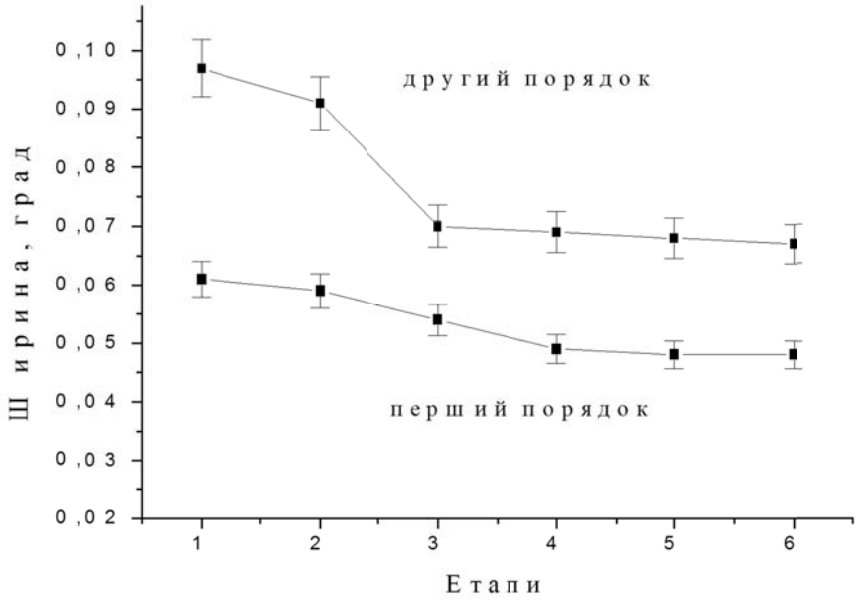

Рис. 1. Вплив дефектів порушеного приповерхневого шару при різних етапах механічної обробки на ширину на половині висоти рефлексів двох порядків від *Cu* K_β – випромінювання при рентгенодифрактометричному скануванні *Θ/2Θ* методом монокристалу тетраборату літію:

а – перший порядок – для площин (004); б – другий порядок – для площин (008)

На рис.2 наведено отримані залежності ширини на половині висоти рефлексів двох порядків від *Cu* K_β – випромінювання при рентгенодифрактометричному скануванні методом гойдання від етапів механічної обробки для поверхонь, що відповідають кристалографічній площині (001).

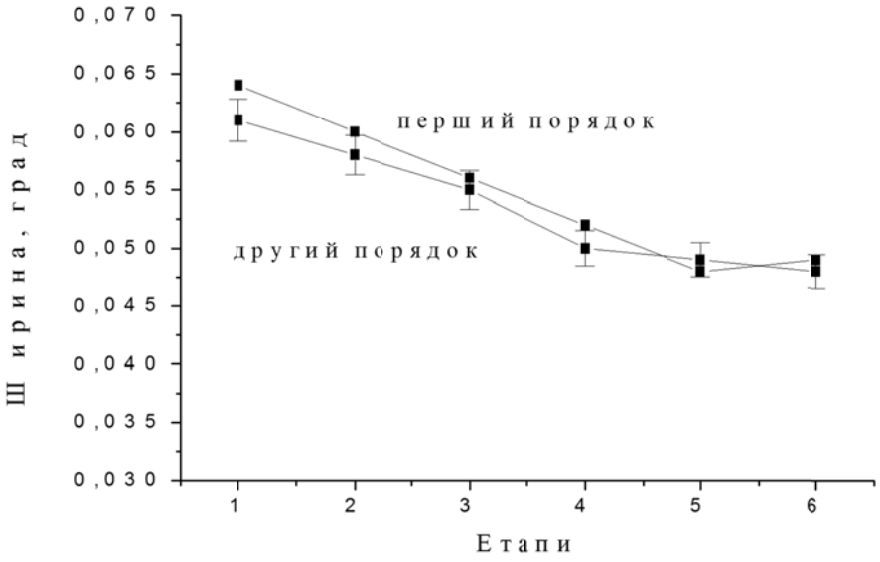

Рис. 2. Вплив дефектів порушеного приповерхневого шару при різних етапах механічної обробки на ширину на половині висоти рефлексів двох порядків від *Cu* K_β – випромінювання при рентгенодифрактометричному скануванні ТБЛ методом гойдання:

а – перший порядок – для площин (004); б – другий порядок – для площин (008)

З одержаних експериментальних результатів виходить, що ширина піків кривих гойдання для рефлексів різних порядків в межах похибки експерименту практично співпадає для всіх етапів механічної обробки. В той же час, спостерігається звуження рефлексів при зменшенні шорсткості.

Отже, розмиття піків кривих гойдання зумовлено трьома причинами: взаємною розорієнтацією у певному кутовому інтервалі α, розміром L області когерентного розсіювання по нормалі до дифракційного вектора та постійним радіусом кривизни R поверхні кристала. При цьому має місце співвідношення:

$$\beta^2 = \beta_\alpha^2 + \lambda^2 / 2L^2 \sin^2\theta + \delta^2 / R^2 \sin^2\theta, \quad (1)$$

де β – сумарна фізична ширина кривої гойдання; β_α – ширина, зумовлена взаємною розорієнтацією; λ – довжина хвилі; δ – ширина первинного пучка; R – радіус кривизни.

Таким чином, можна стверджувати про наявність у нашому випадку певної залежності ширини рефлексів від синуса кута Θ і, відповідно, про суттєві порушення вздовж нормалі до поверхні монокристалу (при цьому вважаємо, що згин кристалу та його поверхні відсутні), що свідчить про значні порушення приповерхневого шару поверхні при механічній обробці на перших етапах механічної обробки. При механічній обробці дрібнозернистими абразивними матеріалами спостерігається зближення ширин рефлексів різного порядку відбивання до практичного їх співпадіння, із чого випливає, що порушення вздовж нормалі до поверхні практично зникають. Звуження рефлексів в цілому вказує на зменшення кутової розорієнтації, яка може бути зумовлена величиною шорсткості поверхні [14].

Слід вказати, що для випадків використання методу $\Theta/2\Theta$ сканування в залежності ширини рефлексів від шорсткості поверхні спостерігалося їх звуження у 1,4–1,5 разів. Що в цілому це не призводить до суттєвої відмінності якості поверхонь при однакових режимах обробки за даними рентгенодифрактометричних досліджень.

Однак, аналіз поведінки залежностей ширин на половині висоти рефлексів двох порядків від *Cu* K_β – випромінювання при рентгенодифрактометричному скануванні монокристалів ТБЛ методом гойдання від дефектів приповерхневого шару одержаних на різних етапах механічної обробки вказує на тенденцію звуження ширин піків до певного значення. При цьому, особливо на останньому етапі механічної обробки, це значення знаходиться в межах 0,044°– 0,047° і визначається апаратним розмиттям, що свідчить про мінімальні порушення приповерхневого шару.

Таким чином, метод гойдання більш чутливий до загального стану поверхні, ніж метод сканування за кутами $\Theta/2\Theta$.

Аналізуючи поведінку залежностей, приведених на рис. 1–2, в загальному плані можна спостерігати тенденцію звуження ширини рефлексів до певного значення, однакового для всіх поверхонь в межах точності експериментів, яке визначалося як середнє від трьох вимірів і в, тому числі, при апроксимації функцією Гауса (Γ). Була проведена оцінка значення Γ з використанням еталонного зразка кристалу кварцу, орієнтованого по площині (101). Ширина Γ кривих гойдання у випадку гаусового наближення визначається як

$$\Gamma^2 = b^2 \pm \beta^2, \quad (2)$$

де b – апаратне розширення.

Для еталонних зразків була отримана однакова ширина піків для обох методик, яка дорівнює 0,046˚ ± 0,002˚. Це значення практично співпадає із значеннями ширин рефлексів, отриманих нами після кінцевої обробки поверхонь монокристалів тетраборату літію і, відповідно, ширина кривих гойдання практично визначається апаратним розмиттям. А це свідчить про мінімальну шорсткість та високу чистоту поверхні, отриманої в результаті такої обробки [2, 14, 16].

ВИСНОВКИ

При виконанні рентгенодифрактометричних досліджень на поверхнях монокристалів тетраборату літію, що відповідають кристалографічним площинам (001) і підлягають технологічним етапам механічної обробки встановлено, що метод гойдання більш інформативний, оскільки він є більш чутливим до загального стану приповерхневого шару монокристалу на всіх стадіях його механічної обробки. Встановлено також, що при мінімальних порушеннях приповерхневого шару звуження ширин піків дорівнює 0,044–0,047° і визначається апаратним розмиттям, що виключає похибки на механічну обробку при рентгенодифрактометричних дослідженнях. Виявлено, що використаними в роботі методами можна проводити дослідження високоякісних поверхонь безконтактним методом та ефективно використовувати його для оцінки якості приповерхневого шару різних монокристалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Головей В. М. Кристалічний і склоподібний $Li_2B_4O_7$: вплив фізико-хімічних умов одержання на властивості впорядкованих та дефектних структур на його основі: автореф. дис. докт. хім. наук / В. М. Головей . – Київ, 2009. – 31 с.*
2. *Проц Л. А. Особливості механічної обробки акустооптичних монокристалів парателуриту та тетраборату літію: автореф. дис. канд. техн. наук / Л. А. Проц. – Київ, 2006. – 23 с.*
3. *Обработка полупроводниковых материалов / В. И. Карбань [и др.]; под.ред. Н. В. Новикова и В. Бертольди. – К. : Наукова думка, 1982. – 256 с.*
4. *Рогов В. В. Финишная алмазно-абразивная обработка неметаллических деталей / В. В. Рогов. – К. : Наук. Думка, 1985.– 264 с.*
5. *Поперенко Л. В. Технологія обробки оптичних поверхонь / Л. В. Поперенко, Ю. Д. Філатов. – К. : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2004. – 166 с.*
6. *Протопопов В. В. Сравнительные измерения шероховатости подложек рентгеновских дзеркал методами рентгеновской рефлектометри и сканирующей зондовой микроскопии / В. В. Протопопов, К. А. Валиев, Р. М. Имамов // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 4. – С. 747–754.*
7. *Татаринов А. П. Субмикрорельеф поверхности пьэзокерамики после шлифования и полирования / А. П. Татаринов, И. И. Романец // Сб. статей Межд. Наук-технич конф. «Процессы абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы». – Волжский: Волжский инж.-строит. институт филиал ВолгГАСА. – 2002. – С. 185–188.*
8. *Гусев В. В. Особенности формирования микрорельефа поверхности деталей из керамики при алмазном шлифовании / В. В. Гусев, А. Д. Молчанов, K. A. Cellary, Jozwiak // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер. «Машинобудування і машинознавство». – 2005. – Вип.92 – С. 26–36.*
9. *Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальними кристаллами в области аномальной дисперсии / Л. И. Даценко [и др.] – К.: Академпериодика, 2002. –352 с.*
10. *Comparision of surface roughness of polished silicon wafers measured by light scattering topograpgy, soft-x-ray scattering and atomic-force microscopy / C. Teichert et all // Appl.Phys.Lett. – 1995. – Vol. 66, № 18. – P. 2346–2348.*
11. *Рентгенографическое измерение остаточных напряжений в Al_2O_3-керамике после механической обработки / Yoshide Hiroyuki et all. // РЖ Химия. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. – 1990. – Вып. 14, № 10. – С. 444–449.*
12. *Каневский И. Н. Неразрушающиэ методы контроля / И. Н. Каневский, Е. Н. Сальникова. – Владивосток : Изд-во ДВГТУ, 2007. – 243 с.*
13. *Рентгенооптичні ефекти в багатошарових періодичних квантових структурах / В. П. Кладько [и др.] - К. : Наукова думка, 2006. – 287 с.*
14. *Привлечение методов рентгеновской дифракции для оценки качества обработанной поверхности монокристаллов парателлурита /В.И. Лавриненко[и др.] // Сверхтвердые материалы – 2003. – № 4 – С. 52 – 60.*
15. *Определение ефективной шероховатости поверхности и угловой зависимости коэфициента отражения в рентгеновском диапазоне длин волн по данным атомно-силовой микроскопии / Н. В. Востоков [и др.] // Поверхность. – 2003. – Вып. 1. – С. 107–112.*
16. *Пат. 62553 А, Україна МКИ 7G01N23/20. Спосіб контролю якості кристалу / Лавриненко В. И., Проц Л. А., Соломон А. М., Пуга П. П. – заявл. 09.04.03; опубл. 15.12. 03. Бюл. № 12 (2003).*

Стаття надійшла до редакції 30.11.2013 р.