

07,04

Блочность и остаточные напряжения в трубчатых монокристаллах сапфира, выращенных способом Степанова

© В.М. Крымов, Ю.Г. Носов, С.И. Бахолдин, В.Н. Маслов, И.Л. Шульпина, М.П. Щеглов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.krymov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2015 г.)

Исследовано образование блочности и остаточных напряжений в сапфировых монокристаллических трубках, выращенных из расплава способом Степанова. Методом коноскопии измерено распределение разности компонент тензора остаточных напряжений ($\sigma_\varphi - \sigma_r$) в толстостенной трубке сапфира ориентации [0001]. Показано что на внешней поверхности трубки действуют окружные растягивающие напряжения σ_φ , а на внутренней — сжимающие. Максимальная величина напряжений составляет около 20 МПа. Показано, что развитие блочной структуры начинается с внешней поверхности трубки и в процессе роста по мере увеличения длины кристалла блоки распространяются на все поперечное сечение.

1. Введение

Сапфир является распространенным монокристаллическим материалом благодаря сочетанию в нем многих полезных свойств: высокой твердости, термостойкости, стойкости к химическому воздействию, прозрачности в широком интервале длин волн вплоть до ультрафиолета, биосовместимости. В то же время твердость сапфира приводит к трудности и дороговизне его механической обработки при изготовлении сапфировых пластин, трубок, прутков и других изделий сложной формы. Выходом из этого положения является выращивание монокристаллов заданной формы из расплава (способ Степанова). В некоторых случаях, например, для получения длинных трубок и трубок с отверстиями малого диаметра (меньше 1–2 мм) способ Степанова является единственным. Монокристаллические сапфировые трубки различного размера находят широкое применение в качестве химической посуды (тигли, лодочки, мензурки), термодарных чехлов и многоканальных термодарных трубок, оболочек натриевых ламп высокого давления [1], оболочек импульсных ИК-источников с разрядом в парах щелочного металла [2], игловых капилляров для лазерной медицины [3], оболочек в системах ультрафиолетовой очистки воды [4]. Требования по качеству сапфировых трубок зависят от их сферы применения. Однако практически всегда наличие блочной структуры и остаточных напряжений уменьшает прочность и снижает долговечность работы изделия на основе сапфировой трубки.

Структурным и прочностным характеристикам сапфировых трубок посвящен ряд работ. Например, в [2] экспериментально установлено, что у сапфировых трубок с разориентацией блоков от 3° до 25° и внутренними напряжениями от 50 до 250 МПа механическая прочность повышается с уменьшением числа блоков и для безблочных трубок достигает максимума. Там же показано, что в трубках 10 × 7 мм, где цифры

указывают внешний и внутренний диаметры, при увеличении числа блоков от 0 до 6 предельное напряжение разрушения уменьшается с 800–1000 до 200 МПа. В [5] на примере сапфировых трубок 9 × 7 мм показано, что углеродосодержащие включения (соединения углерода, кислорода и азота) в расплаве приводят к повышенной блочности выращенных трубок. Поэтому указывается, что одним из путей борьбы с блочностью в кристаллах является исключение этих элементов из газовой среды кристаллизационной камеры.

В [6] изучена зависимость остаточных напряжений в сапфировой трубке от времени ее отжига. Для трубок сечением 10 × 7 мм найдено снижение остаточных напряжений в семь раз при времени отжига 6 ч и температуре 1960°С. Во всех этих работах измерение остаточных напряжений проводилось поляризационно-оптическим методом по формуле, предложенной в [7]

$$\sigma_1 - \sigma_2 = 0.6 \cdot 10^4 (1 - \cos 2V),$$

где ($\sigma_1 - \sigma_2$) — разность главных напряжений (Kg/cm²), $2V$ — угол между оптическими осями в выращенном кристалле, измеряемый с помощью поляризационного микроскопа. В [8] рентгеновскими методами исследовано образование и эволюция блочной структуры трубчатых монокристаллов сапфира 15 × 3 мм. Обнаружено, что все имеющиеся в кристаллах блоки разных размеров имели как радиальную, так и значительно меньшую вертикальную составляющие поворота. По мере выращивания кристалла коллективный поворот отдельных блоков приводил к тому, что весь кристалл в целом изменял свою первоначальную ориентацию и закручивался вокруг направления вытягивания на угол до 10°.

Влияние тепловых экранов на распределение температуры, термических напряжений и блочную структуру в трубках сапфира сечением 8 × 3 мм рассматривалось в [9]. Показано, что применение в тепловой зоне специальных наклонных экранов позволяет получать безблочные трубки данного размера. В [10] исследовалась

блочность сапфировых трубок трех различных кристаллографических ориентаций: (0001), $(\bar{1}0\bar{1}0)$ и $(\bar{1}012)$. Минимальная блочность наблюдалась для трубок $(\bar{1}012)$ ориентации. Общая длина безблочной части трубок составляла 120 мм. На длине 150 мм угол разориентации блоков не превышал 0.1° . Угол разориентации увеличивался по длине трубки и составлял 0.3° и 0.6° на длине 300 и 400 мм соответственно. Общее количество границ блоков не превышало 6–8. В [11] приводятся данные, что снижение блочности сапфировых трубок ($8 \times 4, 8$) мм повышает стойкость сапфировых оболочек ламп к электрическим нагрузкам.

Таким образом, обзор работ показывает, что наличие блочной структуры и остаточных напряжений в трубках сапфира значительно ухудшает их прочность и эксплуатационные характеристики. Вместе с тем, детального изучения распределения остаточных напряжений по сечению трубок и вдоль их длины не проводилось.

Целью данной работы является изучение блочной структуры и распределения остаточных напряжений в толстостенных трубках сапфира, выращиваемых способом Степанова.

2. Эксперимент

2.1. Выращивание кристаллов. Трубки сапфира выращивали способом Степанова по обычной методике. Тепловая зона включала: графитовый нагреватель диаметром 120 мм, графитовые тепловые экраны, аргон как газовую среду, тигель и формообразователь из молибдена. Скорость выращивания составляла 0.8 мм/мин, кристаллографическая ориентация направления выращивания трубок [0001]. Исследовались две трубки: одна — 27×10 мм и длиной 150 мм, при выращивании которой использовалась трубчатая затравка 14×10 мм. Вторая трубка 16×9 мм и длиной 250 мм выращена на стержневую затравку с последующим разращиванием по периметру.

Для дальнейшего исследования из трубок перпендикулярно их осям вырезаны плоские кольцеобразные шайбы толщиной 4 мм. Шайбы шлифовались и полировались алмазным инструментом до оптической прозрачности.

2.2. Методики исследования. Блочная структура образцов изучалась поляризационно-оптическим методом с помощью микроскопов МПС-2 и Полам и методом рентгеновской дифракционной топографии. Рентгено топографические изображения получали методом обратного отражения нефльтрованного CuK_α -излучения на установке ДТС. Остаточные термические напряжения изучались методом коноскопии. Методика измерения, подробно описанная в [12], основана на том, что под действием напряжений оптически одноосный кристалл сапфира приобретает аномальную двуосность, которая проявляется в расхождении ветвей изогир коноскопической фигуры.

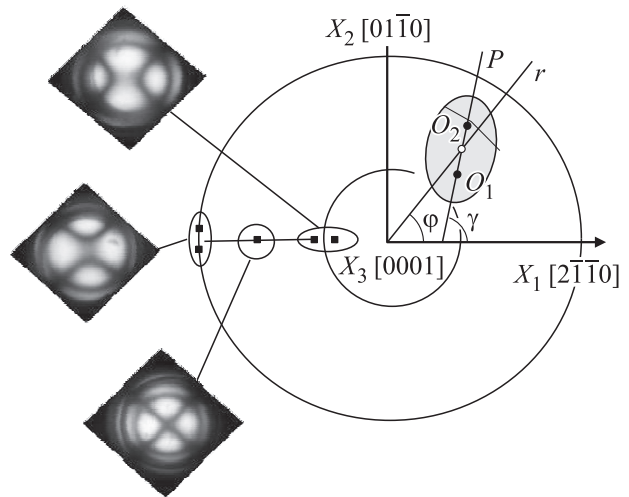


Рис. 1. Схема ориентации кристаллофизических осей. Показано сечение оптического эллипсоида. Плоскость оптических осей P перпендикулярна плоскости шайбы и составляет угол γ с осью X_1 . O_1 и O_2 — точки выхода оптических осей. Слева в качестве примера приведены снимки коноскопических фигур для трех участков стенки трубки, полученные в поляризационном микроскопе.

Коноскопические картины наблюдались с помощью поляризационного микроскопа Полам Р-111 с окуляром $10\times$ (шкала с делениями ценой 0.1 мм) и объективом $20\times$. Поле зрения при этом составляло 0.7 мм. Измерения проводили в полярных координатах с шагом по радиусу кольцеобразной шайбы 0.5 мм и по углу через 14.4° , используя специальное приспособление. В каждой точке сетки (всего 403 точки измерения для кристаллической шайбы диаметром 27 мм) измеряли величину максимального расхождения изогир $2V$ и угол γ наклона плоскости оптических осей P к оси X_1 , направленной вдоль $[2\bar{1}\bar{1}0]$, рис. 1. Толщина шайбы 4 мм обеспечивала достаточную четкость коноскопической фигуры. Градуировка шкалы окуляра проводилась путем наклона ненапряженного кристалла сапфира с помощью столика Федорова. Точность определения напряжений таким методом составляла примерно 2 МПа.

Формулы для расчета разности нормальных напряжений и сдвигового напряжения в полярных координатах r, φ имеют вид [12]

$$\sigma_r - \sigma_\varphi = C \cdot \text{tg}^2 V \cdot \cos 2(\gamma - \varphi),$$

$$\sigma_{r\varphi} = \frac{C}{2} \cdot \text{tg}^2 V \cdot \sin 2(\gamma - \varphi),$$

где σ_r и σ_φ — компоненты нормальных напряжений, направленных по радиусу и перпендикулярно к нему, $\sigma_{r\varphi}$ — сдвиговая компонента нормального напряжения; константа $C = \frac{n_0^{-2} - n_e^{-2}}{\pi_{11} - \pi_{12}}$, здесь π_{11} и π_{12} — пьезооптические коэффициенты, n_0 и n_e — коэффициенты преломления сапфира.

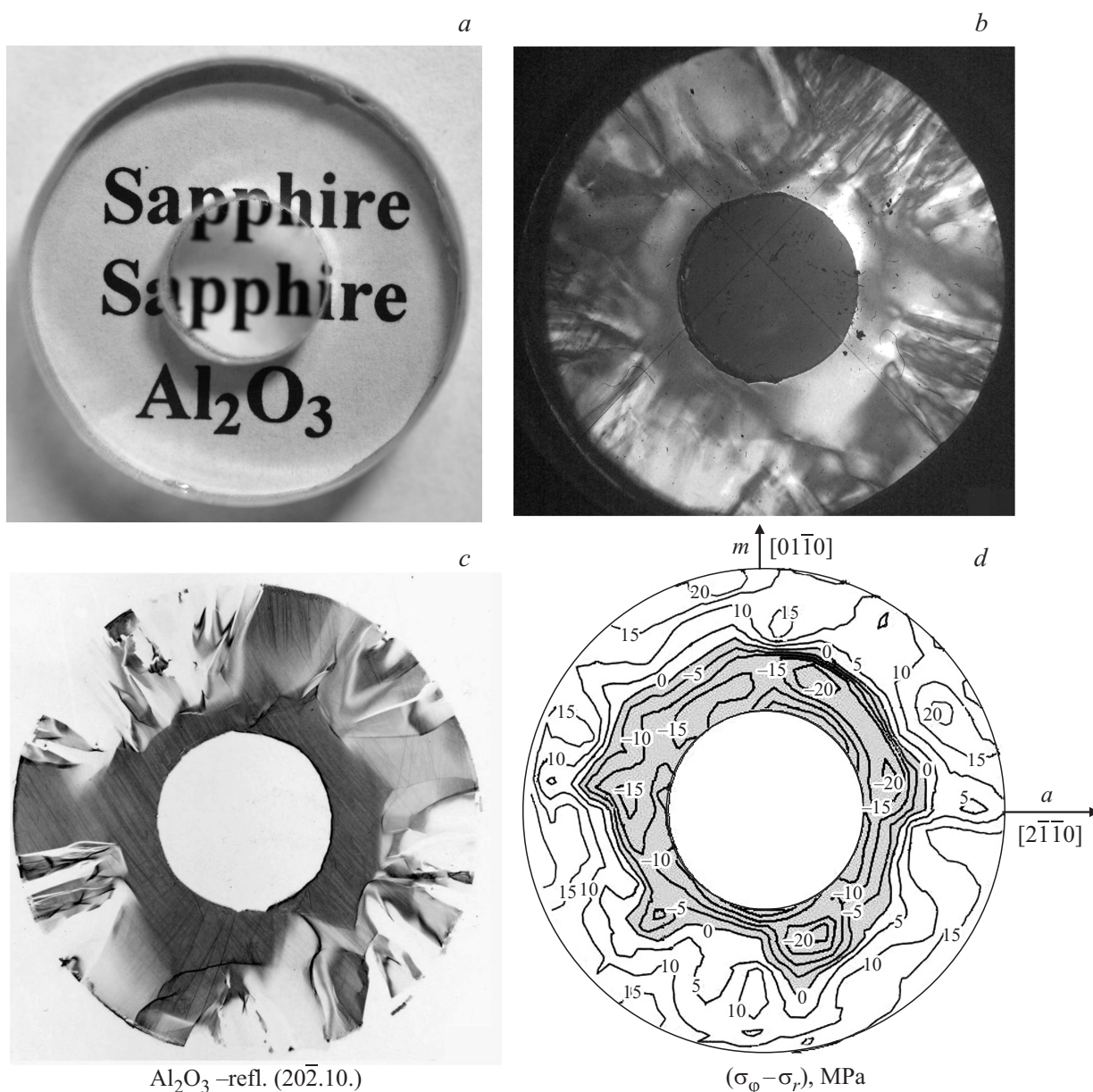


Рис. 2. Образец, вырезанный из трубчатого монокристалла сапфира $27 \times 10 \text{ mm}$, *a* — вид в неполяризованном свете, *b* — вид в поляризованном свете при скрещенных николях, *c* — рентгенотопографическое изображение, *d* — эпюра остаточных напряжений $(\sigma_\varphi - \sigma_r)$.

2.3. Экспериментальные результаты. Из кристалла $27 \times 10 \text{ mm}$ были вырезаны три шайбы: первая в области кристалла, примыкающей к затравке, вторая и третья на расстояниях 5 и 30 mm от затравки. Несмотря на резкое разрастание от трубчатой затравки до внешнего контура исследуемой трубки, блоков в области, примыкающей к затравке не обнаружено. Блочная структура начинает проявляться только во второй шайбе и развивается в третьей. Подробно исследована блочная структура и картина остаточных напряжений в третьей шайбе (рис. 2). В неполяризованном свете (рис. 2, *a*) шайба прозрачна, т.е. трубка пригодна для большинства оптических применений. В поляризо-

ванном свете при скрещенных николях видны блоки (рис. 2, *b*), расположенные по внешней поверхности трубки и вытянутые в радиальном направлении. Вблизи внутренней поверхности трубки блоков нет.

Рентгеновская топограмма (рис. 2, *c*) показывает картину, подобную оптической. Топограмма сделана так, чтобы на ней не искажалась форма кольца за счет проекции и чтобы получалось изображение максимального числа фрагментов. Это возможно в асимметричном отражении $20\bar{2}.10$ второго порядка, но при этом сглаживаются разориентации блоков относительно оси роста трубки. Эти разориентации, то есть отклонения направления $[0001]$ в отдельных блоках от оси роста

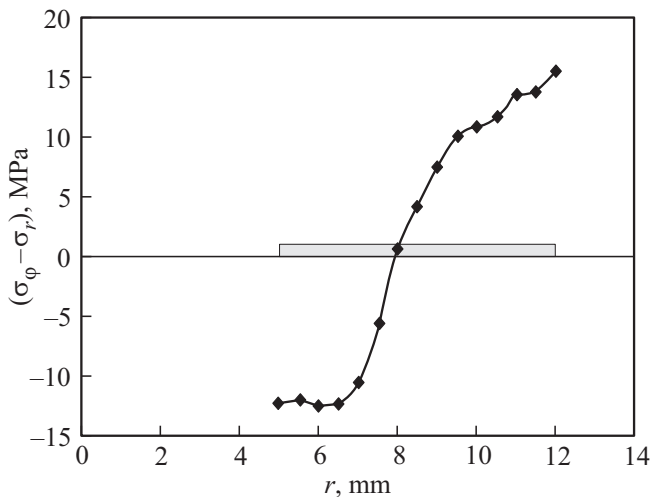


Рис. 3. Усредненная по углу величина остаточных напряжений ($\sigma_\varphi - \sigma_r$) в стенке трубки, r — координата по радиусу трубки; по оси абсцисс выделена область стенки трубки.

трубки можно оценить в $5\text{--}15^\circ$. Разориентация взаимного разворота блоков вокруг направления $[0001]$ была оценена на дифрактометре и укладывалась в 1.5° . Эта оценка была выполнена следующим образом: фиксировалась интенсивность отражения от торца трубки в целом, затем образец поворачивался на отсчитываемый угол до тех пор, пока интенсивность не падала до нуля. Этот угол показывает разориентацию для блока, у которого она максимальна.

И, наконец, на рис. 2, *d* показана полученная эпюра остаточных напряжений ($\sigma_\varphi - \sigma_r$) для исследованной монокристаллической шайбы. Усредненная по углу величина остаточных напряжений в стенке трубки приведена на рис. 3. Видно, что максимальные значения величины ($\sigma_\varphi - \sigma_r$) составляют $15\text{--}20$ МПа и наблюдаются на внешней и внутренней поверхностях трубки. При движении по радиусу, знак напряжений ($\sigma_\varphi - \sigma_r$) меняется с отрицательного на внутренней поверхности трубки на положительный на внешней поверхности с переходом через ноль в центральной части стенки.

Поскольку радиальная составляющая напряжений σ_r на внутренней и внешней поверхностях трубки отсутствует, то на этих поверхностях остается только компонента напряжения σ_φ и, следовательно, только окружные напряжения. Дополнительные опыты с одноосным упругим сжатием ненапряженного образца сапфира показали, что вблизи внешней поверхности изучаемой трубки действуют растягивающие напряжения, а соответственно вблизи внутренней поверхности — сжимающие.

Представляет интерес проследить развитие блочной структуры по мере выращивания трубки. Для этого удобно использовать шайбы, вырезанные из трубки 16×9 мм на различных расстояниях от затравки. Всего вырезано 4 шайбы: две вблизи затравки, в области разращивания трубки до полного диаметра, и две на

расстояниях 30 и 200 мм от затравки. На рис. 4 приведены поляризационно-оптические картины этих шайб. Рис. 4, *b* и *c* позволяют видеть, что уже на первых миллиметрах в растущем кристалле образуются блоки, причем место их образования (правая часть трубки) совпадает с местом затравки на стержневую затравку. Это указывает на то, что дефектная структура растущей трубки наследуется от затравки. Далее, по мере роста кристалла блоки занимают все большую часть трубки (рис. 4, *d*) и, наконец, блочная структура распространяется на все сечение образца (рис. 4, *e*).

Для двух последних шайб были получены рентгено-топографические изображения (рис. 4, *f* и *g*). Рентгеновская топограмма на рис. 4, *f* показывает безблочную левую часть шлифа (в согласии с оптической картиной) и отдельные рефлексы от многих блоков правой части. Белые области внутри контура трубки указывают на то, что кристаллографическая ориентация блоков в этой части настолько отклонена от исходной ориентации $[0001]$, что рентгеновские отражения выходят далеко за контур трубки. На рис. 4, *g* рентгеновское изображение приведено для шайбы, вырезанной на длине 200 мм от затравки. В этом образце блоков очень много и они разориентированы значительно сильнее, чем в предыдущем образце. Рентгеновские изображения блоков разбросаны по площади и выходят за пределы видимого контура трубки. Это объясняется тем, что съемка топограммы производилась в нефльтрованном (немонокроматизированном) излучении, поэтому разные блоки попадают в отражение (дают изображение) для разных длин волн, но обычно наиболее сильных в спектре. В соответствии со знаком разориентации изображения блоков разбрасываются по площади и могут выходить за пределы видимого очертания трубки.

3. Обсуждение результатов

Образование и развитие блочной структуры и формирование полей остаточных напряжений в процессе выращивания монокристаллов сапфира происходят в результате совместного действия целого ряда факторов. Наиболее важными из них являются:

- прорастание дефектов как из затравки, так и из ранее выращенной части кристалла;
- генерация дислокаций в процессе пластической деформации под действием термических напряжений, вызванных нелинейностью распределения температуры в кристалле;
- перестройка дислокационной структуры, приводящая к появлению малоугловых границ и границ блоков.

Как было ранее показано на ленточных кристаллах сапфира [13], при достижении критической плотности дислокаций в условиях неоднородного напряженного состояния возможно возникновение блоков в ранее безблочном кристалле. В связи с этим сопоставим измеренные остаточные напряжения с картиной термоупругих

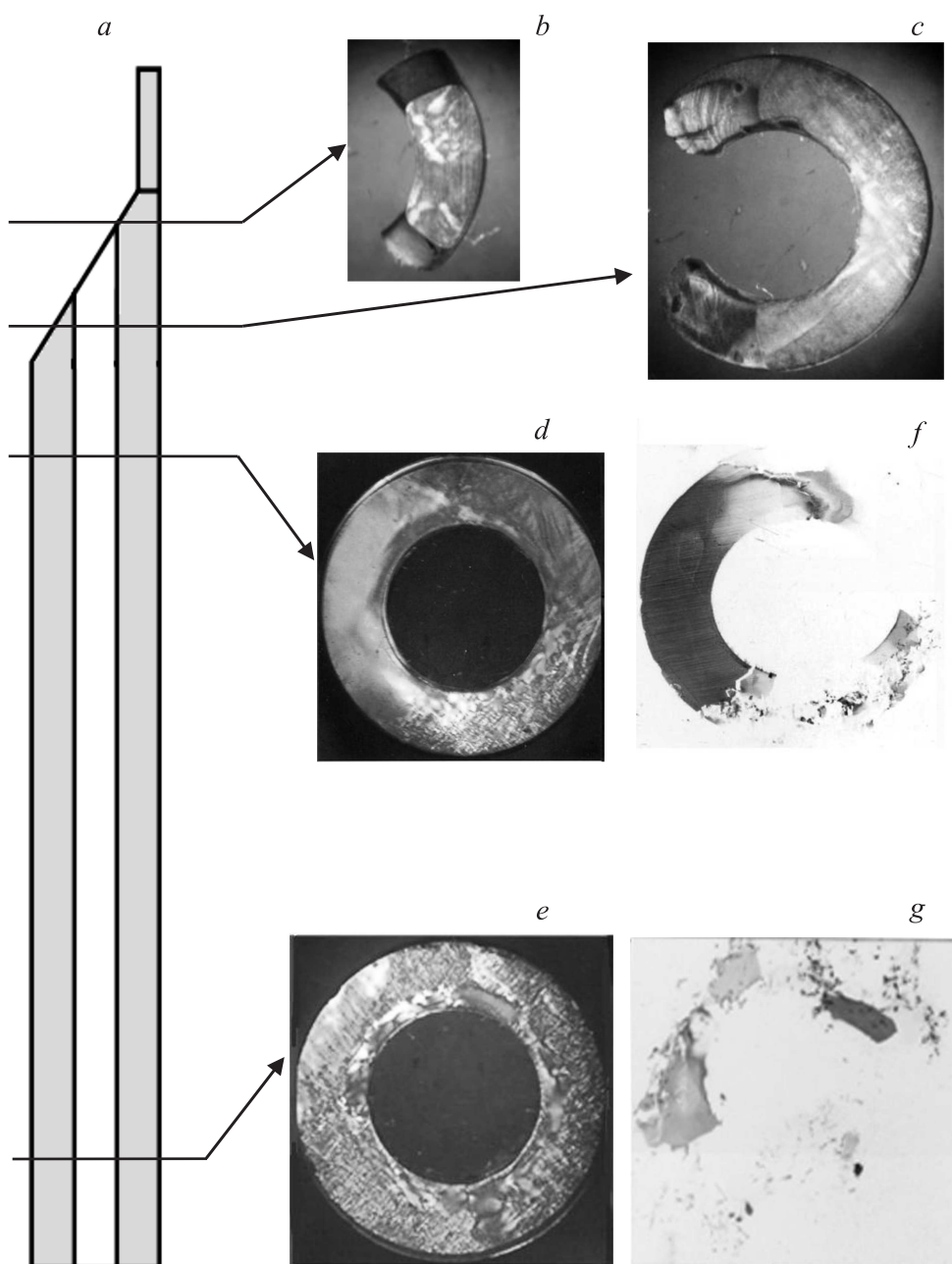


Рис. 4. Сапфировая трубка 16×9 mm и блочная структура ее различных участков: *a* — схема разрезки трубки, *b, c, d, e* — картины образцов в поляризованном свете, *f, g* — рентгенотопографические изображения.

напряжений, возникающих в трубках под действием нелинейного температурного поля.

В [14,15] приведены формулы для расчета компонент тензора термоупругих напряжений в трубках σ_r , σ_φ и σ_z для различных случаев отношения внутреннего и внешнего радиусов трубки. Эти компоненты зависят от геометрических размеров трубки, второй производной от температуры T''_{zz} и справедливы по всей длине трубки за исключением области торцов. В данной работе по этим формулам рассчитаны σ_r и σ_φ для геометрии сапфировой трубки, на которой проводились измере-

ния напряжений, т.е. отношения внутреннего радиуса к внешнему, равному 0.37. На рис. 5 эти напряжения приведены в относительных единицах. Видно, что распределение по сечению трубки разности термоупругих напряжений $(\sigma_\varphi - \sigma_r)$, рассчитанных вдали от торца, определяется главным образом компонентой σ_φ и аналогично распределению измеренных остаточных напряжений рис. 3, причем совпадает и по знаку. На самом деле, поля термоупругих напряжений и измеренных остаточных должны иметь противоположные знаки [16].

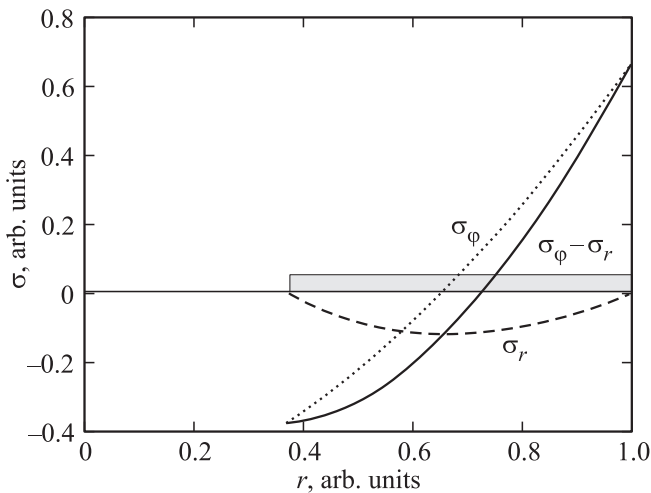


Рис. 5. Рассчитанные величины разности нормальных напряжений ($\sigma_\phi - \sigma_r$), окружных напряжений σ_ϕ , радиальных напряжений σ_r ; r — координата по радиусу трубки; по оси абсцисс выделена область стенки трубки.

Это связано с тем, что в процессе пластической деформации под действием термических напряжений в растущем кристалле возникали дефекты с полями напряжений, направленных навстречу причине, их вызывающей, т.е. навстречу термоупругим напряжениям. В остывшем кристалле термоупругие напряжения отсутствуют, а дефекты остались. Поэтому связанные с этими дефектами поля остаточных напряжений должны иметь знак, противоположный термоупругим напряжениям, действовавшим во время роста.

Это противоречие можно объяснить тем, что рассчитанные термоупругие напряжения справедливы для средней части трубки. В реальном процессе выращивания кристаллов пластическая деформация идет в области вблизи фронта кристаллизации, в которой кристалл наиболее пластичен. На фронте кристаллизации и в близкой к нему области как знаки, так и распределение термоупругих напряжений могут отличаться от средней части кристалла. В рамках данной работы рассчитать термоупругие напряжения, действующие на нижнем торце трубки, не представляется возможным. Однако неоднократно проводились расчеты для кристаллов сапфира других форм поперечных сечений, стержней [17] и лент [18], в том числе и в области, прилегающей к фронту кристаллизации. Во всех случаях при подходе к фронту имела место смена знака действующих компонент тензора напряжений. В частности, расчеты, проведенные нами для сапфирового стержня, выращенного из расплава способом Степанова, показывают, что разность нормальных компонент ($\sigma_\phi - \sigma_r$) на поверхности стержня на высоте до 0.5 мм от фронта кристаллизации имеет отрицательный знак, а выше — положительный [12]. Расчеты термоупругих напряжений, проведенные ранее для случая выращивания тонкостен-

ных сапфировых трубок [9], также подтверждают этот вывод.

Таким образом, можно предположить, что как и в случае выращивания стержней [19], в трубках образование остаточных напряжений происходит в области, близкой к фронту кристаллизации и связано с процессами пластической деформации, приводящей к образованию дислокаций.

4. Выводы

1. Поляризационно-оптическим методом измерено распределение разности компонент тензора остаточных напряжений ($\sigma_\phi - \sigma_r$) в толстостенной трубке сапфира ориентации [0001]. Показано, что на внешней поверхности трубки действуют окружные растягивающие напряжения σ_ϕ , а на внутренней — сжимающие. Максимальная величина напряжений составляет около 20 МПа.

2. Развитие блочной структуры начинается или с внешней поверхности трубки под действием термоупругих напряжений на некотором расстоянии от места затравки или непосредственно от дефектной затравки. По мере выращивания блоки распространяются на все поперечное сечение при одновременном увеличении степени разориентации между ними.

Список литературы

- [1] Е.Р. Добровинская, Л.А. Литвинов, В.В. Пищик. Энциклопедия сапфира. Институт монокристаллов, Харьков (2004). 508 с.
- [2] В.Б. Браиловский, С.В. Гавриш, А.Е. Рыжков. Контроль. Диагностика **2**, 49 (2007).
- [3] И.А. Шикунова, В.В. Волков, В.Н. Курлов, В.Б. Лошенов. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 10, 1424 (2009).
- [4] В.Н. Курлов, С.Н. Россоленко. Наука — производству. Профилированные кристаллы сапфира. **2**, 16 (2005).
- [5] В.А. Бородин. Новые технологии выращивания сапфировых изделий из расплава. Автореф. докт. дис. ИФТТ, М. (1991).
- [6] С.В. Гавриш. Технология приборостроения **6**, 56 (2008).
- [7] В.Л. Инденбом, Г.Е. Томиловский. Кристаллография **3**, 5, 593 (1958).
- [8] И.Л. Шульпина, П.И. Антонов С.И. Бахолдин, В.М. Крымов. В сб.: Физика кристаллизации. Физматгиз, М. (2002). 398 с.
- [9] С.И. Бахолдин, В.М. Крымов, Ю.Г. Носов, И.Л. Шульпина, А.В. Денисов, М.И. Саллум, М.Г. Васильев, В.М. Мамедов, В.С. Юферев. Кристаллография **55**, 4, 726 (2010).
- [10] И.В. Алябьев, В.А. Малюков, В.С. Папков, В.Ф. Перов. В сб.: Материалы Всесоюз. совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применению в народном хозяйстве. Л. (1986). С. 113.
- [11] В.Б. Браиловский, А.В. Рыжков, Т.В. Макарова. В сб.: Материалы Всесоюз. совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применению в народном хозяйстве. Л. (1986). С. 116.
- [12] В.М. Крымов, Ю.Г. Носов, С.И. Бахолдин, Е.В. Галактионов, В.Н. Маслов, Э.А. Тропп. ФТТ **57**, 4, 727 (2015).

- [13] П.И. Антонов, В.М. Крымов, Ю.Г. Носов, И.Л. Шульпина. Изв. РАН, Сер. физ. **68**, 6, 777 (2004).
- [14] С.И. Бахолдин, И.Ю. Вандакуров, Е.В. Галактионов, В.М. Крымов. В сб.: Материалы Всесоюзного совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применению в народном хозяйстве. Л. (1986). С. 179.
- [15] С.И. Бахолдин, Е.В. Галактионов, В.М. Крымов. В сб.: Вопросы математической физики и прикладной математики. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб. (2011). С. 19.
- [16] В.Л. Инденбом, В.И. Никитенко. В сб.: Напряжения и дислокации в полупроводниках. М. (1962). С. 29.
- [17] С.И. Бахолдин, Е.В. Галактионов, Э.А. Тропш. ЖТФ **84**, 8, 1 (2014).
- [18] С.И. Бахолдин, Е.В. Галактионов, В.М. Крымов. Изв. РАН. Сер. физ. **63**, 9, 1816 (1999).
- [19] В.М. Крымов, Ю.Г. Носов, С.И. Бахолдин, В.Н. Маслов, И.Л. Шульпина. Кристаллография **60**, 3, 423, (2015).