

# PRACE ITME

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

MAREK BERKOWSKI

## WZROST MONOKRYSTAŁÓW WIELOSŁADNIKOWYCH ZWIĄZKÓW TLENKOWYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Publikacja dofinansowana przez Komitet Badań Naukowych



**MAREK BERKOWSKI**

**WZROST MONOKRYSTAŁÓW  
WIELOSŁADNIKOWYCH  
ZWIĄZKÓW TLENKOWYCH METODĄ  
CZOCHRALSKIEGO**

Publikacja dofinansowana przez Komitet Badań Naukowych

WARSZAWA 1994

## KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)  
doc. dr hab. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)  
prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK  
doc. dr Zdzisław LIBRANT, doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ  
prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK, prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI  
mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

## Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-Mail: itme4@frodo.nask.org.pl

tel. 35 44 16 lub 35 30 41 w. 454 - redaktor naczelny  
35 30 41 w. 129 - sekretarz redakcji

## OPINIODAWCA:

doc. dr hab. Władysław PIEKARCZYK

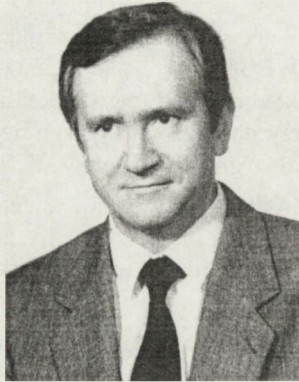
SKŁAD I GRAFIKA KOMPUTEROWA - ITME

mgr inż. Andrzej Karwize

<http://rcin.org.pl>

## SPIS TREŚCI

1. WSTĘP I CEL PRACY .....	5
2. PODSTAWOWE OKREŚLENIA I DEFINICJE .....	9
3. SKŁADNIKI OTOCZENIA KRYZSTAŁU .....	12
3.1. Atmosfera ochronna .....	12
3.2. Tygle i dogrzewacze .....	12
3.3. Osłony ceramiczne .....	14
3.4. Położenie tygla w cewce .....	16
4. DOBÓR SKŁADU WYJŚCIOWEGO .....	17
4.1. Skład fazy topiącej się kongruentnie, parowanie, dysocjacja .....	17
4.2. Zasady postępowania przy doborze składu wyjściowego dla kryształu składającego się z dwu i więcej tlenków (granaty, gelenity, $K_2NiF_4$ ) .....	18
5. ROZPOCZĘCIE KRYSTALIZACJI .....	23
5.1. Wytwarzanie zarodka .....	23
5.2. Likwidowanie deformacji przy rozpoczęciu wzrostu kryształu .....	24
6. PRĘDKOŚĆ WZROSTU KRYZSTAŁU .....	26
6.1. Zależność prędkości wzrostu od średnicy kryształu i kształtu frontu krystalizacji ..	26
6.2. Prędkość krytyczna .....	27
7. GRANICA FAZ KRYZSTAŁ - ROZTOP .....	29
7.1. Rozkłady temperatury w roztopie, pomiar temperatury .....	29
7.2. Powstawanie konwekcji wymuszonej .....	31
7.3. Oscylacje temperatury w pobliżu frontu krystalizacji .....	33
7.4. Kryteria utrzymania płaskiego frontu krystalizacji .....	34
7.5. Zależność obrotów krytycznych od wysokości słupa cieczy w tyglu, wysokości krytyczne .....	36
7.6. Zmiany różnic temperatury w roztopie w funkcji wysokości słupa cieczy .....	37
7.7. Pomiar lepkości, współczynnika rozszerzalności cieplnej i gęstości roztopu .....	38
8. KSZTAŁT FRONTU KRYSTALIZACJI A JAKOŚĆ KRYZSTAŁÓW .....	42
8.1. Wzrost z płaskim frontem (GGG, gelenity) .....	42
8.2. Wzrost z wypukłym frontem (perowskity) .....	44
8.3. Wzrost na wybranych płaszczyznach krystalograficznych ( $K_2NiF_4$ ) .....	48
9. PRZEPIY W CIEPŁA PRZEZ ROSNĄCY KRYZSTAŁ .....	49
10. DOMIESZKOWANIE .....	51
11. AUTOMATYZACJA PROCESU .....	54
11.1. Ważenie tygla lub ważenie kryształu, wady i zalety .....	54
11.2. Wymagania bezpieczeństwa dla sprzętu do automatyzacji procesu .....	56
11.3. Wymagania dla rozwiązań programów sterujących .....	58
12. PODSUMOWANIE I UWAGI KOŃCOWE .....	59
BIBLIGRAFIA .....	62
Summary .....	69
Содержание .....	69



Zeszyt 43 Prac ITME zawiera rozprawę habilitacyjną dra Marka Berkowskiego złożoną w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie. Dr Marek Berkowski jest Kierownikiem Zespołu Problemowego Technologii Magnetyków Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Zagadnienia omawiane w niniejszej rozprawie są cennym uzupełnieniem prac badawczych prowadzonych w ITME i mogą stanowić inspirację do dalszych badań nad wzrostem monokryształów materiałów tlenkowych.

# WZROST MONOKRYSTAŁÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH ZWIĄZKÓW TLENKOWYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Rękopis dostarczono: 25.08.1994

Przyjęto do druku: 12.09.1994

W pracy przedstawiono podstawowe problemy występujące podczas krystalizacji materiałów tlenkowych metodą Czochralskiego. Omówiono wyniki badań eksperymentalnych i symulacyjnych dotyczących rozkładu temperatur i hydrodynamiki roztopu, metod kontrolowania kształtu granicy faz kryształ - roztop. Zaproponowano prosty sposób wyznaczania składu wyjściowego roztopu dla związków wieloskładnikowych, w których skład topiący się kongruentnie różni się znacząco od składu stechiometrycznego. Prezentowane wyniki badań poparto przykładami konkretnych rozwiązań zastosowanych przy opracowywaniu technologii otrzymywania różnych grup materiałów tlenkowych: granatów, gelenitów, perowskitów i materiałów o strukturze  $K_2NiF_4$ . Wykorzystano je również przy opracowaniu systemu automatyki sterującego procesem wzrostu kryształów.

## 1. WSTĘP I CEL PRACY

Metoda wyciągania monokryształów z roztopu wynaleziona przez Czochralskiego [1] uznawana jest obecnie za jedną z metod mających największe znaczenie praktyczne przy wytwarzaniu dla potrzeb przemysłowych monokryształów pierwiastków i związków chemicznych topiących się kongruentnie. Schematyczny przekrój stanowiska do otrzymywania monokryształów metodą Czochralskiego przedstawia Rys. 1.1. Krystalizowany materiał umieszcza się w tyglu i następnie topi się przez grzejnik oporowy lub prądami wirowymi wzbudzonymi w materiale tygla przy grzaniu indukcyjnym. Po stopieniu temperaturę roztopu obniża się tak, aby w centrum tygla na powierzchni odpowiadała temperaturze topnienia i następnie doprowadziła się do zetknięcia monokrystalicznego zarodka o małej średnicy z powierzchnią roztopionej substancji. Warunkiem niezbędnym do rozpoczęcia wzrostu kryształu jest wytworzenie w pobliżu granicy faz kryształ - roztop odpowiedniego gradientu temperatury. Podczas wzrostu monokryształu zarodek jest obracany i wyciągany do góry. Zmieniając poziom mocy dostarczanej do grzania tygla zmienia się temperaturę roztopu i tym samym można wpływać na prędkość przyrostu masy na monokrystalicznym zarodku, a w konsekwencji na średnicę rosnącego kryształu.

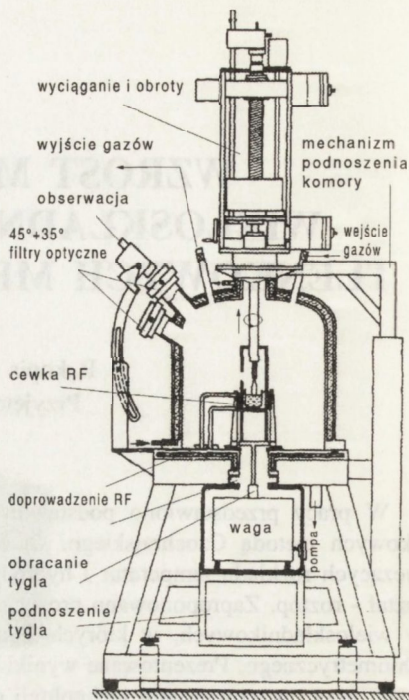
Od czasu zastosowania jej po raz pierwszy przez Czochralskiego, metoda ta została znacznie udoskonalona, a ponadto powstały różne jej warianty mające na celu wyeliminowanie pewnych jej wad i ograniczeń. Tak więc używanie tzw. zimnego tygla [3] pozwala na uniknięcie kontaktu pomiędzy roztopem a materiałem tygla. Metoda Stiepanowa [4] pozwala w pewnym zakresie na wyciąganie monokryształów o z góry zadanym kształcie. Wykorzystywanie tzw. pływającego tygla [5-7] pozwala na wyeliminowanie zjawiska segregacji domieszek. Komora wysokociśnieniowa [8] do urządzenia Czochralskiego, utrudniając odparowanie lotnych składników, umożliwia wyciąganie monokryształów związków mających wysoką prężność par w temperaturze topnienia.

Podstawowym ograniczeniem w stosowaniu metody Czochralskiego jest warunek, aby krystalizowany związek topił się kongruentnie. W wypadku gdy skład niekongruentnego roztopu nieznacznie tylko różni się od składu kryształu, udaje się niekiedy wyciągać monokryształy metodą Czochralskiego, jednakże w tej sytuacji krystalizacji towarzyszą trudności charakterystyczne dla wzrostu kryształów z roztworów (mała wydajność, niska prędkość krystalizacji).

Drugą grupą problemów ograniczających stosowanie tej metody jest konieczność użycia tygla. Krystalizowany związek nie może reagować z tygłem, a zarówno związek jak i tygiel nie powinny reagować z otaczającą atmosferą. Ponadto krystalizacja z roztopu wymaga aby temperatura topnienia związku była niższa od temperatury topnienia tygla.

Prowadząc proces technologiczny można regulować trzy zasadnicze parametry: moc (a więc temperaturę roztopu), prędkość wyciągania i prędkość obrotową zarodka. Parametry te są ze sobą ściśle powiązane i decydują w sposób bezpośredni o jakości otrzymywanego monokryształu. Szybkość wyciągania stosowana w procesach wzrostu kryształów metodą Czochralskiego zwykle nie przekracza wartości od 1 do 40 mm/h, a w przypadku materiałów tlenkowych od 0.5 do 10 mm/h. Stosowana aparatura powinna zapewniać stabilną szybkość wyciągania bez wibracji i skokowych zmian, a dopuszczalne wahania temperatury nie powinny być większe od 0.5 K. Ponadto, jeżeli krystalizacja odbywa się w zamkniętej komorze wówczas można kontrolować skład atmosfery ochronnej i jej ciśnienie.

W celu zapewnienia stabilnych warunków wzrostu i otrzymywania monokryształów o wysokiej jakości strukturalnej niezbędne jest stosowanie systemu automatyki zapewniającego wzrost monokryształu o stałej, zadanej średnicy. System automatyki może być oparty



**Rys. 1.1** Schematyczny przekrój stanowiska do otrzymywania monokryształów metodą Czochralskiego [2].



## 1. Wstęp i cel pracy

na wazeniu wsadu w tyglu podczas procesu krystalizacji lub wyciaganego krysztafu i porownywaniu masy krysztafu, z masa zaprogramowana. W przypadku wystapienia roznic, srednica krysztafu jest zwikszana lub zmniejszana przez obnizenie lub podwyzszenie mocy dostarczanej do grzania tygla przy zachowaniu zamierzonej predkosci wyciagania.

Zalety metody Czochralskiego, ktore w znaczacym stopniu przyczynily sie do jej rozpowszechnienia to: mozliwosc otrzymywania monokrysztafow o wysokiej jakosci strukturalnej i zalozonej orientacji, a takze w pewnym zakresie o okreslonych wymiarach lub ksztalcie, wysoka wydajnosc metody, mozliwosc otrzymywania w krótkim czasie duzych monokrysztafow przy pelnej kontroli calego procesu wzrostu oraz mozliwosc pelnego zautomatyzowania procesu wzrostu monokrysztafu. Do waznych zalet tej metody nalezy zaliczyc rowniez brak mechanicznego kontaktu pomiedzy sciankami tygla a rosnacym krysztalem, co w znacznym stopniu eliminuje naprezienia mechaniczne.

Celem niniejszej rozprawy jest mozliwie pelne omowienie szeregu problemow pojawiajacych sie podczas prowadzenia badan nad wytwarzaniem monokrysztafow wieloskladnikowych materialow tlenkowych metoda Czochralskiego. Prowadzone przez autora badania krystalizacji materialow majacych istotne znaczenie praktyczne dotyczyly krysztafow takich jak: granaty, tlenki bizmutowo germanowe, perowskity, materialy o strukturze  $K_2NiF_4$  i gelenity. Efektem tych badan bylo opracowanie technologii szeregu monokrysztafow o wysokiej jakosci strukturalnej. Wykorzystanie niektorych z nich do konkretnych zastosowan zostalo uje w patentach krajowych [9,10] i zagranicznych [11-13].

Badania nad krystalizacja granatow, a w szczegolnosc granatu gadolinowo-galowego (GGG) prowadzone byly pod katem uzyskania podloza do epitaksji dla domenowych ukkladow pamieci magnetycznych.

Zainteresowanie otrzymaniem metoda Czochralskiego dobrej jakosci monokrysztafow roznych materialow o strukturze perowskitu i o strukturze  $K_2NiF_4$  zwiazane jest z odkryciem zjawiska nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego (HTSc). Monokrysztafy z obydwu wyzej wymienionych grup sa wyjatkowo atrakcyjne na podloza do epitaksji HTSc ze wzgledu na ich korzystne wlasnosci dielektryczne (male  $\epsilon$  i  $\tan\delta$ ) i dobre dopasowanie stafej sieci zarowno w temperaturze osadzania warstw jak i pozniej w temperaturze pracy przyrzadu wykorzystujacego te warstwe.

Zasadnicza wada materialow o strukturze perowskitu sa wystepujace w nich przejscia fazowe i zwiazana z tym tendencja do powstawania w krysztafach defektow w postaci cienkich zrostow blizniaczych. Pomimo to, galany lantanu, neodymu i praeodymu o niskiej gestosci zblizniaczen sa jednymi z najbardziej poszukiwanych materialow na podloza do epitaksji HTSc. Badania prowadzone przez autora w tej grupie materialow koncentrowaly sie na otrzymaniu monokrysztafow o jak najmniejszej gestosci zblizniaczen.

Najnowszym odkryciem w dziedzinie materialow na podloza do epitaksji HTSc [10] sa materialy o strukturze  $K_2NiF_4$ . Ze wzgledu na brak przejsc fazowych, korzystne wlasnosci dielektryczne, relatywnie mala reakcje miedzy warstwa a podlozem i dobre dopasowanie statych sieciowych, monokrysztafy  $SrLaGaO_4$  sa w chwili obecnej uznawane za jedno z najatrakcyjniejszych podlozy do epitaksji nadprzewodnika  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  [14],

a monokryształy  $\text{SrLaAlO}_4$  dla  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [15].

Inną obiecującą grupą materiałów są galany lub gliniany ziem alkalicznych i lantanowców lub itru z tetragonalną strukturą gelenitu. Materiały te należące do grupy kryształów nieuporządkowanych domieszkowane, pierwiastkami ziem rzadkich, są interesujące jako materiał czynny do wytwarzania prętów laserowych. Uzyskano generację w pracy ciągłej lasera pracującego na kryształach  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ , aktywowanym neodymem. Do wzbudzenia wykorzystany był laser półprzewodnikowy. Obserwowana wydajność optyczna jest najwyższą uzyskaną dotąd wartością dla kryształów nieuporządkowanych [16].

Jednym z najważniejszych problemów decydującym częstokroć o powodzeniu procesu krystalizacji, szczególnie istotnym przy rozpoczęciu badań nad krystalizacją nowego materiału, jest dobór właściwego składu wyjściowego. Dlatego w rozprawie przedstawiony zostanie prosty algorytm określania optymalnego składu wyjściowego, poparty przykładami rozwiązań.

Prędkość wzrostu kryształu zależy od szeregu czynników, ale jest również prostą funkcją pewnych geometrycznych zależności wiążących ze sobą kształt rosnącego kryształu z kształtem tygla. Jednym z zadań pracy jest uzmysłowienie tych faktów, a także pokazanie przykładowo metody określenia maksymalnej prędkości wzrostu kryształu.

Innym bardzo ważnym zadaniem było przeprowadzenie pomiarów temperatury w roztopie podczas wzrostu kryształów. Analiza tych pomiarów pozwala nie tylko na określenie orientacyjnych rozkładów temperatury w tyglu i optymalizację położenia tygla w cewce, ale pozwala również na określenie maksymalnej różnicy temperatur w roztopie i jej zmian zachodzących w trakcie wzrostu kryształu. Pomiar temperatury w roztopie pozwala również na lepsze zrozumienie mechanizmów konwekcji swobodnej i wymuszonej przez obracający się kryształ.

Niezwykle ważnym dla jakości kryształów otrzymywanych metodą Czochralskiego jest grupa problemów dotycząca kontrolowania w trakcie wzrostu kryształu kształtu granicy faz kryształ - roztop. Rozwiązanie problemów związanych z tą tematyką, którą można nazwać hydrodynamiką roztopu, jest zasadniczym celem tej pracy. Realizacja tego celu polegać będzie między innymi na określaniu parametrów technologicznych procesu pozwalających na wzrost kryształu z płaskim frontem krystalizacji, powiązanie ich z parametrami geometrycznymi takimi jak: średnica tygla, kryształu i wysokość słupa cieczy w tyglu oraz materiałowymi takimi jak: lepkość, gęstość i współczynnik rozszerzalności objętościowej roztopu. Ponieważ pomiar niektórych parametrów w trakcie wzrostu kryształu jest mocno utrudniony, a także dla lepszego zrozumienia charakteru procesów zachodzących w tyglu, celowe jest powiązanie tych pomiarów z wynikami badań symulacyjnych w układzie modelowym. Zaobserwowanie zarówno zgodności jak też pewnych charakterystycznych różnic, między wynikami otrzymanymi podczas badań symulacyjnych a uzyskanymi podczas wzrostu kryształów pozwala na wyciągnięcie wniosków co do ważności poszczególnych parametrów dla wzrostu kryształów jak też które z założeń upraszczających przyjęte w badaniach modelowych nie są spełnione w realnym układzie.

W pracy przedstawiono również analizę wpływu kształtu granicy faz kryształ -

## 1. Wstęp i cel pracy

roztop na jakość kryształu dla różnych grup materiałów. Doświadczenia autora uzyskane podczas krystalizacji różnych grup związków, pozwoliły przedstawić przykłady materiałów wymagających utrzymania podczas wzrostu kryształu płaskiego, bądź wypukłego frontu krystalizacji. Zwróciły też uwagę na możliwość wpływania na wypukłość frontu krystalizacji tak, by spowodować tylko częściowe jego wypłaszczenie. Podczas omawiania problemów związanych z domieszkowaniem kryształów pokazana zostanie zależność między współczynnikiem segregacji domieszki a kształtem frontu, jak również konsekwencje wypłaszczenia frontu krystalizacji w określonym momencie trwania procesu wzrostu kryształu.

Podczas badań wzrostu kryształów niezbędne dla otrzymania powtarzalnych wyników jest stosowanie systemu automatyki pozwalającego na wzrost kryształów o stałej zadanej średnicy. Opracowanie systemu automatyki a następnie udoskonalenie go na podstawie doświadczeń i wyników prowadzonych badań, pozwala na określenie niektórych założeń jakie powinien spełniać taki system.

## 2. PODSTAWOWE OKREŚLENIA I DEFINICJE

Otrzymywanie monokryształów materiałów tlenkowych metodą Czochralskiego już we wstępnej fazie przygotowania procesu krystalizacji wymaga przeprowadzenia analizy właściwości termochemicznych badanego materiału. Na tym etapie należy określić:

- temperaturę krystalizacji lub przedział temperatur, w którym krystalizacja może mieć miejsce,
- skład atmosfery będącej w równowadze z fazą ciekłą krystalizowanego materiału w trakcie procesu krystalizacji.

Rosnący kryształ i stopiony materiał wyjściowy w normalnej praktyce nigdy nie stanowią układu zamkniętego, ponieważ między układem jaki tworzą, a otoczeniem zawsze zachodzi wzajemne oddziaływanie. Przez **składniki otoczenia**, które oddziałują na układ kryształ-roztop należy rozumieć takie substancje jak: atmosfera ochronna, materiał z którego wykonany jest tygiel, materiały z których wykonana jest izolacja cieplna w komorze grzejnej itp. Składniki te powinny być tak dobrane, aby ich oddziaływanie nie wywierało szkodliwego wpływu na proces wzrostu monokryształu.

Szereg niezwykle istotnych parametrów procesu nie może być zmienianych w trakcie jego trwania i dlatego powinny zostać właściwie dobrane i zoptymalizowane jeszcze przed jego rozpoczęciem. Najważniejszym z nich, decydującym częstokroć o powodzeniu procesu krystalizacji, jest dobór składu wyjściowego roztopu. Musi on uwzględniać zarówno ubywanie z roztopu materiału o składzie otrzymywanego monokryształu, jak też zachodzące podczas krystalizacji procesy dysocjacji lub parowania jednego ze składników. Ze względu na to, że kryształ rośnie z roztopu którego skład różni się nieznacznie od składu fazy stałej, ten nadmiarowy tlenek (lub mieszanina tlenków) może być traktowany jako domieszka. Ponieważ skład fazy stałej może się zmieniać tylko w bardzo wąskich granicach, podczas wzrostu kryształu koncentracja nadmiarowego tlenku (lub

mieszaniny tlenków) przed granicą faz kryształ - roztop, która może być nazywana **frontem krystalizacji**, jest wyższa niż w całej pozostałej objętości roztopu. W wytworzonym w ten sposób, w pobliżu granicy faz kryształ - roztop gradient koncentracji ma miejsce dyfuzja składników kryształu do frontu krystalizacji i nadwyżki tlenku lub tlenków od powierzchni rosnącego kryształu do fazy ciekłej. Ta szybkość dyfuzji limituje prędkość wzrostu kryształu. Im większa jest różnica między składem kryształu, a składem roztopu, tym wyższy jest wytworzony na froncie gradient koncentracji nadwyżki, i tym niższa szybkość wzrostu kryształu. Koncentracja nadwyżki tlenku (lub tlenków) jest największa na granicy faz kryształ - roztop i maleje w miarę oddalania się od płaszczyzny fazowej. Jednocześnie temperatura krystalizacji fazy ciekłej, na granicy faz, jest niższa niż w pozostałej objętości roztopu i rośnie w miarę oddalania się od frontu krystalizacji. Przy małym gradientie temperatury na froncie krystalizacji i przy dużym gradientie koncentracji nadwyżki tlenku (lub tlenków) warstwa roztopu przyległa do powierzchni granicznej kryształ - roztop zostaje przechłodzona. Jest to tzw. **przechłodzenie stężeniowe** [17] prowadzące do samorzutnego zarodkowania i krystalizacji przed powierzchnią frontu krystalizacji. Przechłodzenie stężeniowe może być wyeliminowane przez zwiększenie gradientu temperatury albo przez zmniejszenie gradientu koncentracji nadwyżki tlenku (lub tlenków). Zmniejszenie gradientu koncentracji nadwyżki tlenku (lub tlenków) możliwe jest przez:

- zmniejszenie prędkości wzrostu kryształu,
- właściwe dobranie składu wyjściowego roztopu,
- używanie do krystalizacji materiałów wyjściowych wysokiej czystości.

Maksymalna prędkość wzrostu przy której nie obserwuje się jeszcze zarodkowania i krystalizacji tuż przed powierzchnią rosnącego kryształu, może być nazywana **krytyczną prędkością wzrostu**.

Do grupy parametrów technologicznych, które należy dobrać i zoptymalizować przed rozpoczęciem procesu należą również: położenie tygla w cewce, rodzaj dogrzewacza (aktywny, pasywny) oraz rodzaj i kształt używanych podczas procesu osłon ceramicznych. Ten kompleks czynników, które można nazwać **konfiguracją termiczną** ma zasadniczy wpływ na wartości gradientów temperatury w roztopie i ponad jego powierzchnią.

Przechłodzenie stężeniowe może być wyeliminowane również przez zwiększenie gradientu temperatury w pobliżu frontu krystalizacji. Zwiększenie gradientu temperatury wyłącznie w pobliżu frontu krystalizacji praktycznie nie jest możliwe. Celowe zwiększanie gradientów temperatury w całym układzie: osłony ceramiczne - tygiel - kryształ - roztop jest zdecydowanie niepożądane. Zwiększenie gradientów temperatury w całym układzie może prowadzić do niekontrolowanych zmian w kształcie frontu krystalizacji oraz do powstawania naprężeń termicznych w otrzymany krysztale. Dlatego też, dobierając zespół parametrów nazwanych skrótowo konfiguracją termiczną należy, kosztem ograniczenia prędkości wzrostu, dążyć do obniżenia gradientów temperatury zarówno w roztopie jak i ponad nim, w takim jednak stopniu aby możliwy był wzrost kryształu bez przechłodzenia stężeniowego.

## 2. Podstawowe określenia i definicje

Podczas wzrostu monokryształu roztop przemieszcza się w wyniku **swobodnej konwekcji** związanej z różnicami temperatur występującymi w tyglu. Jeżeli rosnący kryształ nie obraca się lub obraca z małą prędkością w roztopie występuje wyłącznie konwekcja swobodna. Roztop z dna tygla przemieszcza się wzdłuż ścianek ku powierzchni, a następnie ku centrum tygla i dalej w dół w kierunku dna. W warunkach, w których w roztopie występuje wyłącznie konwekcja swobodna mamy do czynienia ze wzrostem kryształu z wypukłym frontem krystalizacji. Granica faz kryształ-roztop wygięta jest w głąb roztopu i odwzorowuje kształt izotermi odpowiadającej temperaturze krystalizacji.

Wypukłość granicy faz kryształ - roztop zależy od wielu czynników a przede wszystkim od lepkości roztopu i wielkości maksymalnej różnicy temperatur w roztopie. Im mniejsza lepkość i różnica temperatur w roztopie tym mniejsza jest wypukłość frontu krystalizacji. W pewnych obszarach powierzchni granicznej kryształ - roztop, bliskich określonym ścianom krystalograficznym, możliwy jest wzrost kryształu na płaskich gładkich powierzchniach. Te płaskie gładkie powierzchnie na froncie krystalizacji, odpowiadające określonym płaszczyznom krystalograficznym, zwane są **facetkami**. Powstawanie facetek podczas wzrostu kryształu objaśniane jest wybiórczą adsorbcją na różnych ścianach krystalograficznych [18]. Centralna część kryształu, wzrastająca częstokroć na jednej określonej płaszczyźnie krystalograficznej, zwana jest **rdzeniem**.

Zarodek obracany jest w celu zmniejszenia radialnych niejednorodności temperatury wynikających z tego, że zazwyczaj centrum termiczne tygla jest nieznacznie przesunięte w stosunku do osi obrotu zarodka. Rezygnacja z obrotów zarodka prowadzi zazwyczaj do deformacji rosnącego kryształu.

W dalszej części procesu krystalizacji przy większej średnicy kryształu zwiększanie obrotów zarodka może spełniać dodatkową bardzo ważną funkcję. Obracający się kryształ dzięki lepkości i siłom tarcia działa na przylegające do niego warstwy roztopu i wywołuje w obszarze pod kryształem powstanie zawirowania. Po osiągnięciu pewnej prędkości obrotowej, zawirowanie to przechodzi w obszar roztopu o **konwekcji wymuszonej** przez obracający się kryształ. Wywołany tą konwekcją strumień cieczy skierowany jest z głębi tygla ku powierzchni stanowiącej granicę faz rosnącego kryształu i roztopu (przeciwnie do strumienia cieczy konwekcji swobodnej). Wielkość obszaru roztopu objętego konwekcją wymuszoną, jej stabilność jak też prędkość strumienia cieczy skierowanego na rosnący kryształ zależy, przy ustalonych pozostałych parametrach, od prędkości obrotowej kryształu. Ponieważ temperatura roztopu w dowolnym punkcie tygla jest wyższa od temperatury krystalizacji, skierowanie strumienia cieczy na rosnący kryształ powoduje częściowe lub całkowite stopienie wypukłości frontu krystalizacji (tzw. "**melt-back**"). Tak więc prędkość obrotowa zarodka może w niektórych wypadkach pozwalać na kontrolę kształtu granicy faz kryształ -roztop.

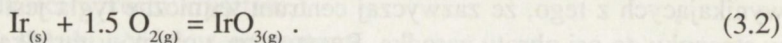
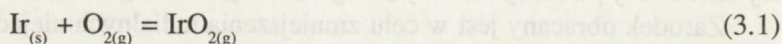
Przy grzaniu indukcyjnym tygiel jest wypychany z cewki w wyniku oddziaływań elektromagnetycznych pomiędzy prądem płynącym przez cewkę a prądami wirowymi indukowanymi w tyglu. **Lewitacja**, czyli pozorne zmiany wagi tygla przy zmianie mocy generatora, nie wpływa bezpośrednio na proces krystalizacji. Wpływa natomiast na po-

miar wagi tygła i dlatego musi być uwzględniana przy stosowaniu automatyki. Wartość i znak współczynnika lewitacji zależą głównie od położenia tygła względem cewki.

### 3. SKŁADNIKI OTOCZENIA KRYSTAŁU

#### 3.1. ATMOSFERA OCHRONNA

Kryształowany materiał nie może reagować z materiałem tygła ani z otaczającą atmosferą. Niektóre mniej trwałe tlenki odparowują (sublimacja) lub ulegają w trakcie topnienia częściowemu rozpadowi (dysocjacji termicznej). Dysocjacji termicznej towarzyszy wydzielanie się wolnego tlenu, w wyniku czego mamy do czynienia z częściową redukcją stopionego związku. Jednocześnie oddziaływanie roztopu z materiałem tygła odbywa się głównie przez produkty dysocjacji najbardziej nietrwałego tlenku. Reakcje te zachodzą na wewnętrznej powierzchni tygła i powstające w ich wyniku tlenki rozpuszczają się w roztopie. W wypadku tygła irydowego endotermiczne reakcje irydu z tlenem [19] mogą być przedstawione w następujący sposób:



Powstałe tlenki irydu przenoszone są przez prądy konwekcyjne do obszarów o niższej temperaturze i tam ulegają ponownemu rozpadowi według odwrotnych reakcji (3.1) i (3.2). W rezultacie w roztopie pojawiają się drobne ziarenka metalicznego irydu, które przy niekorzystnych warunkach wzrostu mogą wbudowywać się w rosnący kryształ. Zwiększenie ciśnienia cząstkowego tlenu w atmosferze ochronnej może spowodować zahamowanie lub zmniejszenie dysocjacji termicznej topionego związku. Zawartość tlenu w atmosferze ochronnej przy używaniu tygła irydowego nie powinna być jednak zbyt wysoka ze względu na to, że byłby on szybko rozpylany na zimnych częściach aparatury za pośrednictwem odwracalnych reakcji z tlenem, które mogą być traktowane jako chemiczne reakcje transportujące [19,20]. Hermetyczna komora pozwala na pracę w atmosferze obojętnej, utleniającej o dowolnym ciśnieniu cząstkowym tlenu lub redukującej. Poza tym w celu utrudnienia dysocjacji termicznej i procesu parowania roztopu lub jednego z jego składników można używać specjalnej komory umożliwiającej pracę pod wysokim ciśnieniem.

#### 3.2. TYGŁE I DOGRZEWACZE

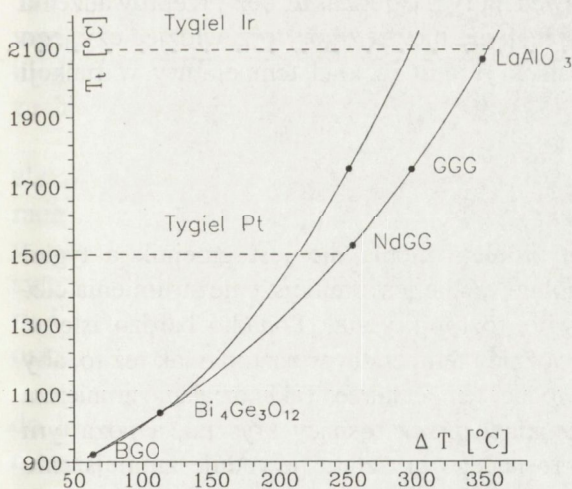
W przypadku krystalizacji materiałów tlenkowych metodą Czochralskiego najczęściej stosowanym materiałem na tygłe są metale: platyna lub iryd. Temperatura topnienia tygła musi być wyższa od temperatury topnienia krystalizowanego materiału, zwiększonej o różnicę

### 3. Składniki otoczenia kryształu

temperatur między ściankami tygla, a granicą faz kryształ-roztop. Ta różnica zmienia się w zależności od rodzaju krystalizowanego materiału, jego temperatury krystalizacji, rodzaju użytej izolacji termicznej, stosowanego systemu grzania, położenia tygla w strefie grzejnej i rodzaju użytego dogrzewacza od kilkudziesięciu do kilkuset °C. Gradienty temperatury określające maksymalną różnicę temperatur w roztopie (między temperaturą przy ściance tygla a temperaturą krystalizacji) podawane przez różnych autorów [21-28] mają wartości znacznie różniące się między sobą. Jednocześnie im wyższa temperatura krystalizacji tym większe są rozbieżności w przedstawianych wartościach pomiarowych. Przykładowo w pracach [26-28] podane są wartości gradientów temperatury mierzone w roztopie granatu gadolinowo galowego (GGG) w tyglach o średnicy od 3.8 cm do 14.4 cm. Wartości te mieszczą się w granicach od 7 - 140°C/cm, co odpowiada maksymalnym różnicom temperatury w roztopie od 50 do 350°C. Analiza prezentowanych w tych pracach wyników pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

- pomiary prowadzone metodami optycznymi zdecydowanie zaniżają wartości gradientu temperatury w porównaniu do pomiarów przeprowadzonych za pomocą termopary,
- im większa średnica tygla, tym mniejsze gradienty temperatury w roztopie,
- prezentowane wyniki dotyczą pomiarów w roztopie bez podania miejsc, dla których mierzono różnicę temperatur. Prawdopodobnie jest to powód tak dużego rozrzutu zmierzonych wartości,
- żaden z pomiarów nie uwzględnia różnicy temperatur występującej w cienkiej warstwie dyfuzyjnej roztopu tuż przy rosnącym kryształu.

Reasumując, jeżeli powiększyć zmierzone wartości różnicy temperatur w roztopie o wartość różnicy temperatur występującej w cienkiej warstwie dyfuzyjnej, to średnia wartość maksymalnej różnicy temperatur w tyglu dla GGG wynosi między 250 - 300 °C.



**Rys. 3.1** Zależność maksymalnej różnicy temperatury w tyglu  $\Delta T$  od temperatury topnienia  $T_t$ .

Postępując zgodnie z zasadą przedstawioną na przykładzie GGG można z całkowicie wystarczającą dla celów praktycznych dokładnością określić diagram wiążący temperaturę topnienia z odpowiadającą jej maksymalną różnicą temperatur w tyglu. Zależność taka, w postaci ograniczonego liniami ciągłymi przedziału najbardziej prawdopodobnych wartości maksymalnej różnicy temperatur w tyglu, pokazana została na Rys. 3.1. Z rozważań tych wynika, że przy uwzględnieniu niewielkiego marginesu bezpieczeństwa nie należy używać tygla platynowego do krystalizacji materiałów o temperaturze topnienia powyżej 1500°C, a irydowego powyżej 2100°C.

Podczas krystalizacji stosować można dwa typy dogrzewaczy aktywny stojący bezpośrednio na tyglu irydowym i pasywny ustawiany na ceramicznej podkładce tuż ponad tygłem. Dogrzewacz ma kształt rurki, zazwyczaj tej samej średnicy co tygiel, lecz nieco dłuższej. W górnej części jest ona zamknięta denkiem z otworem przez który przechodzi uchwyt zarodka, a w dolnej części posiada wycięcie przez które można obserwować wzrost kryształu. Dogrzewacz pasywny rozcięty jest wzdłuż tak, aby nie tworzył zamkniętego zwoju i nie był nagrzewany przez prądy wirowe. Tak więc dogrzewacz aktywny jest podgrzewany przez cewkę indukcyjną w trakcie wyciągania monokryształu a pasywny powoduje wyłącznie zmniejszenie gradientów temperatury w osłanianym przez niego obszarze ze względu na lepszą przewodność cieplną metalu niż ceramiki.

Zredukowanie strat ciepła w obszarze ponad roztopem analizowane było w pracach [29-31], jednakże zdecydowaną poprawę rozkładu temperatur w obszarze ponad powierzchnią roztopu uzyskano dopiero przez stosowanie specjalnego kształtu cewki indukcyjnej [32]. Cewka taka składa się z dwóch sekcji: dolnej nagrzewającej tygiel i górnej współpracującej z aktywnym dogrzewaczem. W zależności od temperatury topnienia krystalizowanego materiału i pożądanego zmniejszenia gradientów temperatury nad roztopem stosuje się od jednego do trzech zwoi w górnej sekcji cewki. Przerwa między sekcjami cewki spełnia dwa podstawowe zadania. Pozwala na prowadzenie obserwacji przez okienko wycięte w dolnej części dogrzewacza, a ponadto zmniejsza gęstość prądów wirowych indukowanych w aktywnym dogrzewaczu, na tym odcinku jego ścianki, na którym wycięte jest okienko.

Inną modyfikacją układu grzejnego stosowaną czasami przy krystalizacji materiałów o bardzo wysokiej temperaturze topnienia, lub przy wyciąganiu monokryształów o dużej średnicy [33] jest nakrycie tygla pierścieniem irydowym. Pierścień ten zmniejsza odprowadzanie ciepła z powierzchni roztopu i pionowe gradienty temperatury w obszarze pomiędzy powierzchnią roztopu a górną krawędzią tygla. Jednakże bez przeprowadzenia pomiarów, dla określonej konfiguracji termicznej, nie można z góry przewidzieć czy jego zastosowanie zapewni optymalny dla wzrostu kryształu rozkład temperatury w funkcji odległości od powierzchni roztopu.

### 3.3. OSŁONY CERAMICZNE

Przy grzaniu indukcyjnym, w którym źródłem ciepła nie jest grzejnik a tygiel (i ewentualnie aktywny dogrzewacz) szczególnie ważne jest zmniejszenie strumienia ciepła odprowadzanego na zewnątrz układu tygiel-roztop-kryształ. Ponadto bardzo istotne jest zarówno utrzymywanie jak najmniejszej różnicy temperatur w roztopie jak też to, aby cały kryształ znajdował się w obszarze o jednorodnej temperaturze. Takie działanie zmniejsza strumień ciepła odprowadzany na zewnątrz układu przez rosnący kryształ, a poza tym zmniejszenie gradientu temperatury wzdłuż rosnącego kryształu powoduje zmniejszenie występujących w nim naprężeń termicznych. W praktyce osiąga się to przez stosowanie ceramicznych ekranów cieplnych osłaniających tygiel i przestrzeń ponad nim, a także



### 3. Składniki otoczenia kryształu

przez stosowanie dogrzewacza, najczęściej z takiego samego materiału jak materiał tygla.

Najczęściej stosowanym materiałem na ekrany cieplne jest ceramika z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wysoka temperatura topnienia, doskonała stabilność w wysokich temperaturach i wytrzymałość mechaniczna stawia ten materiał na pierwszym miejscu do użycia przy krystalizacji materiałów o temperaturze topnienia poniżej 1950 - 2000°C. W celu polepszenia izolacji tygla najkorzystniej jest niewielką przestrzeń pomiędzy tygłem i osłoną ceramiczną (zarówno na dnie jak i przy ściankach tygla) wypełnić zasypką z granulatu na bazie  $\text{ZrO}_2$  i/lub matą z tego materiału. Ta niewielka przestrzeń poza polepszeniem izolacji zabezpiecza osłony ceramiczne przed pękaniem związanym z różnicą współczynników rozszerzalności tygla i ceramiki lub z deformacją tygla. Mata cyrkonowa jest doskonałym materiałem izolacyjnym. Jednakże stosowanie maty cyrkonowej w bezpośrednim kontakcie z tygłem irydowym do krystalizacji materiałów o temperaturze topnienia powyżej 1700°C zazwyczaj prowadzi do częściowego jej stopienia i pokrycia powierzchni zewnętrznej ścianki tygla stopionym materiałem. Doprowadzenie do takiej sytuacji powoduje pogorszenie się własności izolacyjnych osłon, a co za tym idzie zwiększa odprowadzanie ciepła na zewnątrz układu. Ponadto wiąże się to z koniecznością kłopotliwego oczyszczania zewnętrznych ścian tygla po zakończeniu procesu krystalizacji. Kontakt tygla z granulatem na bazie  $\text{ZrO}_2$ , nawet podczas krystalizacji materiałów o bardzo wysokiej temperaturze topnienia, praktycznie nigdy nie prowadzi do stopienia się granulatu i pokrycia ścianek tygla przez stopiony materiał izolacyjny. Najlepszym rozwiązaniem, zapewniającym możliwość pracy w bardzo wysokich temperaturach i najmniejsze straty ciepła, jest wyłożenie matą cyrkonową wewnętrznej ścianki tygla z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i wypełnienie granulatem przestrzeni pomiędzy matą a tygłem irydowym. Reakcje chemiczne pomiędzy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i granulatem lub matą cyrkonową w temperaturach poniżej 2000°C są praktycznie zaniedbywalne.

Innymi materiałami na zewnętrzne osłony ceramiczne mogą być:  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Temperatury topnienia tych materiałów są wyższe niż  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jednakże mają one inne wady. Ceramika  $\text{MgO}$  o temperaturze topnienia około 2640°C powyżej 1700°C zaczyna ulegać dysocjacji. Ponadto w kontakcie z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w wyższych temperaturach zaczyna zachodzić reakcja syntezy spinelu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Ceramika  $\text{ZrO}_2$  byłaby idealnym materiałem na osłony gdyby nie jej przewodność elektryczna w wysokich temperaturach. Przy grzaniu indukcyjnym grozi to w temperaturach powyżej 2000°C (w zależności od gęstości ceramiki) wzbudzeniem prądów wirowych w ceramice i przejściem przez nią funkcji grzejnika. Doprowadzenie do takiej sytuacji zazwyczaj związane jest z gwałtownym niekontrolowanym wzrostem temperatury i jeżeli nie zostanie natychmiast obniżona moc generatora nastąpi stopienie zarówno osłon z  $\text{ZrO}_2$  jak też i tygla irydowego.

Zasadniczą wadą ceramiki z  $\text{Y}_2\text{O}_3$  jest jej wysoka cena. Ponadto nie można dopuścić do jej kontaktu z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ponieważ w temperaturze powyżej 1600°C zacznie zachodzić reakcja syntezy granatu itrowo glinowego (temperatura topnienia około 1900°C).

Temperatury topnienia i prężności par materiałów ceramicznych [34] stosowanych na osłony zestawiono w Tabeli 1. Materiał oznaczony przez producenta symbolem  $\text{ZrO}$  to mata

i granulaty cyrkonowy, którego podstawowym składnikiem jest  $ZrO_2$ . Dokładny skład chemiczny tych materiałów, jak też sposób ich wytwarzania nie zostały ujawnione w tej publikacji.

**Tabela 1.** Temperatury topnienia i prężności par dla wybranych materiałów ceramicznych stosowanych na osłony w procesach wzrostu kryształów metodą Czochralskiego.

Materiał	Temperatura w °C przy ciśnieniu par		Temperatura topnienia w °C
	$10^{-2}$ hPa	$10^{-1}$ hPa	
$Al_2O_3$	2050	-	2046
MgO	1700	1900	2640
$Y_2O_3$	2300	-	2410
$ZrO_2$	2400	2600	2700
ZrO	2000	2200	2200

### 3.4. POŁOŻENIE TYGŁA W CEWCE

Zarówno przy grzaniu oporowym jak i indukcyjnym położenie tygla w komorze grzejnej decyduje o tym, które miejsce w roztopie będzie miało najwyższą temperaturę. Przy grzejniku oporowym miejsce o najwyższej temperaturze w komorze znajduje się najczęściej trochę powyżej środkowej części grzejnika. Przy ustawieniu tygla w takim położeniu, że jego dno znajduje się na tym poziomie, najwyższa temperatura w roztopie panuje przy ściance na dnie tygla. Obniżenie położenia tygla w komorze grzejnej powodować będzie przemieszczanie się punktu o najwyższej temperaturze w roztopie wzdłuż ścianki tygla ku powierzchni roztopu. Optymalne położenie tygla (najniższe gradienty temperatury w roztopie i nad jego powierzchnią) występuje wtedy, gdy górna jego krawędź znajdzie się w pobliżu lub nieznacznie poniżej poziomu, na którym panuje najwyższa temperatura.

Przy grzaniu indukcyjnym sytuacja jest analogiczna. Położenie miejsca o najwyższej temperaturze w roztopie zależy od położenia tygla w cewce indukcyjnej. Gdy górna krawędź tygla znajduje się znacznie powyżej górnej krawędzi cewki, najwyższa temperatura w roztopie panuje przy ściance na dnie tygla. Pomiary rozkładu temperatur w roztopie przeprowadzone dla różnych położenia tygla pokazują, że sytuacja taka utrzymuje się aż do momentu, gdy górna krawędź tygla znajduje się nieznacznie powyżej pierwszego zwoju cewki. Przy dalszym obniżaniu tygla miejsce o najwyższej temperaturze w roztopie bardzo szybko przemieszcza się wzdłuż ścianki tygla ku powierzchni tak, że najwyższa temperatura występuje przy ściance tygla w pobliżu powierzchni roztopu.

Zmiany położenia tygla w cewce mają także pewien wpływ na wartość maksymalnej różnicy temperatur w roztopie. Maksymalna różnica temperatur w roztopie ma największą wartość, gdy górna krawędź tygla znajduje się powyżej górnej krawędzi cewki. Najmniejsza różnica temperatur w roztopie występuje w wąskim obszarze położenia tygla, począwszy od górnej krawędzi tygla na wysokości górnej krawędzi pierwszego zwoju cewki, aż do jego dolnej krawędzi. Optimum to nie jest ostre i zależy ponadto od: kształtu cewki, tygla, rodzaju i kształtu dogrzewacza i użytych osłon ceramicznych. Dlatego też jako optymalne położenie tygla w cewce indukcyjnej przyjmuje się zazwyczaj górną krawędź tygla na wysokości pierwszego zwoju cewki indukcyjnej.

Przy stosowaniu najpopularniejszego z rozwiązań systemu automatyki opartego na ważeniu tygla konieczna jest znajomość wartości i znaku współczynnika lewitacji. Jak wspomniano w rozdziale 2 lewitacja zależy głównie od położenia tygla względem cewki. Najwyższa ujemna wartość współczynnika lewitacji występuje przy tyglu wysuniętym powyżej górnej krawędzi cewki. Przy obniżaniu położenia górnej krawędzi tygla bezwzględna wartość współczynnika lewitacji maleje, a następnie zmienia znak na przeciwny (tygiel zaczyna być wypychany do dołu - pozorny wzrost wagi tygla przy wzroście mocy z generatora). Ma to miejsce w momencie gdy połowa wysokości tygla znajduje się nieznacznie powyżej połowy wysokości cewki. Położenie takie praktycznie nigdy nie jest stosowane. Typowe warunki pracy to niewielkie ujemne wartości współczynnika lewitacji.

Wyznaczenie znaku i wartości współczynnika lewitacji polega na zważeniu tygla w temperaturze odpowiadającej w przybliżeniu temperaturze rozpoczęcia procesu krystalizacji ( $m_{P100\%}$ ), a następnie obniżeniu mocy o określoną wartość np. 5% i ponownym odczytaniu wagi tygla ( $m_{P95\%}$ ). Współczynnik lewitacji ( $L$ ) jest to liczba określająca pozorną zmianę masy wyrażoną w [g] na określoną zmianę sygnału napięcia sterującego mocą generatora (działki na potencjometrze lub mV),

$$L = \Delta m / \Delta P = (m_{P100\%} - m_{P95\%}) / (P_{100\%} - P_{95\%}) . \quad (3.3)$$

## 4. DOBÓR SKŁADU WYJŚCIOWEGO

### 4.1. SKŁAD FAZY TOPIĄCEJ SIĘ KONGRUENTNIE, PAROWANIE, DYSOCJACJA

W trakcie wyciągania monokryształu z tygla wykrystalizowuje materiał o składzie fazy topiącej się kongruentnie (lub bardzo bliski temu składowi). Ponieważ materiał wyjściowy jest mieszaniną tlenków, w trakcie krystalizacji może ubywać z powodu parowania tlenek o najwyższej prężności par w temperaturze krystalizacji.

Jednym z podstawowych warunków otrzymania materiału o wysokiej jakości strukturalnej jest utrzymanie stałego składu roztopu. Nie zmieniający się w trakcie wzrostu

kryształu skład roztopu zapewnia stały wzdłuż kierunku wzrostu skład monokryształu bez zmian i fluktuacji wartości stałej sieci i koncentracji poszczególnych składników. Aby zapewnić nie zmieniający się skład roztopu krystalizację należy rozpoczynać ze składu wyjściowego bliskiego składowi fazy topiącej się kongruentnie z ewentualną korektą w kierunku składnika o najwyższej prężności par w temperaturze krystalizacji. Przy właściwym doborze wielkości korekty składu, parowanie jednego ze składników będzie kompensowane przez ubywanie z tygla materiału o składzie topiącym się kongruentnie.

#### 4.2. ZASADY POSTĘPOWANIA PRZY DOBORZE SKŁADU WYJŚCIOWEGO DLA KRYSZTAŁU SKŁADAJĄCEGO SIĘ Z DWU I WIĘCEJ TLENKÓW (GRANATY, GELENITY, $K_2NiF_4$ )

Do określenia składu wyjściowego roztopu niezbędna jest znajomość składu topiącego się kongruentnie oraz prędkości parowania składnika o najwyższej prężności par w temperaturze krystalizacji. Praktyczny sposób doboru składu wyjściowego można przedstawić na przykładzie krystalizacji granatu (GGG). Wielu autorów w pracach dotyczących krystalizacji GGG metodą Czochralskiego donosiło o zaobserwowanej różnicy między składem kryształu a: składem stechiometrycznym [35], składem próbek polikrystalicznych [36,37], jak również monokryształów otrzymywanych z roztworu wysokotemperaturowego [38]. Zaobserwowano również silną zależność stałej sieci GGG od składu wyjściowego roztopu [39]. Skład fazy topiącej się kongruentnie granatu gadolinowo-galowego został określony przez Alliberta [40] jako 38,15 mol %  $Gd_2O_3$  i 61,85 mol %  $Ga_2O_3$ . Odpowiada to składowi kryształu określonego wzorem  $Gd_{3+x}Ga_{5-x}O_{12}$ , gdzie  $x = 0,052$ . W trakcie wyciągania monokryształu z powodu parowania  $Ga_2O_3$  roztop ubożeje w ten składnik. Dla skompensowania tego ubytku roztop musi zawierać pewien nadmiar  $Ga_2O_3$  w stosunku do składu topiącego się kongruentnie. Powierzchnia, z której odparowuje  $Ga_2O_3$  znajduje się w promieniowym gradiencie temperatury. Prędkość parowania  $Ga_2O_3$  rośnie wykładniczo z temperaturą [35]. Bez dokładnej znajomości rozkładu temperatury nie można jednocześnie określić prędkości parowania na jednostkę powierzchni. Ponadto ponieważ temperatura w pobliżu ścianek tygla jest wyższa niż w jego centrum, intensywność parowania jest największa w pobliżu ścian tygla. Dlatego też można powiedzieć, że za wartość prędkości parowania praktycznie odpowiedzialna jest temperatura tygla, a nie temperatura w pobliżu frontu krystalizacji.

Prosta metoda pozwalająca, bez znajomości prędkości parowania, określić nadwyżkę  $Ga_2O_3$  w stosunku do składu topiącego się kongruentnie pokazana została w pracy Maki-no [41]. Przy założonej konfiguracji termicznej, ustalonej prędkości wzrostu oraz tej samej w kolejnych eksperymentach średnicy kryształu można tak dobrać skład wyjściowy roztopu, aby nie zmieniał się on w trakcie krystalizacji. Prowadzi to do otrzymania monokryształu o stałym składzie i nie zmieniającej się wzdłuż kryształu stałej sieci. W pracy tej badano zmiany stałej sieci kryształów GGG wzdłuż kierunku wzrostu w funkcji różnych składów wyjściowych poczynawszy od 60.6 % mol. aż do 63.5 % mol.  $Ga_2O_3$ .

#### 4. Dobór składu wyjściowego

Stwierdzono, że dla składu 62.1 % mol.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (odpowiada to wartości  $x = 0.032$  jeżeli skład roztopu wyrazić tym samym wzorem co skład kryształu) uzyskano monokryształ GGG o niezmienną się stałą sieci wzdłuż kierunku wzrostu ( $a = 12.3835 \text{ \AA}$ ). Określono skład monokryształu jako 61.87 % mol.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , co pozostaje w doskonałej zgodności z wynikami Alliberta. Ponieważ krystalizacja prowadzona była ze składu bogatszego w  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  skład monokryształu powinien być odchylny (0.02 % mol.) w tym samym kierunku od składu topiącego się kongruentnie.

Stały skład roztopu podczas krystalizacji można utrzymać albo przez dostosowanie szybkości wyciągania do składu wyjściowego roztopu, albo przy zadanej szybkości wyciągania przez dobranie składu wyjściowego przy innych warunkach ustalonych. Należy jednak pamiętać o tym, że zmiany szybkości wzrostu kryształu wpływają ujemnie na jego jakość wywołując zawsze lokalną zmianę składu kryształu.

W zależności od stosowanych warunków wzrostu różni autorzy podają nieznacznie różniące się wartości składu, z którego rozpoczynano krystalizację GGG ( $0.025 < x < 0.032$ ), przy czym nie ma rozbieżności co do składu fazy topiącej się kongruentnie, jak też do odpowiadającej tej fazie wartości stałej sieci.

Analizując wartości składu topiącego się kongruentnie w całej rodzinie granatów galowych ziem rzadkich i itru należy zwrócić uwagę na to, że skład ten dla wszystkich granatów jest bogatszy w tlenek ziemi rzadkiej i może być przedstawiony w postaci wzoru  $\text{Re}_3[\text{Re}_x\text{Ga}_{2-x}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  lub  $\text{Re}_{3+x}\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ .

Jeżeli uszeregujemy rozpatrywaną rodzinę granatów według promienia jonu ziemi rzadziej od największego do najmniejszego to:

- wartość "x" określająca we wzorze nadwyżkę tlenku ziemi rzadkiej lub itru dla składu topiącego się kongruentnie rośnie od wartości bliskiej zeru dla granatu prazeodymowego przez około 0.02 dla granatu neodymowego do około 0.08 dla granatów dysprozowego i holmowego aż, do 0.11 dla granatu itrowo galowego,

- podobnie wartości "x" dla składów wyjściowych zmieniają się od zera dla granatu prazeodymowego do 0.09 dla itrowego [42],

- temperatury topnienia rosną od 1515°C dla NdGG do około 1800°C dla YGG [43],

- maksymalne prędkości wzrostu monokryształów rosną od 5.6 mm/h dla NdGG do 7.6 mm/h dla DyGG i HoGG [43],

W przypadku krystalizacji materiałów składających się z trzech lub więcej tlenków nie ma możliwości określenia tak prostego algorytmu postępowania przy określeniu właściwego składu wyjściowego roztopu. W takiej sytuacji proponowana przez autora metoda postępowania sprowadza się do wykonania następujących czynności:

- określenie składu topiącego się kongruentnie,

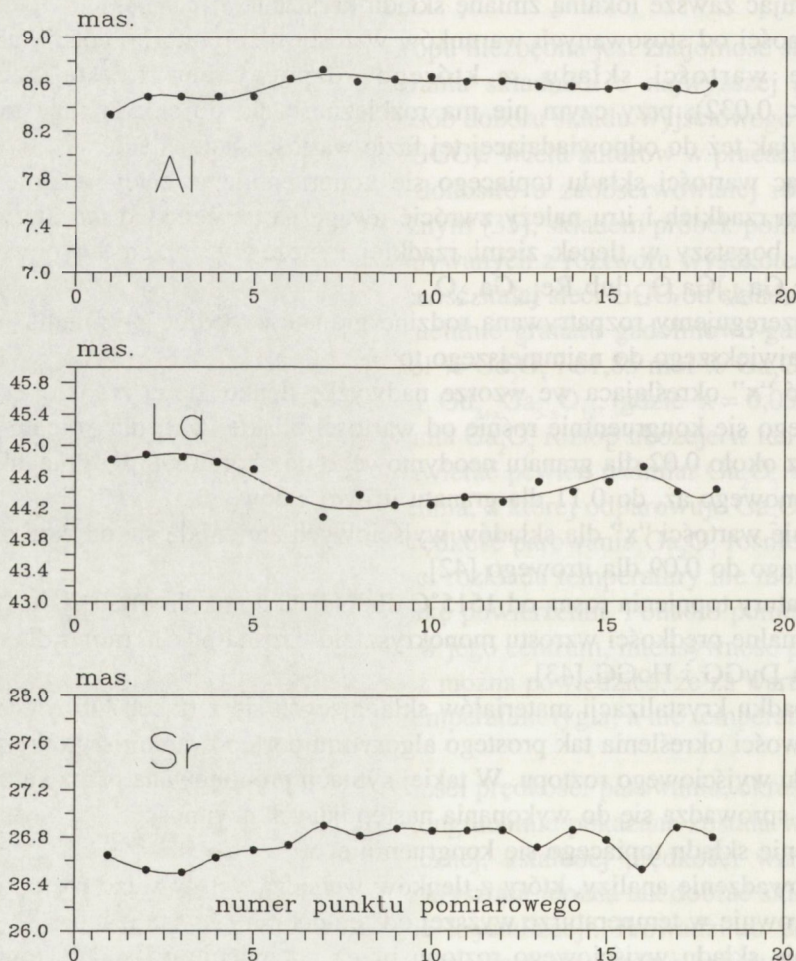
- przeprowadzenie analizy, który z tlenków wchodzących w skład roztopu najintensywniej odparowuje w temperaturze wyższej od temperatury krystalizacji,

- ustalenie składu wyjściowego roztopu przez odchylenie od składu topiącego się kongruentnie w kierunku większej koncentracji tlenku o najwyższej prężności par w temperaturze krystalizacji,

- przeprowadzenie analiz chemicznych składu próbek pochodzących z obszarów na początku i końcu części walcowej otrzymanego kryształu lub określenie zmian składu na monokrystalicznej próbce wyciętej z części walcowej monokryształu równoległe do kierunku wzrostu,

- ponowne skorygowanie na tej podstawie składu wyjściowego roztopu i powtarzanie tej czynności aż do uzyskania jednakowego składu początku i końca otrzymanego kryształu.

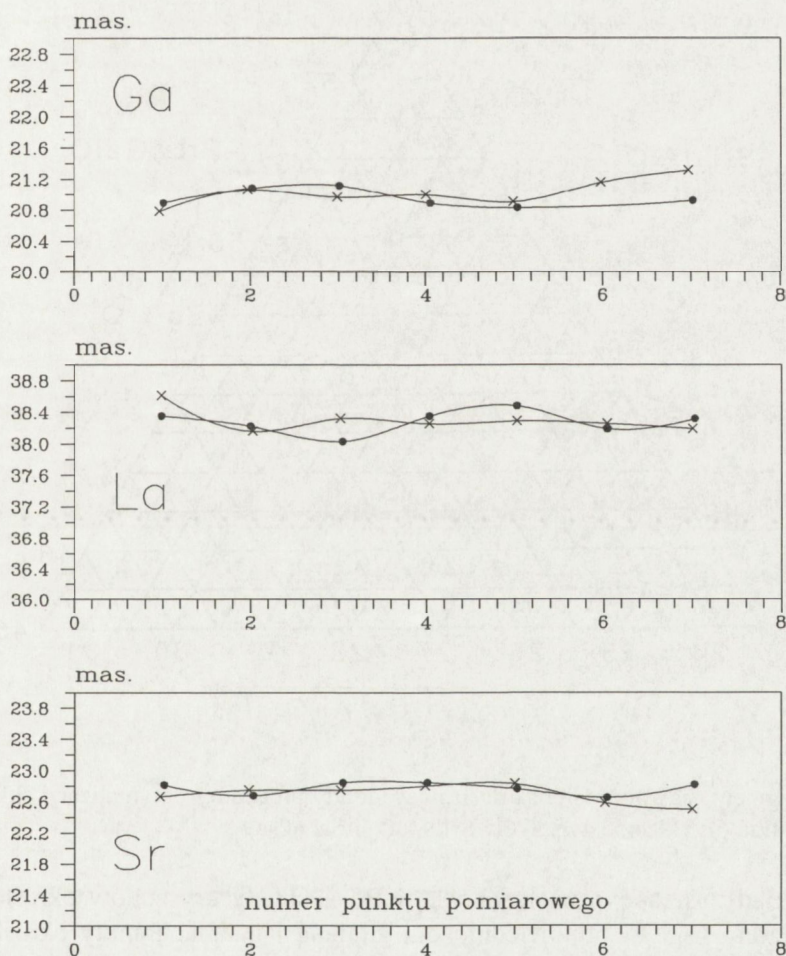
Przykładem zastosowania tej procedury może być określenie przez autora składów początkowych roztopu do krystalizacji dwóch materiałów o strukturze  $K_2NiF_4$  ( $SrLaAlO_4$  i  $SrLaGaO_4$ ) [44]. Dla obu tych materiałów skład fazy topiącej się kongruentnie różni się na tyle od składu stechiometrycznego, że rozpoczęcie krystalizacji ze składu stechiometrycznego nie prowadzi do otrzymania nawet małego fragmentu przezroczystego mono-



Rys. 4.1. Pomiary koncentracji pierwiastków Sr, La i Al w monokryształe  $SrLaAlO_4$  na płytce wyciętej wzdłuż kierunku wzrostu w funkcji odległości od początku kryształu [44].

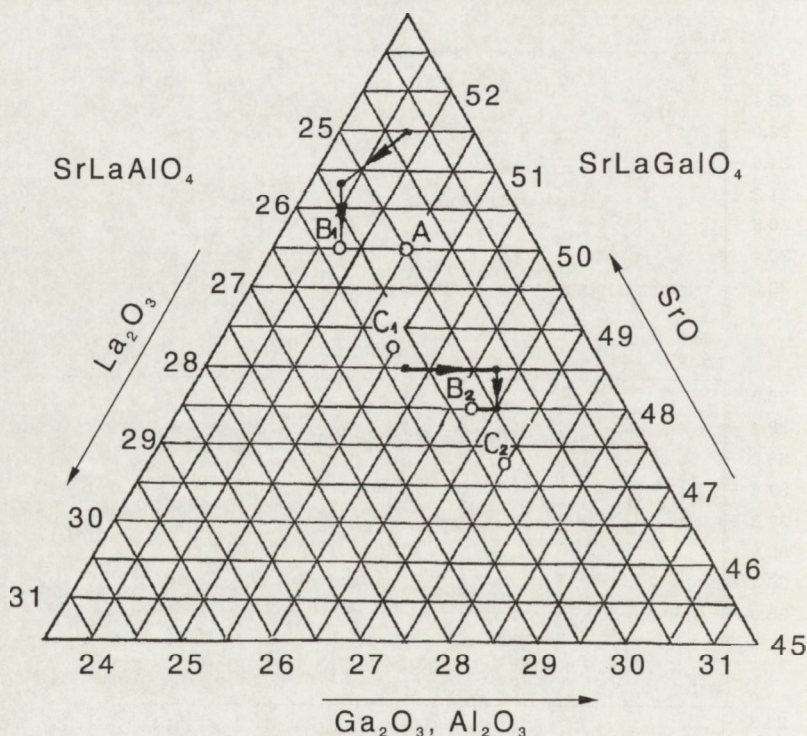
#### 4. Dobór składu wyjściowego

kryształu. Odchylenie składu roztopu w kierunku bogatszym w  $\text{La}_2\text{O}_3$  i/lub  $\text{SrO}$  dla  $\text{SrLaAlO}_4$  i w  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  i/lub  $\text{La}_2\text{O}_3$  dla  $\text{SrLaGaO}_4$  przy jednoczesnym obniżeniu prędkości wzrostu prowadzi do uzyskania przezroczystych fragmentów, w początkowej części rosnącego monokryształu. Z przezroczystych fragmentów monokryształów wycięte zostały płytki równoległe do kierunku wzrostu. Na próbkach tych przeprowadzono mikrosondą elektryczną (EPMA - Electro Probe Micro Analysis) pomiary koncentracji pierwiastków Sr, La i Al lub Ga w punktach leżących na linii równoległej do kierunku wzrostu. Wyniki przedstawiono w postaci wykresu zmian koncentracji poszczególnych pierwiastków w funkcji długości kryształu. Ze względu na niską dokładność bezwzględnej tej metody bazowano wyłącznie na względnych zmianach składu kryształu. Nanosząc wyniki odpowiadające początkowej i końcowej części kryształu na diagram Gibbsa określano, w którym kierunku



Rys. 4.2. Pomiary koncentracji pierwiastków Sr, La i Ga w monokryształe  $\text{SrLaGaO}_4$  na płytce wyciętej wzdłuż kierunku wzrostu w funkcji odległości od początku kryształu [44].

ku zmieniał się skład monokryształu w trakcie krystalizacji. Przyjmowano, że jest to równoznaczne z odchyleniem się w tym samym kierunku początkowego składu roztopu. Skład roztopu był następnie korygowany w kierunku przeciwnym i powtarzano proces krystalizacji. Procedurę tę powtarzano tak długo, aż uzyskany kryształ był przezroczysty na całej długości, a pomiary wykonane na płycie wyciętej wzdłuż kierunku wzrostu nie wykazywały zmian koncentracji pierwiastków wzdłuż całego odcinka odpowiadającego części walcowej monokryształu. Przedstawiony powyżej schemat postępowania najlepiej wyjaśniają rysunki. Wyniki pomiarów koncentracji poszczególnych pierwiastków w funkcji długości kryształu dla glinianu i galanu przedstawione zostały na Rys. 4.1 i 4.2. Składy wyjściowe roztopów naniesione na fragment diagramu Gibbsa i ich korekty przedstawiono na Rys. 4.3. Skład stechiometryczny dla obu związków oznaczony jest literą A.



Rys. 4.3. Fragment diagramu Gibbsa ilustrujący zasady procedury optymalizacji składu wyjściowego roztopu na przykładzie związków  $\text{SrLaAlO}_4$  i  $\text{SrLaGaO}_4$ .

Optymalne składy roztopów oznaczono  $B_1$  i  $B_2$ , a składy kryształów określone metodą EPMA oznaczono  $C_1$  i  $C_2$  odpowiednio dla glinianu i galanu. Punkty określają kolejne składy wyjściowe, a strzałki kierunek korekty składu uzyskany na podstawie pomiarów koncentracji pierwiastków. Dokładności określenia składu wyjściowego roztopu przy wy-



## 5. Rozpoczęcie krystalizacji

korzystaniu tej metody odpowiada na diagramie Gibbsa koło o promieniu nie większym niż 0.2 % mol. Nie można bazować na bezwzględnych wynikach pomiarów EPMA ze względu na wyraźne zaniżanie liczby zliczeń dla lekkich pierwiastków. Odległość między punktami B i C powinna być rzędu 0.1-0.25 % mol., a nie 0.75-1.5 % mol. jak na prezentowanym diagramie. Im większa różnica między składem topiącym się kongruentnie, a stechiometrycznym, tym większa liczba procesów krystalizacji jest niezbędna do optymalizacji składu roztopu. Metoda, choć pracochłonna pozwala w kilku kolejnych procesach określić prawidłowy skład wyjściowy.

## 5. ROZPOCZĘCIE KRYSTALIZACJI

### 5.1. WYTWARZANIE ZARODKA

Jedną z istotnych zalet metody Czochralskiego jest możliwość otrzymywania monokryształów o założonej orientacji krystalograficznej. Wymaga to użycia w procesie krystalizacji zarodka odpowiednio zorientowanego i zamocowanego. Zorientowane zarodki można wyciąć z kryształu otrzymanego podczas procesu krystalizacji, w którym jako zarodek zostanie wykorzystany drut platynowy lub irydowy.

Po stopieniu i zhomogenizowaniu roztopu należy zanurzyć drut kilka mm poniżej powierzchni roztopu, włączyć obroty zarodka i mechanizm wyciągania. Następnie należy obniżyć temperaturę roztopu tak, aby na drucie zanurzonego w roztopie zaczął narastać polikrystaliczny zarodek. Po ustabilizowaniu temperatury roztopu na takim poziomie, aby średnica polikrystalicznego zarodka nie wzrastała powyżej 5-6 mm należy utrzymywać tę średnicę, aż cały zanurzony w roztopie drut zostanie wyciągnięty ponad powierzchnię roztopu. Od tego momentu należy powoli podnosić temperaturę tak, aby średnica zarodka obniżyła się do około 4 mm. Po czasie potrzebnym do wyciągnięcia kilku kolejnych mm zostanie tylko jeden z wielu powstałych pierwotnie zarodków. Wszystkie pozostałe zarodki mające mniej korzystne warunki do dalszego wzrostu zostaną wyparte. Od tego momentu należy obniżać temperaturę przez co średnica kryształu powiększa się aż do momentu, gdy osiągnie ona żądaną wielkość. Monokryształ otrzymany w ten sposób może mieć przypadkową orientację, na ogół odpowiadającą kierunkowi największej szybkości wzrostu. Po zorientowaniu należy wyciąć z niego zarodki o żądanej orientacji, które po obrobieniu powinny mieć kształt walców o średnicy 4-5 mm i długości 30-40 mm. Tak przygotowany zarodek mocuje się na niewielkiej części jego długości w uchwycie z blachy platynowej lub irydowej uformowanym w postaci rozciętej wzdłuż rurki. Przy grzaniu indukcyjnym uchwyt ten nie powinien w żadnym miejscu tworzyć zamkniętej pętli wokół zarodka. Zarodek wraz z uchwytem mocuje się w rurce ceramicznej tak, aby jego część znajdująca się wewnątrz niej nie stykała się bezpośrednio z ceramiką. Przy mocowaniu zarodka w uchwycie ceramicznym należy zwrócić uwagę na to, aby oś zarodka pokrywała się z osią rurki ceramicznej.

## 5.2. LIKWIDOWANIE DEFORMACJI PRZY ROZPOCZĘCIU WZROSTU KRYSZTAŁU

Rozpoczęcie krystalizacji może nastąpić dopiero po całkowitym stopieniu wsadu znajdującego się w tyglu i zhomogenizowaniu roztopu. Temperatura roztopu powinna być tak dobrana, aby w centrum tygla była tylko nieznacznie wyższa od temperatury topnienia krystalizowanego materiału. Ponieważ dokładne pomiary temperatury w trakcie wyciągania monokryształów prowadzone są bardzo rzadko, można polecić następującą metodę doprowadzenia roztopu w centralnej części tygla do właściwej temperatury.

W trakcie stapiania materiału w pobliżu temperatury topnienia zazwyczaj daje się zaobserwować następujący efekt. Materiał w tyglu roztopia się najpierw przy ściankach co powoduje, że w centralnej części tygla pływa mała wysepka niestopionego materiału. Podnosząc powoli temperaturę doprowadza się do stopienia wysepki. Następnie poziom mocy należy nieznacznie obniżyć. Zarodek przed zanurzeniem w roztopie powinien pozostać przez kilka minut tuż nad jego powierzchnią w celu wyrównania temperatur. Przy rozpoczynaniu procesu krystalizacji prędkość obrotowa zarodka powinna być niewielka, rzędu 10-20 obr/min.

Następnie należy zanurzyć zarodek 3-4 mm poniżej powierzchni roztopu. Obserwując granicę faz kryształ-roztop należy regulując poziom mocy doprowadzić do tego, aby przy włączonym mechanizmie wyciągania kryształ nie rozszerzał się. Przedłużanie zarodka, poza ustaleniem równowagi termicznej, ma na celu poprawienie jego jakości strukturalnej. Dyslokacje znajdujące się w zarodku lub wygenerowane w momencie rozpoczęcia krystalizacji propagują się podczas wzrostu kryształu w zasadzie prostopadle do granicy faz kryształ-roztop [26]. Ponieważ w tej fazie front krystalizacji zawsze jest mocno wypukły, znakomita większość tych dyslokacji już po kilku milimetrach przedłużania zarodka zostanie usunięta z rosnącego kryształu na zewnątrz. W dalszej części kryształu mają szansę pozostać tylko te dyslokacje, które znajdowały się w centralnej części zarodka i których kierunek propagacji pokrywa się dokładnie z osią zarodka.

Jakość zarodka jak też sposób rozpoczęcia krystalizacji (przedłużenie zarodka), mają zasadniczy wpływ na jakość strukturalną całego kryształu. Przy rozpoczęciu krystalizacji niewielki kilkumilimetrowy fragment zarodka wprowadzany jest pod powierzchnię roztopu. Bez względu na rodzaj krystalizowanego materiału zawsze można zaobserwować w momencie zarodkowania dwa efekty:

- zwilżenie bocznej powierzchni zarodka przez roztop,
- częściowe stapianie zewnętrznego obszaru zanurzonej części zarodka i transport tego stopionego materiału do centralnej części pod zarodkiem [45].

W konsekwencji obserwujemy wyraźne podniesienie się roztopu tuż przy zarodku (wklęsły menisk) i uformowanie się wypukłej granicy kryształ-roztop na zanurzonej części zarodka. W centralnym rejonie, ze względu na dobrą przewodność cieplną zarodka i kształt izotermy w roztopie, w miejscu do którego transportowany był stopiony materiał często dochodzi do przechłodzenia i gwałtownej krystalizacji. W rejonie tym szybki

## 5. Rozpoczęcie krystalizacji

wzrost kryształu prowadzi do silnego nieuporządkowania i licznych uszkodzeń struktury krystalicznej. Metody prowadzące do zmniejszenia tego efektu to:

- dobranie konfiguracji termicznej zmniejszającej pionowy gradient temperatury nad roztopem [45,46] oraz
- spowolnienie, a nawet zatrzymanie wyciągania kryształu podczas zarodkowania [45].

Pierwsza z nich powoduje zmniejszenie odprowadzania ciepła przez zarodek i prowadzi do większego wypłaszczenia frontu krystalizacji, a tym samym przeciwdziała powstawaniu rejonu z przechłodzonym roztopem na wierzchołku zmoczonej części zarodka. Druga z kolei pozwala na stopienie części z zanurzonego zarodka i odprowadzenie przez prądy konwekcyjne całej nadwyżki stopionego materiału. W tej sytuacji krystalizacja rozpoczyna się na nieuszkodzonym podczas zarodkowania oryginalnym materiale zarodka.

Podczas krystalizacji z tygla irydowego materiałów o wysokiej temperaturze topnienia, często na powierzchni roztopu w centralnej części tygla tworzy się pływająca wysepka złożona z drobin irydu. Pomimo dużej gęstości irydu wysepka ta utrzymuje się na powierzchni, dzięki siłom napięcia powierzchniowego. W momencie dotknięcia zarodkiem do powierzchni roztopu wysepka ta przywiera do poboczniczy zarodka i może spowodować jego deformację. Mechanizm deformacji zarodka jest następujący. Na poboczniczy zarodka w miejscu, gdzie przykleiła się do niego irydowa wysepka ze względu na gorsze odprowadzenie ciepła następuje rozszerzenie się rosnącego kryształu, a po stronie przeciwnej roztopianie. Powoduje to wzrost kryształu w kierunku odbiegającym od osi rurki ceramicznej, w której obsadzony jest zarodek. Jakość strukturalna kryształu wzrastającego na tak zdeformowanym zarodku jest znacznie gorsza, a poza tym odchylenie od centralnego położenia powoduje bardzo często mimośrodowe obracanie się kryształu nawet już po jego rozszerzeniu i po osiągnięciu pełnej średnicy. Aby tego uniknąć należy po dotknięciu zarodkiem powierzchni roztopu i przyklejeniu się do niego irydowej wysepki, oderwać go ponownie kilka mm ponad powierzchnię. Zazwyczaj w trakcie odrywania zarodka cała irydowa wysepka przyklejona do niego oderwie się od roztopu, którego powierzchnia pozostanie całkowicie wolna od irydu. Po krótkiej chwili pozostająca ponad roztopem dolna część zarodka ostudzi się na tyle, że przy ponownym opuszczeniu go iryd przyklejony do zarodka nie odklei się od niego i zostanie wtłoczony pod powierzchnię. Prądy konwekcji swobodnej omywające część zarodka znajdującą się pod powierzchnią roztopu spowodują częściowe jej roztopienie, a drobin irydu nie podtrzymywane przez siły napięcia powierzchniowego opadną na dno tygla. W razie ponownego wypłynięcia na powierzchnię części "irydowej wysepki" przedstawione powyżej czynności można powtórzyć. Działanie takie, co prawda powoduje skrócenie zarodka o 2-3 mm, ale ma zdecydowanie korzystny wpływ na jakość strukturalną wyciąganego monokryształu. W sytuacji, gdy dysponujemy bardzo krótkim zarodkiem i nie można sobie pozwolić na jego skracanie należy postępować następująco. Po zanurzeniu zarodka i przywarciu do niego wysepki irydowej, należy dopuścić do bardzo powolnego rozszerzania się rosnącego kryształu. Dzięki temu nie dochodzi do jego deformacji. Po przedłużeniu zarodka o kilka milimetrów cały iryd przyklejony jest już do poboczniczy kryształu. Od tego momentu

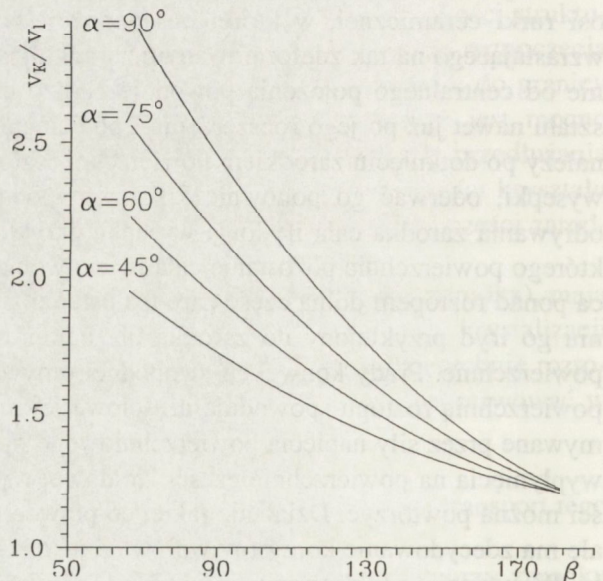
podwyższając temperaturę można ponownie zmniejszyć średnicę zarodka do pierwotnej wartości 4-5 mm i dalej już bez przeszkód prowadzić proces krystalizacji.

## 6. PRĘDKOŚĆ WZROSTU KRYSZTAŁU

### 6.1. ZALEŻNOŚĆ PRĘDKOŚCI WZROSTU OD ŚREDNICY KRYSZTAŁU I KSZTAŁTU FRONTU KRYSZTALIZACJI

Prędkość wzrostu monokryształu jest sumą prędkości wyciągania i prędkości obniżania się powierzchni roztopu. Tak więc, dla typowego stosunku średnicy kryształu do średnicy tygła zawierającego się w przedziale 0.4 - 0.5 ta druga składowa prędkości wzrostu kryształu mieści się w granicach od 16 do 25% prędkości wyciągania. Bardziej skomplikowana sytuacja ma miejsce podczas wyciągania części stożkowej monokryształu. Ze względu na to, że podczas wyciągania stożka front krystalizacji jest wypukły prędkość wzrostu kryształu w centralnej jego części jest znacznie większa niż w pobliżu krawędzi. Prędkość ta zależy nie tylko od kąta rozwarcia stożka  $\alpha$ , ale również od wypukłości frontu krystalizacji. Jeżeli za miarę wypukłości frontu krystalizacji przyjąć kąt wierzchołkowy stożka  $\beta$  jaki powstaje na części kryształu rosnącej pod powierzchnią roztopu, to wartość tego kąta mieści się w granicach 70 - 140°. Jeżeli za miarę wypukłości frontu krystalizacji przyjąć stosunek "a/d", gdzie "a" odpowiada głębokości na którą sięga wierzchołek rosnącego kryształu a "d" jest jego średnicą to wartości "a/d" mieszczą się zazwyczaj w granicach  $0.25 < a/d < 0.8$ .

Dla znanych wartości kątów  $\alpha$  i  $\beta$  i dla znanej wartości stosunku średnic kryształu i tygła  $d/D$  można z prostych zależności geometrycznych określić maksymalną prędkość wzrostu kryształu przy zadanej prędkości wyciągania. W tym celu można posłużyć się przygotowanym wcześniej nomogramem. Przykład takiego nomogramu dla stosunku średnic kryształu i tygła  $d/D = 0.45$  pokazany jest na Rys. 6.1. Na osi rzędnych podane są wartości stosunku maksymalnej prędkości krystalizacji  $v_k$  do



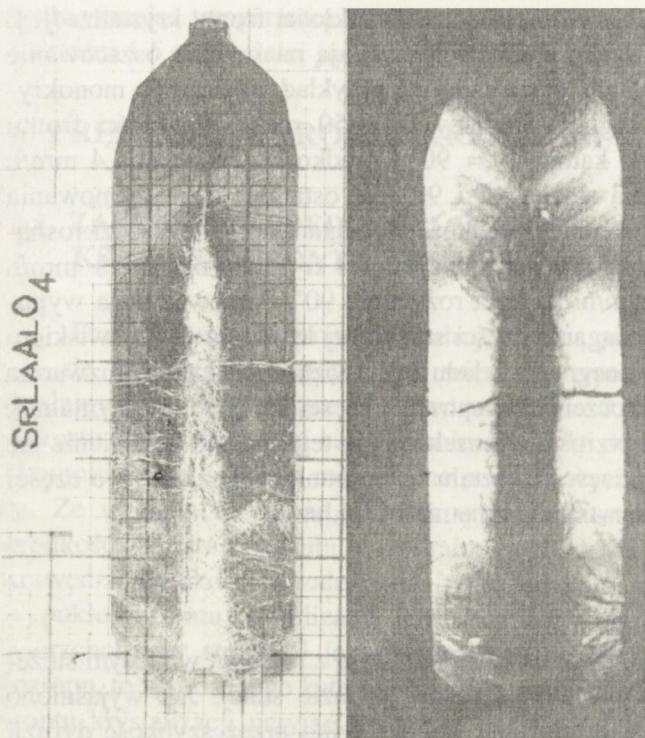
**Rys. 6.1** Znormalizowany wykres  $v_k/v_1$  w funkcji kąta wypukłości frontu krystalizacji  $\beta$  dla stosunku średnic kryształu tygła  $d/D = 0.45$  i różnych wartości kąta rozwarcia stożka  $\alpha$ .

## 6. Prędkość wzrostu kryształu

prędkości wyciągania  $v_1$ . Wykresy  $v_k/v_1$  w funkcji kąta wypukłości frontu krystalizacji  $\beta$  dla kilku różnych wartości kąta rozwarcia stożka  $\alpha$  pozwalają na szybkie oszacowanie maksymalnej prędkości wzrostu kryształu. Rozważmy na przykład wyciąganie monokryształu o średnicy  $d = 22.5$  mm z tygla o średnicy  $D = 50$  mm, wypukłości frontu krystalizacji  $a/d = 0.5$ , co odpowiada kątowi  $\beta = 90^\circ$  i prędkości wyciągania 4 mm/h przy dwóch różnych kątach rozwarcia stożka 45 i  $90^\circ$ . W ostatniej fazie formowania stożka tuż przed osiągnięciem pełnej średnicy prędkość wyciągania przy krawędzi rosnącego kryształu wynosi około 4.8 mm/h, a w centralnej części kryształu około 6.8 mm/h dla kąta rozwarcia  $45^\circ$  i około 9.6 mm/h dla kąta rozwarcia  $90^\circ$ . Ponieważ duża wypukłość frontu krystalizacji podczas wyciągania części stożkowej kryształu jest zjawiskiem typowym, to jak widać z przedstawionego przykładu przy większych kątach rozwarcia należy liczyć się z możliwością przekroczenia w centralnej części kryształu maksymalnej, możliwej w danej sytuacji prędkości wzrostu. Konsekwencją tego będzie pojawienie się defektów strukturalnych w centralnej części kryształu na pograniczu stożka i jego części walcowej w postaci makroskopowych wtrąceń, zmętnień i inkluzji.

### 6.2. PRĘDKOŚĆ KRYTYCZNA

Kryształy otrzymywane metodą Czochralskiego wznoszą się z roztopu, w którym stężenie najsilniej parującego tlenu jest nieco wyższe niż w fazie stałej. Jak wyjaśniono wcześniej szybkość wzrostu kryształu limitowana jest nie tylko przez szybkość dyfuzji jego składników do frontu krystalizacji, ale również przez dyfuzję nadwyżki najsilniej parującego tlenu od powierzchni rosnącego kryształu do fazy ciekłej. Przy dużej szybkości wzrostu kryształu przed frontem krystalizacji powstaje duży gradient koncentracji nadwyżki najsilniej parującego tlenu i warstwa cieczy przyległej do powierzchni rosnącego kryształu zostaje przechłodzona. W wyniku tego przechłodzenia, pojawia się tendencja do samorzutnego zarodkowania i krystalizacji przed powierzchnią rosnącego kryształu. Prowadzi to do powstania różnych defektów strukturalnych. Sytuacja taka pokazana jest na Rys. 6.2. Plaster wycięty z centralnej części monokryształu  $\text{SrLaAlO}_4$  otrzymanego metodą Czochralskiego widoczny jest w świetle normalnym i spolaryzowanym. W końcowej fazie tworzenia stożka została przekroczona maksymalna prędkość wzrostu kryształu. Kąt  $\beta$  odpowiadający wypukłości frontu krystalizacji widoczny w świetle spolaryzowanym wynosi około  $95^\circ$ . Kąt rozwarcia stożka  $\alpha$ , przy którym przekroczona została maksymalna prędkość wzrostu kryształu, wynosił około  $100^\circ$ . Średnica kryształu, przy której nastąpiło przekroczenie prędkości maksymalnej wynosi około 15.6 mm, a średnica tygla 50 mm. Prędkość wyciągania kryształu wynosiła 3 mm/h. Maksymalną prędkość wzrostu, przy której jeszcze nie obserwuje się powstawania defektów w rosnącym kryształce można nazywać prędkością krytyczną wzrostu kryształu. Określona na podstawie tych danych krytyczna prędkość wzrostu kryształu przy zastosowanej podczas procesu konfiguracji termicznej, określonym składzie i czystości materiałów wyjściowych wynosi 6.9 mm/h. Zmętnienie w centralnej części kryształu  $\text{SrLaAlO}_4$ , początkowo ledwo widoczne, pomi-



Rys. 6.2. Efekty związane z przekroczeniem krytycznej prędkości wzrostu kryształu  $\text{SrLaAlO}_4$ . Na zdjęciu w świetle spolaryzowanym widoczny wypukły front krystalizacji.

nia, które nie wbudowują się w sposób izomorficzny w sieć rosnącego kryształu lub wbudowują się izomorficznie w niewielkich granicach rozpuszczalności.

Powyższe rozważania prowadzą do sformułowania wniosku, że im wyższa jest czystość materiałów wyjściowych i im lepiej dobrany początkowy skład roztopu, tym większa może być krytyczna prędkość wyciągania i tym większe jest prawdopodobieństwo otrzymania monokryształu o wysokiej jakości strukturalnej.

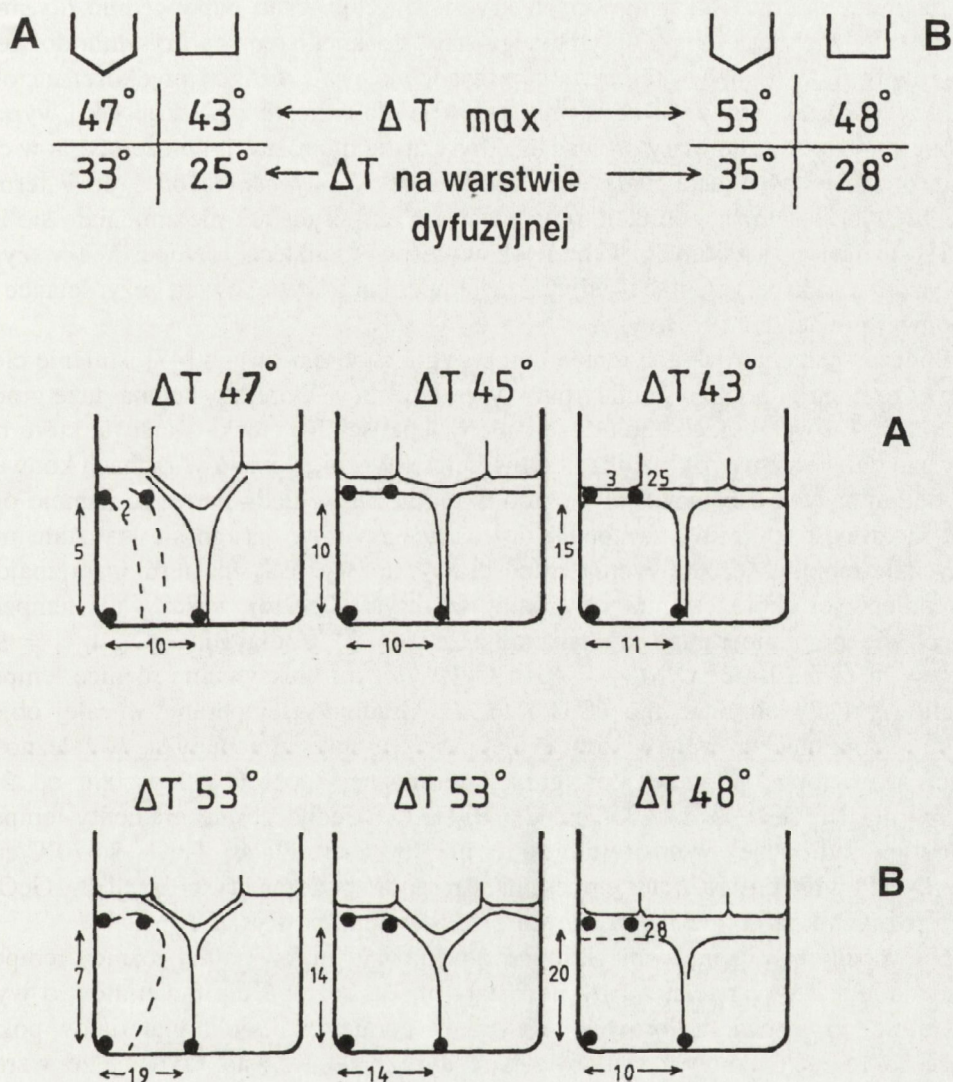
Podczas wzrostu kryształów na zarodku o orientacji dogodnej dla przewidywanych zastosowań, podczas krystalizacji niektórych materiałów, daje się zaobserwować wyraźną anizotropię wartości krytycznej prędkości wzrostu. W zależności od zastosowanej konfiguracji termicznej, prędkości obrotowej, średnicy kryształu i tygla można stworzyć warunki dogodne dla wzrostu na jednej lub kilku wybranych płaszczyznach krystalograficznych. Stworzenie warunków dogodnych dla wzrostu kryształu na płaszczyźnie lub płaszczyznach o najwyższej prędkości wzrostu pozwala nie tylko na skrócenie czasu trwania procesu technologicznego, ale również na poprawę jakości strukturalnej wyciąganego monokryształu.

mo drastycznego obniżenia kąta rozwarcia stożka, rozszerza się coraz bardziej powodując głębokie spękania. Począwszy od połowy długości kryształu spękania te obejmują już cały jego przekrój poprzeczny. Pojawieniu się defektów strukturalnych w centralnej części kryształu można zapobiec przez: obniżenie prędkości wyciągania, zmniejszenie prędkości rozszerzania się kryształu w części stożkowej lub przez wypłaszczenie frontu krystalizacji w końcowej fazie tworzenia się stożka.

Błędnie określony skład wyjściowy, domieszki celowo wprowadzone do roztopu lub też zanieczyszczenia zawarte w materiałach wyjściowych mają taki sam wpływ na przebieg wzrostu monokryształu, jak nadwyżka najsilniej parującego tlenku. Szczególnie dużą redukcję wartości krytycznej prędkości wzrostu wymuszają domieszki lub zanieczyszczenia

## 7. GRANICA FAZ KRYSTAŁ - ROZTOP

## 7.1. ROZKŁADY TEMPERATURY W ROZTOPIE, POMIAR TEMPERATURY



Rys. 7.1. Rozkłady temperatur w roztopie podczas krystalizacji  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  przy różnych prędkościach obrotowych kryształu i położeniach tygla. Średnica tygla 34 mm, średnica kryształu 14.3 mm,  $\Delta T$  maksymalna różnica temperatur w roztopie. Punkty oznaczają położenie termopar pomiarowych. Liczby między punktami oznaczają wartości różnicy temperatur pomiędzy tymi punktami w  $^\circ\text{C}$ . A-normalne położenie tygla, B-tygiel podniesiony o 15 mm.

Prowadzone przez autora badania przybliżonego rozkładu temperatur w roztopie prowadzone były podczas krystalizacji tlenków bizmutowo germanowych  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  i  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Materiały te wybrano ze względu na niską temperaturę krystalizacji i możliwość prowadzenia procesu wzrostu kryształu bez atmosfery ochronnej, co pozwoliło na używanie tygla platynowych. Pomiary prowadzono w tyglach o średnicach wewnętrznych 34 i 52 mm. Średnicę otrzymywanych kryształów dobierano odpowiednio do średnicy tygla tak aby zachować bliski optymalnego stały stosunek średnicy kryształu do średnicy tygla równy 0.42. Pomiary temperatur prowadzono przy różnych prędkościach obrotowych kryształu tak, aby uzyskać wyniki zarówno dla wzrostu z płaskim jak i wypukłym frontem krystalizacji. Pomiary prowadzone były także dla różnych położeń tygla w cewce. W zależności od wielkości tygla w roztopie umieszczonych było od 5 do 7 termopar. Położenie tych termopar w trakcie prowadzonego eksperymentu nie zmieniało się i znajdowały się one w ustalonych wybranych wcześniej punktach roztopu. We wszystkich prowadzonych eksperymentach najwyższa temperatura występowała przy ścianie tygla tuż poniżej powierzchni roztopu.

Podczas badania rozkładu temperatur w tyglu zaobserwowano [47] istnienie cienkiej warstwy roztopu w pobliżu granicy faz kryształ-ciecz, w której występują duże gradienty temperatury i towarzyszące temu duże zmiany lepkości. Ta cienka warstwa, która będzie nazywana dalej warstwą dyfuzyjną, nie bierze praktycznie udziału w ruchach konwekcyjnych obejmujących cały pozostały roztop w tyglu. Ze względu na to, że istnieje ograniczona możliwość zbliżenia termopary do rosnącego, obracającego się kryształu nie ma praktycznie możliwości zmierzenia grubości tej warstwy. Tak np.: termopara znajdująca się w odległości około 1,5 mm od granicy faz kryształ-roztop wskazywała temperaturę różniącą się od temperatury krystalizacji o  $\Delta T_1 = 34^\circ\text{C}$  dla  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$   $t_{\text{kryst}} = 925^\circ\text{C}$  i  $\Delta T_2 = 71^\circ\text{C}$  dla  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$   $t_{\text{kryst}} = 1044^\circ\text{C}$ . Przy czym maksymalne różnice temperatur w tyglu wynosiły odpowiednio  $68^\circ\text{C}$  i  $112^\circ\text{C}$ . Gradienty temperatur w całej objętości roztopu, z pominięciem warstwy dyfuzyjnej przy kryształach, zmieniały się w zależności od miejsca w roztopie, przyjętej konfiguracji termicznej i obrotów kryształu od  $2.5$  do  $11^\circ\text{C}/\text{cm}$  dla  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  i do  $20^\circ\text{C}/\text{cm}$  dla  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Jednocześnie gradienty temperatur w warstwie dyfuzyjnej wynosiły nie mniej niż  $230^\circ\text{C}/\text{cm}$  dla  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  i  $470^\circ\text{C}/\text{cm}$  dla  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Przybliżony rozkład temperatur w roztopie podczas krystalizacji  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  dla dwóch różnych konfiguracji termicznych przedstawiono na Rys. 7.1.

Nie można wyciągnąć wniosków co do podziału maksymalnej różnicy temperatur w tyglu między tę warstwę, a cały pozostały obszar roztopu dla materiałów o wyższej temperaturze krystalizacji. Porównanie wyników pomiarów dla obu materiałów pokazuje jednak, że różnica temperatur na warstwie dyfuzyjnej wzrasta szybciej ze wzrostem temperatury krystalizacji materiału niż różnica temperatury w pozostałej objętości roztopu. Zakładając utrzymanie się tej tendencji można przyjąć, że na warstwie dyfuzyjnej odkłada się połowa lub więcej maksymalnej różnicy temperatur w tyglu.

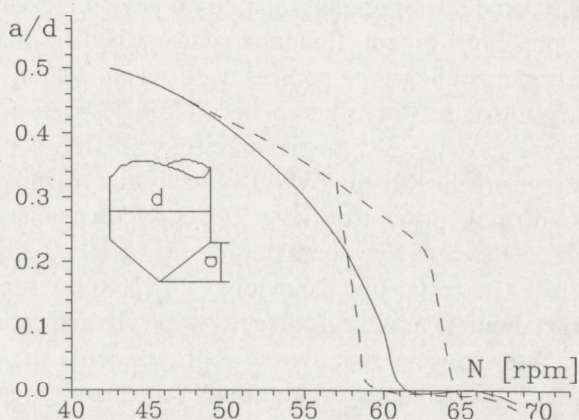


## 7.2. POWSTAWANIE KONWEKCJI WYMUSZONEJ

Od pewnej wartości prędkości obrotowej  $N_1$  obracający się kryształ, działając dzięki siłom tarcia (wysoka lepkość w warstwie dyfuzyjnej występującej przy rosnącym kryształ) na przylegające do niego warstwy roztopu, powoduje powstanie pod kryształem zaburzenia w formie spiralnego wiru. Zaburzenie to cyklicznie powstaje i zanika. Przy dalszym wzroście prędkości obrotowej kryształu staje się ono stabilne, a następnie okresowo przechodzi w obszar roztopu o konwekcji wymuszonej. Przy dalszym wzroście obrotów kryształu konwekcja wymuszona staje się stabilna. Powstaje w ten sposób obszar w roztopie, wymuszony przez obracający się kryształ, w którym kierunek przepływu cieczy jest przeciwny do kierunku przepływu związanego z konwekcją swobodną. Obszar ten występuje pod kryształem i sięga na

głębokość w przybliżeniu równą jego średnicy. Ze względu na istnienie cienkiej warstwy dyfuzyjnej przy kryształ, na której odkłada się połowa lub więcej maksymalnej różnicy temperatur, w pozostałej części roztopu w dowolnym obszarze tygla temperatura jest o kilkadziesiąt lub więcej stopni wyższa niż temperatura krystalizacji. Dlatego też skierowanie przez konwekcję wymuszoną strumienia cieczy ze środka tygla na rosnący kryształ powoduje zmianę kształtu izotermy odpowiadającej granicy faz kryształ-roztop, stąpienie wypukłej części rosnącego kryształu i wypłaszczenie frontu krystalizacji. Zjawisko to nazywane jest w literaturze "melt-backiem". Jeżeli za miarę wypukłości kryształu przyjmą  $a/d$  (gdzie "a"

odpowiada głębokości na którą sięga wierzchołek rosnącego kryształu a "d" jest jego średnicą), to typowy przebieg "melt-backu" przy powolnym zwiększaniu prędkości obrotowej kryształu według pomiarów przeprowadzonych przez autora podczas krystalizacji  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  przedstawia ciągła linia na Rys. 7.2. W pewnym zakresie prędkości obrotowych (dla przykładu przedstawionego na rysunku pomiędzy 61 - 66 rpm.) utrzymuje się płaski front krystalizacji. Przy dalszym zwiększaniu prędkości obrotowej kryształu, obszar roztopu objęty konwekcją wymuszoną powiększa się i wzrasta w nim prędkość przepływu cieczy. Strumień gorącej cieczy ze środka tygla może w tej sytuacji spowodować wygięcie się izotermy odpowiadającej temperaturze krystalizacji w kierunku rosnącego kryształu i powstanie wklęsłego frontu krystalizacji. Sytuacja taka jest wysoce niepożądana,



Rys. 7.2. Zmiana wypukłości granicy faz kryształ-roztop  $a/d$  przy zwiększaniu prędkości obrotowej  $N$ , kryształu  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ :  $D=34$  mm,  $d=15$  mm. Linia ciągła "melt-back" statyczny, przerywana histerezyowy, dynamiczny charakter "melt-backu".

ponieważ zazwyczaj powoduje ona wbudowywanie się w centralnej części kryształu makroskopowych defektów w postaci wrostków ziaren pochodzących z materiału tygla unoszących się w roztopie lub bąbelków gazowych pochodzących z tlenu ulegającego najsilniej dysocjacji. Tak więc dla określonego rodzaju materiału, średnicy tygla i kryształu, istnieje stosunkowo wąski przedział prędkości obrotowej, przy której można zapewnić płaską granicę faz między kryształem a roztopem [48].

Przy szybkim zwiększaniu prędkości obrotowej przebieg "melt - backu" ma zupełnie inny charakter. Orientacyjny przebieg "melt - backu" w takiej sytuacji przedstawia na tym samym rysunku linia przerywana. Początkowo stapianie wypukłości frontu krystalizacji zachodzi wolniej. Jednakże po przekroczeniu prędkości obrotowej, zapewniającej w warunkach statycznych uzyskanie płaskiego frontu krystalizacji, następuje gwałtowne stopienie wypukłości i przejście do wklęsłego frontu. Jeżeli prędkość obrotowa kryształu nie będzie dalej podnoszona, to po pewnym czasie ustalą się warunki do dalszego wzrostu z płaskim frontem. Podobna sytuacja będzie mieć miejsce jeżeli obroty kryształu szybko zastaną zmniejszone poniżej wartości zapewniającej w warunkach statycznych płaski front krystalizacji. Początkowo będzie się jeszcze utrzymywał wzrost z płaskim frontem po czym nastąpi gwałtowne przejście do frontu o wypukłości większej niż w warunkach statycznych. Również w tej sytuacji utrzymanie przez dłuższy czas tych samych obrotów spowoduje powrót do wypukłości odpowiadającej warunkom statycznym.

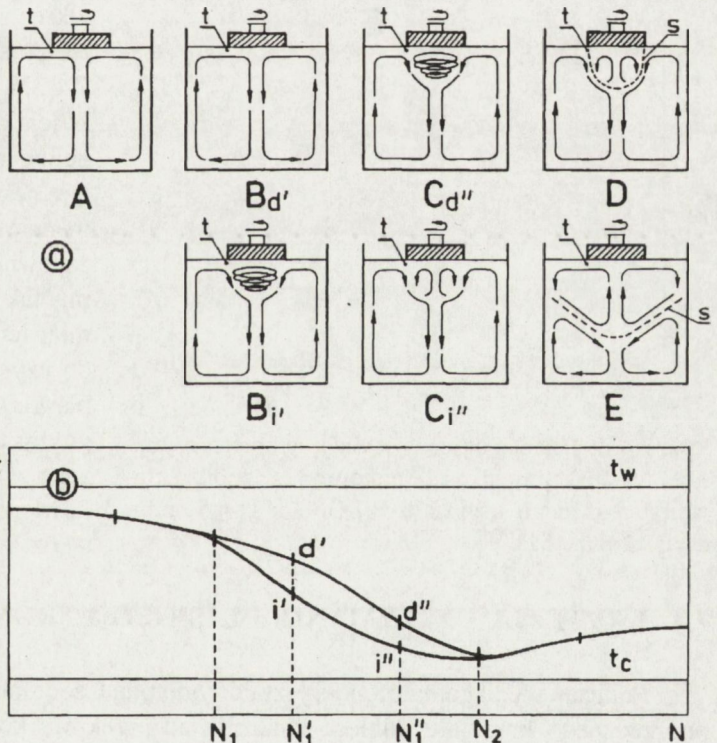
Histerезowy, charakter "melt - backu" został zaobserwowany wcześniej, jednakże efekt ten został przedstawiony [28] jako dwustanowy (bez możliwości zapanowania nad kształtem frontu krystalizacji w pewnym przedziale wypukłości). Nie została również zaobserwowana możliwość doprowadzenia do "melt - backu" w sposób statyczny, bez przechodzenia przez stadium wklęsłego frontu. Ponadto nie zaobserwowano [28], że układ kryształ - roztop nawet po przeprowadzeniu "melt - backu" w sposób dynamiczny i pozostawieniu go w stabilnych warunkach (stała średnica kryształu i obroty zapewniające w warunkach statycznych płaski front), wraca po pewnym czasie (patrz Rys. 8.1 w rozdziale 8) do stanu równowagi.

Kształt frontu krystalizacji zależy od tego, jaki rodzaj konwekcji dominuje w roztopie w pobliżu granicy faz kryształ - roztop, zależy więc od hydrodynamiki roztopu. Badania hydrodynamiki roztopu prowadzone podczas procesu wzrostu kryształu, ze względu na występujące trudności pomiarowe i brak możliwości bezpośredniej obserwacji nie dają pełnego obrazu procesów zachodzących w roztopie. Ze względu na to niezwykle cenne jest rozszerzenie ich o badania symulacyjne prowadzone w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej. Badania te mające na celu określenie warunków równoczesnego występowania w roztopie konwekcji swobodnej i wymuszonej oraz ich wpływu na kształt granicy faz kryształ - roztop prowadzono w szklanych tyglach przy użyciu głównie roztworów wodnych gliceryny o różnych lepkościach. W celu umożliwienia obserwacji prądów konwekcyjnych i fotograficznej rejestracji ich obrazu do roztworu wprowadzany był proszek grafitowy. Łażnia wodna o regulowanej temperaturze w której był umieszczony szklany tygiel z roztworem i chłodzenie wodą cylindra imitującego kryształ pozwalały

na regulację maksymalnej różnicy temperatur w badanym układzie. Średnice szklanych tygli, cylindrów symulujących kryształ, lepkości roztworów oraz wartości maksymalnej różnicy temperatur w roztworze dobrano tak, aby istniała możliwość porównania wyników badań prowadzonych w układzie modelowym [47,49,50] z podobnymi badaniami prowadzonymi przez autora rozprawy podczas wzrostu monokryształów  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  i  $\text{Bi}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  metodą Czochralskiego [47,51,52]. Najistotniejsze wnioski wynikające z porównania wyników badań hydrodynamiki roztopu prowadzonych podczas wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego z wynikami badań prowadzonych w układzie symulacyjnym przedstawione zostaną w dalszej części niniejszego rozdziału.

### 7.3. OSCYLACJE TEMPERATURY W POBLIŻU FRONTU KRYSZTALIZACJI

Uzyskany podczas badań symulacyjnych schematyczny obraz przebiegu prądów konwekcji swobodnej, powstawania konwekcji wymuszonej oraz charakter zmian temperatury pod powierzchnią roztopu tuż przy krawędzi rosnącego kryształu w funkcji zmieniającej się prędkości obrotowej pokazane są na Rys. 7.3. W zakresie prędkości obrotowej kryształu  $N_1 < N < N_2$  pojawiają się charakterystyczne oscylacje temperatury, świadczące o niestabilnościach występujących w obszarze roztopu objętym przez konwekcję wymu-

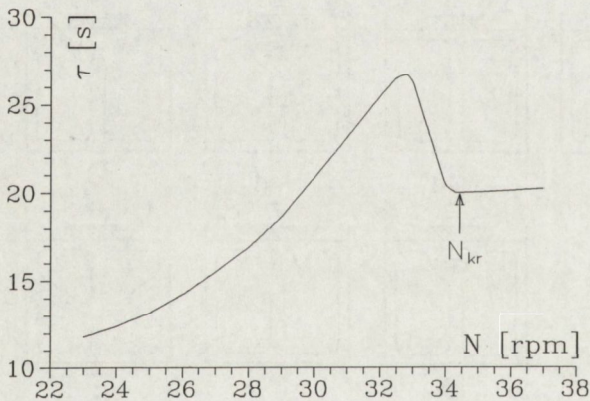


Rys. 7.3. Zmiany charakteru prądów konwekcyjnych (a) oraz (b) temperatury roztopu  $t$  w pobliżu krawędzi rosnącego kryształu w funkcji prędkości obrotowej kryształu  $N$ . Temperatura ścianek  $t_w$ , "kryształu"  $t_c$  [50].

szoną. W zakresie pomiędzy  $N_1$  a  $N_1'$  obserwowane są na przemian zanikanie i pojawianie się zaburzenia w rejonie tuż pod kryształem, będącego wstępną formą konwekcji wymuszonej. W zakresie pomiędzy  $N_1'$  a  $N_1''$  daje się zaobserwować na przemian opisane powyżej zaburzenie i regularną konwekcję wymuszoną. W zakresie między  $N_1''$  i  $N_2$  obszar w roztopie zajęty przez konwekcję wymuszoną nie zanika nigdy, zmienia się tylko jego wielkość.

Podczas wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego wielokrotnie obserwowano występowanie w roztopie fluktuacji temperatury. Fluktuacje takie obserwowano podczas wzrostu metali i półprzewodników [53,54] jak też materiałów tlenkowych  $ZnWO_4$  [55], GGG [56],  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  [57] i  $LiNbO_3$  [58]. Badania takie prowadzone były również przez autora niniejszego artykułu podczas krystalizacji  $Bi_{12}GeO_{20}$  [51].

W trakcie rejestracji zmian temperatury na termoparze znajdującej się w pobliżu krawędzi rosnącego kryształu obserwowane były sinusoidalne prawie regularne, oscylacje temperatury. Amplituda tych oscylacji zależy od rodzaju krystalizowanego materiału, a ściślej od jego temperatury krystalizacji. Im wyższa temperatura krystalizacji tym większa amplituda tych wahań. Okres tych oscylacji zależy od rodzaju krystalizowanego materiału, jego lepkości i bardzo silnie zależy od średnicy tygla. Na przykład dla tlenku bizmutowo-germanowego  $Bi_{12}GeO_{20}$  zmiana średnicy tygla  $D$  z 34 na 56 mm powoduje zmianę okresu oscylacji z 4 na 20 s przy tym samym stosunku  $d/D$ , gdzie  $d$  jest średnicą kryształu i obrotach  $N_{kr}$  zapewniających w obu wypadkach płaski front krystalizacji.



Rys. 7.4. Zależność okresu oscylacji temperatury roztopu  $\tau$  w funkcji prędkości obrotowej  $N$  w pobliżu krawędzi rosnącego kryształu  $Bi_{12}GeO_{20}$ :  $D = 56$  mm,  $d = 23.2$  mm [51].

Okres oscylacji zależy również od prędkości obrotowej kryształu (Rys. 7.4). W momencie zbliżania się z prędkością obrotową do prędkości krytycznej  $N_{kr}$  okres oscylacji gwałtownie maleje. Zmiana okresu oscylacji w momencie osiągnięcia prędkości obrotowej, zapewniającej płaski front krystalizacji ma tak gwałtowny charakter, że pomiar ten mógłby być wykorzystywany do uzyskania informacji o osiągnięciu płaskiej granicy faz kryształ - roztop, gdyby nie trudności techniczne związane z pomiarem temperatury tuż pod powierzchnią roztopu, w pobliżu krawędzi rosnącego kryształu.

## 7.4. KRYTERIA UTRZYMANIA PŁASKIEGO FRONTU KRYSZTAŁIZACJI

Podczas wyciągania monokryształów metodą Czochralskiego często kształt przekroju poprzecznego kryształu odbiega znacznie od przekroju kołowego. Stwierdzono [47], że

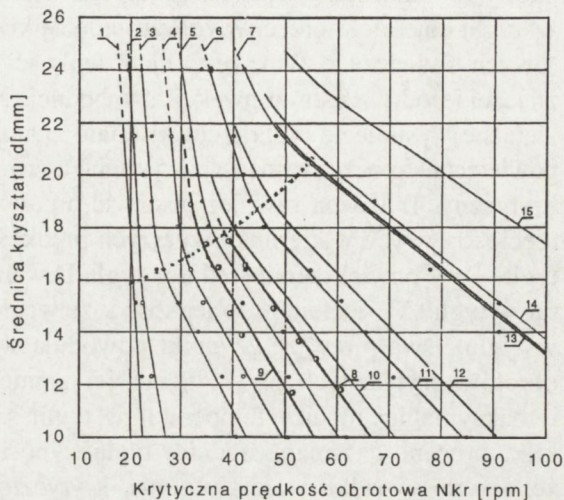
## 7. Granica faz kryształ - roztop

dla powstania konwekcji wymuszonej decydujące znaczenie ma powierzchnia przekroju poprzecznego kryształu. Tak więc bez względu na kształt przekroju poprzecznego jako średnicę kryształu należy przyjmować średnicę okręgu o tej samej powierzchni przekroju  $d_{ef} = (4S/\pi)^{1/2}$ .

Przy typowej konfiguracji termicznej można określić dla różnych średnic tygła i dla różnych materiałów rodzinę krzywych  $d = f(N_{kr})$ , Rys.7.5, gdzie  $d$  jest średnicą kryształu a  $(N_{kr})$  prędkością obrotową kryształu zapewniającą utrzymanie płaskiego frontu krystalizacji. Dobrym przybliżeniem tej funkcji są dwa odcinki prostych. Pierwszy z nich, leżący w obszarze małych średnic kryształu i stosunkowo wysokich prędkości obrotowych, którego nachylenie nieznacznie tylko zależy od średnicy tygła i drugi, leżący w obszarze dużych średnic kryształu, którego nachylenie silnie zależy od średnicy tygła.

Wyniki badań symulacyjnych (krzywe 1 - 7: 1-woda, 2-roztwór woda 30 wg.% cukru, 3 - woda 70 obj.% gliceryny, 4 - woda 60 wg.% cukru, 5-woda 80 obj.% gliceryny, 6-woda 90 obj.% gliceryny, 7-gliceryna, średnica tygła 35 mm, średnia temperatura w tygłu 40°C) wskazują na to, że zasadniczym parametrem materiałowym, mającym wpływ na przebieg omawianych krzywych jest lepkość. Potwierdzają to wyniki pomiarów dla mieszanin 3 i 4 odpowiadających roztworom o podobnych wartościach lepkości, a znacznie różniących się wartościach liczby Prandla uwzględniającej przewodność cieplną roztworu (średnia temperatura w tygłu 40°C dla wszystkich eksperymentów, lepkości  $\nu = 10$  i odpowiednio  $12 \times 10^2$  [cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>], liczba Prandla  $Pr = 105$  i  $67.4$  odpowiednio dla roztworów 3 i 4). Na rysunku krzywe 3 i 4 uszeregowwały się pod względem lepkości, a nie liczby Prandla.

Wyniki badań podczas wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego (krzywe 8 - 15: 8-Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> tygiel D=34 mm, 9-Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> D=34 mm tygiel podniesiony w cewce o 15 mm, 10-Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> D=56 mm, 11-Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> D=34 mm, 12-Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> D=56 mm, 13-BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> D=35 mm, 14-GGG D=38 mm, 15-BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> D=50 mm) pozwalają na zaobserwowanie pewnych prawidłowości, jednak bez możliwości wyciągnięcia dalej idących wniosków. Znaczący wpływ na przebieg omawianych krzywych mają wartości różnic temperatur w tygłu. Krzywa 9 została otrzymana podczas krystalizacji Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>



Rys. 7.5. Zależność krytycznej prędkości obrotowej  $N_{kr}$  zapewniającej utrzymanie płaskiej granicy kryształ - roztop od średnicy kryształu  $d$  dla różnych materiałów i różnych średnic tygła  $D$ . Krzywe 1-7 badania symulacyjne, 8-15 badania podczas wzrostu kryształów metodą Czochralskiego.

przy zwiększonej wartości różnicy temperatury (zmiana konfiguracji termicznej przez zmianę położenia tygla w cewce). Wzrost  $\Delta T$  z jednej strony powoduje zwiększenie konwekcji swobodnej, co prowadzi do wzrostu krytycznej prędkości obrotowej, a z drugiej strony zmniejszenie lepkości roztopu związane z wyższą średnią temperaturą materiału w tyglu daje efekt przeciwny. Przesunięcie krzywej w kierunku niższych prędkości obrotowych świadczy o tym, że zmiana lepkości roztopu miała w tym przypadku większe znaczenie od wzrostu konwekcji swobodnej. Nie można wykluczyć również tego, że tak znaczne wysunięcie tygla z cewki miało znaczący wpływ na odprowadzanie ciepła przez powierzchnię boczną rosnącego kryształu, co również mogło spowodować obniżenie obrotów krytycznych. Można również postawić hipotezę wyjaśniającą dlaczego nastąpiło przesunięcie krzywych w kierunku wyższych prędkości obrotowych przy powiększeniu średnicy tygla. Przy powiększeniu średnicy tygla  $D$  wzrasta również maksymalna różnica temperatur w tyglu  $\Delta T$ , maleje za to lepkość  $\nu$  ze względu na wzrost średniej temperatury roztopu w tyglu. Dwa pierwsze czynniki powodują wzrost konwekcji swobodnej a tym samym obrotów krytycznych  $N_{kr}$ , a trzeci jej zmniejszenie. Jednakże, o ile zmiany lepkości i maksymalnej różnicy temperatur w tyglu są w tym przypadku na poziomie najwyżej kilku procent, to zmiana średnicy tygla wynosiła od 43 do 65%. Tak więc należy założyć, że w tym wypadku wzrost obrotów krytycznych związany jest ze wzrostem konwekcji swobodnej spowodowanym głównie przez zmianę średnicy tygla.

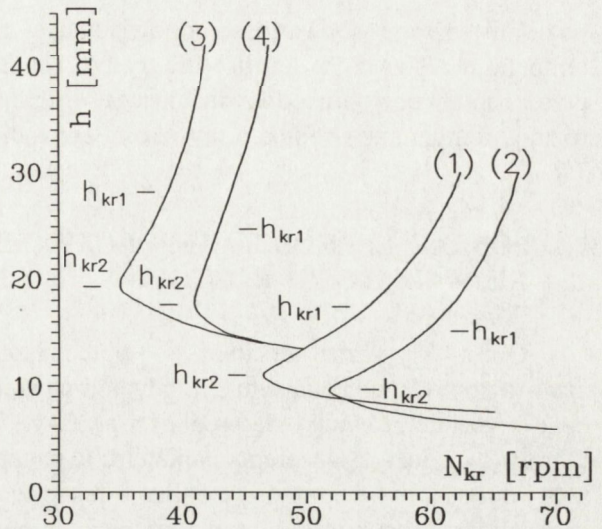
## 7.5. ZALEŻNOŚĆ OBROTÓW KRYTYCZNYCH OD WYSOKOŚCI SŁUPA CIECZY W TYGLU, WYSOKOŚCI KRYTYCZNE

Obniżanie się poziomu materiału w tyglu podczas wyciągania monokryształu powoduje zmniejszanie się krytycznej prędkości obrotowej. Początkowo zmiana ta jest bardzo powolna, jednakże w miarę dalszego obniżania się wysokości słupa cieczy zaczyna być ona coraz wyraźniej zauważalna.

W trakcie wzrostu monokryształu w warunkach zapewniających płaską granicę faz kryształ-roztop, konwekcja wymuszona obejmuje swoim zasięgiem niewielki obszar w tyglu. Średnica tego obszaru odpowiada średnicy wyciąganego monokryształu i sięga on w głąb tygla na głębokość również tego samego rzędu (im mniejsza lepkość materiału tym głębiej). W momencie, gdy wysokość słupa cieczy w tyglu obniży się na tyle, że prądy konwekcji wymuszonej dosięgną dna tygla ( $h_{kr1}$  pierwsza wysokość krytyczna), w pobliżu frontu krystalizacji pojawiają się silne nieperiodyczne oscylacje temperatury. Odzworowują się one w kryształach w postaci strefy naprężeń. Początkowo naprężenia pojawiają się w centralnej części kryształu, a następnie bardzo szybko obejmują one cały jego przekrój poprzeczny. Dalsze obniżenie wysokości słupa cieczy powoduje wzrost średnicy obszaru zajętego przez konwekcję wymuszoną, aż do osiągnięcia przez ten obszar ścianek tygla ( $h_{kr2}$  druga wysokość krytyczna). Od tego momentu utrzymanie płaskiego frontu krystalizacji wymaga gwałtownego podnoszenia prędkości obrotowej kryształu. Przebieg zmian krytycznej prędkości obrotowej kryształu  $N_{kr}$ , w funkcji wysokości  $h$ , słupa cieczy w tyglu

## 7. Granica faz kryształ - roztop

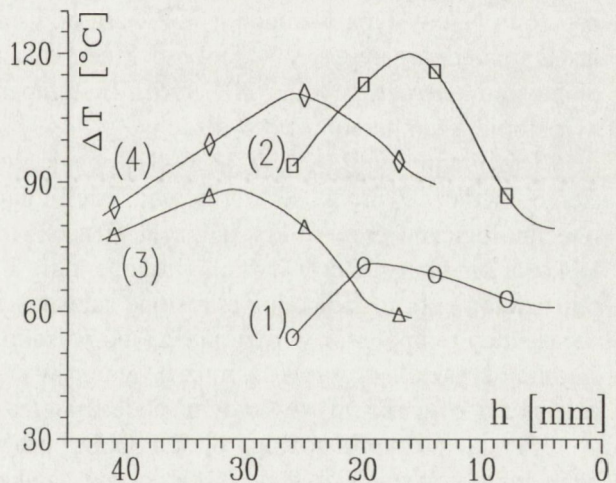
dla dwóch materiałów o różnych lepkościach pokazany jest na Rys. 7.6. Po przekroczeniu pierwszej wysokości krytycznej jakość kryształów ulega pogorszeniu, dlatego otrzymywanie monokryształów o wysokiej jakości strukturalnej wymaga zakończenia procesu krystalizacji przed osiągnięciem tej wysokości. Dalsze prowadzenie procesu technologicznego powoduje pojawienie się w kryształach naprężeń związanych z wahaniami temperatury na granicy faz kryształ-roztop. Przy wysokości słupa cieczy w tyglu mniejszej od drugiej wysokości krytycznej utrzymanie płaskiego frontu krystalizacji staje się praktycznie niemożliwe. W tej sytuacji dalsze prowadzenie procesu technologicznego grozi kontaktem rosnącego kryształu z dnem tygla.



Rys. 7.6. Zależność krytycznej prędkości obrotowej  $N_{kr}$  od wysokości słupa cieczy w tyglu  $h$ , dla: (1)  $Bi_{12}GeO_{20}$ , (2)  $Bi_4Ge_3O_{12}$ ;  $D=34\text{mm}$ ,  $d=14.3\text{mm}$ , odpowiednio (3) i (4) dla  $D=52\text{mm}$ ,  $d=22.1\text{mm}$ . Wysokości krytyczne  $h_{kr1}$  i  $h_{kr2}$  [52].

### 7.6. ZMIANY RÓŻNIC TEMPERATURY W ROZTOPIE W FUNKCJI WYSOKOŚCI SŁUPA CIECZY

Wraz ze zmianą krytycznej prędkości obrotowej w trakcie wyciągania monokryształu obserwuje się wzrost maksymalnej różnicy temperatur,  $\Delta T$ , w tyglu. Przeprowadzone pomiary wskazują jednocześnie na to, że w miarę zwiększania się długości wyciąganego kryształu wzrastają gradienty temperatury występujące w warstwie dyfuzyjnej, tuż przy granicy faz kryształ-roztop. Jest to związane najprawdopodobniej z większym odprowadzaniem ciepła przez rosnący kryształ. W momencie obniżenia



Rys. 7.7. Zależność maksymalnej różnicy temperatur  $\Delta T$  od wysokości słupa cieczy w tyglu  $h$ , dla: (1)  $Bi_{12}GeO_{20}$ , (2)  $Bi_4Ge_3O_{12}$ ;  $D = 34 \text{ mm}$ ,  $d = 14.3 \text{ mm}$  i odpowiednio (3) i (4) dla  $D = 52 \text{ mm}$ ,  $d = 22.1 \text{ mm}$  [52].

poziomu roztopu do wartości odpowiadającej pierwszej wysokości krytycznej różnica temperatur  $\Delta T$  zaczyna gwałtownie maleć. Tendencja ta utrzymuje się, aż do osiągnięcia przez roztop poziomy odpowiadającego drugiej wysokości krytycznej. Przebieg zmian różnicy temperatur w funkcji wysokości słupa cieczy w tyglu przedstawiony jest na Rys. 7.7.

## 7.7. POMIAR LEPKOŚCI, WSPÓŁCZYNNIKA ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ I GĘSTOŚCI ROZTOPU

Obroty krytyczne kryształu,  $N_{kr}$ , powodujące powstawanie płaskiej granicy faz kryształ-roztop odpowiadają sytuacji, gdy pod powierzchnią roztopu tuż przy krawędzi rosnącego kryształu zrównują się prędkości prądów konwekcji swobodnej i wymuszonej [49]. Obroty te zależą od szeregu parametrów materiałowych, takich jak: lepkość, gęstość, przewodność, rozszerzalność cieplna, a także technologicznych procesu krystalizacji, takich jak: średnica kryształu, tygla, różnica temperatur w roztopie i wysokość słupa cieczy w tyglu.

Konwekcję swobodną opisuje najlepiej bezwymiarowa liczba Grashofa:

$$Gr = (g\beta\Delta TD^3/\nu^2), \quad (7.1)$$

a konwekcję wymuszoną liczba Reynoldsa

$$Re = (Nd^2/\nu), \quad (7.2)$$

przy czym krytyczna liczba Reynoldsa  $Re_{kr}$  odpowiada krytycznej prędkości obrotowej kryształu  $N_{kr}$ . W tych wzorach  $g$  - oznacza przyśpieszenie ziemskie,  $d$  - średnicę kryształu,  $D$  - średnicę tygla,  $\nu$  - lepkość kinematyczną,  $\beta$  - współczynnik rozszerzalności objętościowej roztopu oraz  $\Delta T$  - różnicę temperatur między maksymalną temperaturą w roztopie a temperaturą krystalizacji.

Różni autorzy [23-28,47-52,59-87] podają szereg zależności pozwalających na określenie krytycznej prędkości obrotowej, jeżeli znane są pozostałe parametry materiałowe i technologiczne procesu krystalizacji. Oznacza to, że jeżeli zostałyby określone zmiany lepkości kinematycznej  $\nu$  w funkcji temperatury i wartość współczynnika rozszerzalności objętościowej  $\beta$ , to mając już określone zależności obrotów krytycznych  $N_{kr}$  i maksymalnej różnicy temperatur w roztopie  $\Delta T$  od wysokości słupa cieczy w tyglu  $h$ , przy znanej średnicy kryształu  $d$  i tygla  $D$ , można by porównać określone w badaniach symulacyjnych zależności z wynikami uzyskanymi podczas wzrostu kryształów.

Pomiary lepkości roztopu dla  $Bi_{12}GeO_{20}$  prowadzone były w piecu o grzaniu oporowym zamontowanym na stanowisku do wyciągania monokryształów metodą Czochralskiego zamiast komory wykorzystywanej przy grzaniu indukcyjnym. Stabilność temperatury pieca była lepsza niż  $1^\circ C$ . Zmierzone charakterystyki temperaturowe pieca umieszczając tygiel platynowy tak, by najwyższa temperatura występowała przy ścianie tygla tuż przy powierzchni roztopu (analogicznie do sytuacji występującej podczas wzrostu kryształu). Lepkość roztopu w funkcji temperatury mierzono metodą pośrednią przez pomiar czasu 10-



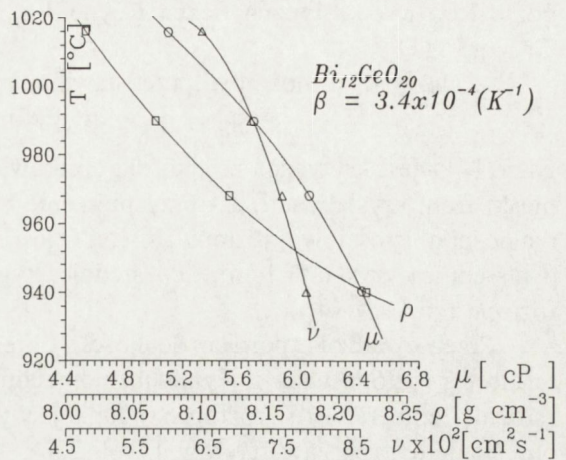
## 7. Granica faz kryształ - roztop

ciu okresów wahań torsyjnego mieszadła platynowego zawieszono na sprężystej nici i zanurzonego w roztopie. Temperaturę mierzono termoparą Pt - PtRh 10% przy ścianie tygla tuż przy powierzchni roztopu, a więc w miejscu o najwyższej temperaturze w roztopie. Skalowanie wahań torsyjnego przeprowadzono w temperaturze pokojowej na roztworach gliceryny z wodą o znanej lepkości.

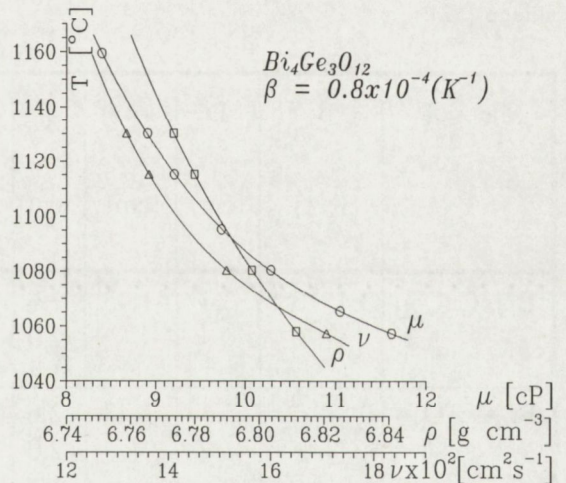
Do pomiaru współczynnika rozszerzalności objętościowej roztopu wykorzystano elektroniczny pomiar położenia mieszadła platynowego, co pozwalało na określenie poziomu na którym znajduje się koniec mieszadła z dokładnością 0.01 mm. Tygiel z roztopem był ważony w trakcie prowadzenia pomiarów. Moment kontaktu mieszadła z roztopem (co pozwalało określić poziom powierzchni roztopu w określonej temperaturze) określano na podstawie skokowej zmiany wagi jaką rejestrowano przy dotknięciu powierzchni roztopu. Na podstawie zmian wysokości słupa cieczy w tyglu w funkcji temperatury (przy znanych wymiarach tygla i przy uwzględnieniu jego rozszerzalności) określono wartości współczynnika rozszerzalności objętościowej  $\beta$  dla  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  i  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  jak też zmiany gęstości i lepkości kinematycznej obu materiałów w funkcji temperatury. Otrzymane wyniki przedstawione są na Rys. 7.8 i 7.9.

Określone podczas badań symulacyjnych [49,50] oddziaływanie pomiędzy prądami konwekcji swobodnej i wymuszonej oraz analiza wpływu zmian parametrów fizycznych i geometrycznych w układzie tygiel - roztop - kryształ pozwoliła na wyprowadzenie zależności, której spełnienie prowadzi do uzyskania płaskiej granicy faz kryształ - roztop.

$$\text{Re}_{\text{kr}} = 3.18[\text{Gr}(d/D)^{2.1}(h/D)^{0.35}]^{0.44}, \quad (7.3)$$



Rys. 7.8. Temperaturowa zależność  $\nu$ ,  $\mu$  i  $\rho$  dla roztopu  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  [52].



Rys. 7.9. Temperaturowa zależność  $\nu$ ,  $\mu$  i  $\rho$  dla roztopu  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  [52].

gdzie  $Re_{kr}$  jest krytyczną liczbą Reynoldsa,  $Re_{kr} = N_{kr} d^2 v^{-1}$  i Gr jest liczbą Grashofa,  $Gr = g\beta\Delta T D^3 v^{-2}$ .

Zależność ta może być przedstawiona również w postaci

$$N_{kr} = 3.18(g\beta\Delta T)^{0.44} D^{0.245} h^{0.155} v^{0.12} d^{-1.08}, \quad (7.4)$$

gdzie  $N_{kr}$  - jest krytyczną prędkością obrotową kryształu [ $\text{rad s}^{-1}$ ] przy której uzyskuje się płaski front krystalizacji,  $g$  - przyspieszenie ziemskie [ $\text{cm s}^{-2}$ ],  $\beta$  - współczynnik rozszerzalności objętościowej roztopu [ $\text{K}^{-1}$ ],  $\Delta T$  jest maksymalną różnicą temperatur w roztopie,  $d$  - średnica kryształu [ $\text{cm}$ ],  $D$  - średnica tygła [ $\text{cm}$ ] i  $v$  - jest lepkością kinematyczną roztopu [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ].

Przeprowadzone pomiary lepkości i określenie współczynnika rozszerzalności objętościowej roztopu wraz z wynikami poprzednich badań zależności obrotów krytycznych i różnic temperatury w roztopie w funkcji wysokości słupa cieczy w tyglu pozwoliły na określenie danych zawartych w Tabeli 2.

Porównanie wyników uzyskanych podczas badań symulacyjnych [50] z wynikami pomiarów otrzymanych przez autora [52] podczas wzrostu monokryształów  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

**Tabela 2.** Wymiary tygli i kryształów, krytyczne prędkości obrotowe oraz wartości parametrów zmierzone w roztopie podczas wzrostu monokryształów  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  i  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  metodą Czochraleskiego [52].

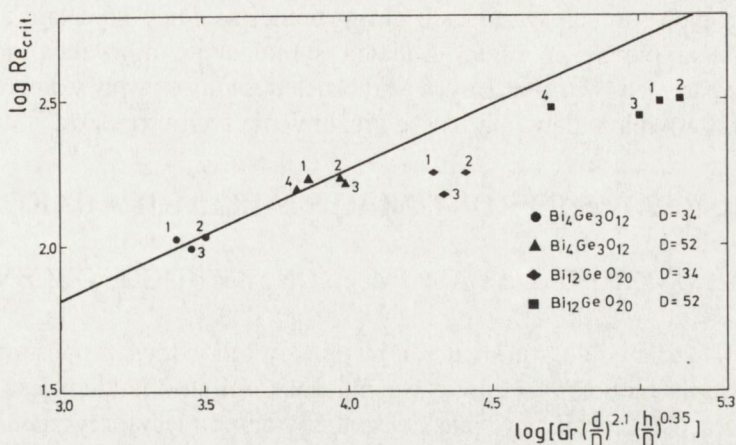
Materiał	$\beta$ [ $\text{K}^{-1}$ ]	$D$ [ $\text{cm}$ ]	$d$ [ $\text{cm}$ ]	$h$ [ $\text{cm}$ ]	$\Delta T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$v \cdot 10^2$ [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ]	$N_{kr}$ [ $\frac{\text{rad}}{\text{s}}$ ]	$Re_{kr}$	$Gr \left(\frac{d}{D}\right)^{2.1} \left(\frac{h}{D}\right)^{0.35}$
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	$3.4 \times 10^{-4}$	3.4	1.43	2.6	52	7.32	6.45	180	$2.0 \times 10^4$
				2.0	71	6.90	6.08	180	$2.6 \times 10^4$
				1.4	68	5.19	5.19	152	$2.2 \times 10^4$
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$0.8 \times 10^{-4}$	3.4	1.43	2.6	93	13.04	6.92	108	$2.5 \times 10^3$
				2.0	116	12.48	6.66	109	$2.8 \times 10^3$
				1.4	119	12.42	6.08	152	$2.8 \times 10^3$
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	$3.4 \times 10^{-4}$	5.2	2.21	4.1	76	6.78	4.40	317	$11.8 \times 10^4$
				3.3	87	6.48	4.23	319	$13.7 \times 10^4$
				2.5	76	6.78	3.90	280	$9.9 \times 10^4$
				1.7	52	7.32	3.90	303	$5.1 \times 10^4$
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$0.8 \times 10^{-4}$	5.2	2.21	4.1	79	13.34	4.88	179	$7.4 \times 10^3$
				3.3	99	12.82	4.74	180	$9.3 \times 10^3$
				2.5	111	12.56	4.45	173	$9.9 \times 10^3$
				1.7	93	12.96	4.27	160	$6.8 \times 10^3$

i  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  metodą Czochralskiego można uzyskać przez wstawienie danych z Tabeli 2 do zależności (7.3). Wyniki te zostały zaprezentowane na Rys. 7.10. Linia ciągła przedstawia zależność określoną podczas badań symulacyjnych a punkty odpowiadają danym z eksperymentu wzrostu kryształów.

Przy zupełnie dobrej zgodności uzyskanych wyników nie sposób nie zauważyć dodatkowo pewnych prawidłowości widocznych na rysunku. Po pierwsze

znacznie lepsze dopasowanie można by uzyskać przez zmianę nachylenia linii, co odpowiada zmianie wykładnika potęgi po prawej stronie zależności (7.3). Jednakże biorąc pod uwagę podobny wykres stanowiący porównanie przeprowadzone dla tego samego modelu symulacyjnego [50], gdzie współczynnik ten dobrano na podstawie danych literaturowych z 13 prac dotyczących krystalizacji 9 różnych związków, rozwiązanie takie należy uznać za mało prawdopodobne. Przy czym maksymalne odchylenie punktów pomiarowych od linii opisanej zależnością (7.3) w omawianym eksperymencie jest prawie trzykrotnie mniejsze niż w pracy [50]. Punkty pomiarowe odpowiadające eksperymentom wzrostu kryształów rozłożone są w czterech grupach odpowiadających konkretnym procesom wzrostu kryształów. Ponadto bez względu na średnicę kryształu i tygła punkty odpowiadające wzrostowi kryształów  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  leżą wyraźnie poniżej linii. Kryształy  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  są jasnożółte o powierzchni gładkiej i błyszczącej, a kryształy  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  są bezbarwne o szorstkiej powierzchni. W tej sytuacji najbardziej prawdopodobną hipotezą wyjaśniającą odchylenie w kierunku niższych wartości  $\text{Re}_{kr}$  grup punktów odpowiadających kryształowi  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  są, nie brane pod uwagę w modelu symulacyjnym, różnice w odprowadzaniu ciepła przez różne kryształy. Hipoteza ta zostanie rozwinięta w rozdziale 9 niniejszej pracy.

W podsumowaniu dotyczącym użyteczności badań symulacyjnych należy stwierdzić, że niestety nawet zależności wiążące ze sobą wszystkie wspomniane wyżej parametry z wysokością,  $h$ , słupa cieczy w tyglu nie zapewniają wystarczającej dokładności określenia wartości parametrów technologicznych. Dla ich określenia niezbędne jest przeprowadzenie analizy w jaki sposób zależy przy danej konfiguracji termicznej (położenie tygła w cewce, rodzaj cewki, dogrzewacza i osłon ceramicznych) krytyczna prędkość obrotowa od średnicy kryształu przy ustalonych pozostałych parametrach, a następnie określenie



Rys. 7.10. Zależność  $\text{Re}_{kr} = f[\text{Gr}(d/D)^{2.1}(h/D)^{0.35}]$  według badań symulacyjnych (linia ciągła) i wyników eksperymentalnych uzyskanych podczas wzrostu kryształów metodą Czochralskiego (punkty wg danych z Tabeli 2) [52].

w tych samych warunkach dla wybranej średnicy kryształu zależności  $N_{kr}$  od wysokości słupa cieczy w tyglu. Badania symulacyjne pozwalają na jakościową ocenę, który z parametrów ma w danych warunkach decydujący wpływ na procesy zachodzące w roztopie, jak również ułatwiają lepsze zrozumienie tych procesów.

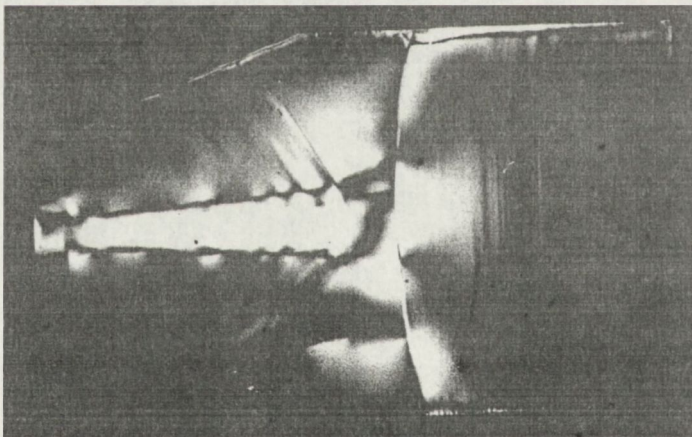
## 8. KSZTAŁT FRONTU KRYSZTALIZACJI A JAKOŚĆ KRYSZTAŁÓW

### 8.1. WZROST Z PŁASKIM FRONTEM (GGG, GELENITY)

Dla wielu grup materiałów tlenkowych jednym z podstawowych warunków otrzymania monokryształów o wysokiej jakości strukturalnej jest utrzymanie w ciągu całego procesu krystalizacji płaskiej granicy faz pomiędzy kryształem a roztopem [61].

Efekt stopienia wypukłej części kryształu tzw. "melt-back" w większości procesów krystalizacji jest efektem dynamicznym. Uzyskanie płaskiego frontu krystalizacji możliwe jest poprzez zwiększenie prędkości obrotowej kryształu  $N$ , lub zwiększenie jego średnicy  $d$  przy danej szybkości obrotowej. Im szybciej będzie zachodzić zmiana średnicy kryształu lub obrotów, prowadząca do "melt-backu", tym gwałtowniejszy będzie jego przebieg. Układ tygiel-roztop-kryształ wykazuje pewną bezwładność. Zmiana kształtu frontu krystalizacji, wywołana zmianą  $d$  lub  $N$  nastąpi dopiero po upływie pewnego czasu. Ten czas odpowiedzi układu zależy silnie od wymiarów tygla. Tak na przykład, gdy dla tygla o średnicy 35 mm wynosi on około 10-15 min, to w przypadku stosowania tygla o średnicy 50 mm, czas ten wzrośnie do około 20-30 min. Ponadto spowodowanie "melt-backu" przez zmianę średnicy kryształu ma zawsze gwałtowniejszy charakter, niż przez zmianę obrotów. Gwałtowny przebieg "melt-backu" jest niepożądany ze względu na jego wpływ

na jakość strukturalną kryształu. Zazwyczaj prowadzi on na pewnej długości kryształu do powstania wklęsłego frontu krystalizacji Rys. 8.1, ze wszystkimi niekorzystnymi efektami (pęcherzyki gazowe, inkluzje materiału tygla i dyslokacje w centralnej części kryształu) towarzyszącymi takiej sytuacji. Dlatego też optymalnym rozwiązaniem będzie takie, które prowadzi do wywołania "melt-backu" w jak najłagodniejszy sposób. W tym celu należy;



Rys. 8.1. Widok w świetle spolaryzowanym przekroju fragmentu kryształu GGG. W części stożkowej widoczne obszary facetek i rdzenia. W części walcowej widoczne efekty gwałtownego "melt-backu".

## 8. Kształt frontu krystalizacji a jakość kryształów

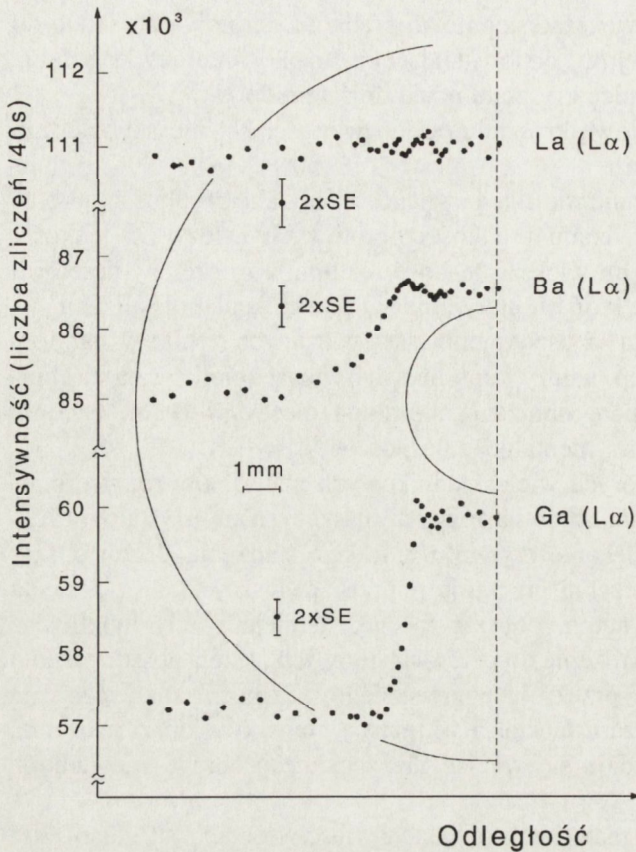
- w trakcie formowania stożka zwiększać stopniowo prędkość obrotową kryształu do wartości o kilka obrotów poniżej  $N_{kr}$ , odpowiadającej założonej średnicy kryształu,
- osiągnąć pełną zamierzoną średnicę kryształu przed dojściem do  $N_{kr}$ ,
- zwiększać dalej prędkość obrotową kryształu, aż do wartości  $N_{kr}$  nie szybciej niż o około 1 obr./min, co 15-20 min.

Płaski front krystalizacji utrzymuje się dla pewnego przedziału prędkości obrotowych kryształu. Szerokość tego przedziału prędkości obrotowych zależy od lepkości krystalizowanego materiału. Ogólnie im większa lepkość roztopu, tym szerszy przedział prędkości obrotowych kryształu, przy których utrzymuje się płaski front krystalizacji.

Po przeprowadzeniu "melt-backu" i uspokojeniu się związanych z nim dynamicznych zmian w układzie kryształ-roztop, należy kontynuować wyciąganie kryształu, obniżając jego prędkość obrotową w miarę obniżania się słupa cieczy w tyglu, zgodnie z określoną wcześniej na drodze eksperymentalnej zależnością  $N_{kr} = f(h)$ .

W przypadku krystalizacji niektórych wieloskładnikowych materiałów różnice między stałymi sieci dla obszarów wzrastających na różnych płaszczyznach krystalograficznych są tak duże, że powodują one pękanie kryształu w trakcie studzenia. Jeżeli obszar rdzenia obejmuje ponad 80 % powierzchni przekroju poprzecznego kryształu, pęknięcia obejmują najczęściej wyłącznie zewnętrzny obszar facetek. Istnieje wtedy możliwość wykorzystania prawie całego obszaru rdzenia do celów użytkowych. Jeżeli obszar rdzenia obejmuje poniżej 50 % powierzchni przekroju poprzecznego, pęknięcia zazwyczaj nie ograniczają się do zewnętrznego obszaru facetek i wkraczają głęboko w obszar rdzenia. W tej sytuacji z całego kryształu udaje się wyciąć nie splekane próbki o niewielkich wymiarach liniowych.

Klasycznym przykładem grupy materiałów o takich właściwościach są galany lub gliniany ziem alkalicznych i lantanowców lub itru z tetragonalną strukturą gelenitu. Skład tych materiałów można wyrazić za pomocą wzoru ogólnego  $ABC_3O_7$  gdzie: A oznacza Ca, Sr lub Ba, B oznacza lantanowce lub itr a C gal lub glin. Kryształy tych materiałów wytwarzane metodą Czochralskiego mają skład rzeczywisty nieco różniący się od składu stechiometrycznego [88-90]. Może być on wyrażony za pomocą wzoru  $A_{1+x}B_{1-2x}C_3O_{7-δ}$ . Przykładowo składy rzeczywiste galanów strontu i baru z lantanem otrzymywane przez autora można wyrazić za pomocą wzorów  $Sr_{1.035}La_{0.93}Ga_3O_{7-δ}$  i  $Ba_{1.04}La_{0.92}Ga_3O_{7-δ}$ . Oznacza to, że dla tych związków skład topiący się kongruentnie stanowi jakby roztwór stały gelenitu ze związkiem  $SrGa_2O_4$  lub odpowiednio  $BaGa_2O_4$  przy czym na diagramie Gibbsa odchylenie od składu stechiometrycznego nie przekracza 1.3% mol. W monokryształach tych związków otrzymywanych na zarodkach o orientacji  $\langle 001 \rangle$ , wzrastających w warunkach zapewniających wypukły front krystalizacji, wyraźnie widoczne są obszary rdzenia i facetek różniące się między sobą składem a więc i stałą sieci. Sytuacja ta jest doskonale widoczna na Rys. 8.2 przedstawiającym wyniki pomiarów EPMA przeprowadzonych na plasterku kryształu  $BaLaGa_3O_7$  wyciętym prostopadłe do kierunku wzrostu. Półokręgi widoczne na rysunku odpowiadają odpowiednio obrysowi zewnętrznej krawędzi połowy mierzonyj płytki i obszarowi rdzenia w kryształach. Pomiary prowadzone były



Rys. 8.2. Liczba zliczeń pierwiastków La, Ba i Ga w funkcji odległości od krawędzi krysztalu  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ , płytka prostopadła do kierunku wzrostu  $\langle 001 \rangle$  [88].

## 8.2. WZROST Z WYPUKŁYM FRONTEM (PEROWSKITY)

Zainteresowanie otrzymaniem metodą Czochralskiego dobrej jakości monokrysztalów różnych materiałów o strukturze perowskitu pojawiło się wkrótce po odkryciu nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego [91-93]. Galany lantanu, neodymu i prazeodymu jak również gliniany lantanu i samaru sugerowane były wielokrotnie [94-96] jako materiały na podłoża do epitaksji nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTSc), ze względu na ich atrakcyjne własności dielektryczne (niskie  $\epsilon$  i  $\tan\delta$ ) i dobre dopasowanie stałej sieci zarówno w temperaturze aplikacji, jak i w temperaturze osadzania warstw.

Zasadniczą wadą tej grupy materiałów jako podłoży do epitaksji HTSc są jednak występujące w nich przejścia fazowe [97].  $\text{LaGaO}_3$  i  $\text{SmAlO}_3$  mają przejście fazowe pierwszego rodzaju ze struktury rombowej do romboedrycznej odpowiednio w temperaturach około  $150^\circ\text{C}$  i  $785^\circ\text{C}$ . Przejście fazowe drugiego rodzaju zostało zaobserwowane

w funkcji odległości od krawędzi płytki. Liczby zliczeń z mikros sondy dla poszczególnych pierwiastków naniesione zostały w postaci kropek. Liczba zliczeń dla lantanu nie zmieniała się w funkcji odległości. Widoczna po wejściu w obszar rdzenia zmiana liczby zliczeń Ba i Ga sugeruje wyraźnie, że obszar rdzenia monokrysztalu jest nieznacznie bogatszy w fazę  $\text{BaGa}_2\text{O}_4$  (dwukrotnie większa zmiana liczby zliczeń dla Ga niż dla Ba) niż obszar facetek. Rysunek ten doskonale wyjaśnia powód pęknięcia kryształów wyciąganych przy wypukłej granicy kryształ-roztop i uzasadnia celowość prowadzenia wzrostu tego typu kryształów z płaskim frontem krystalizacji.

## 8. Kształt frontu krystalizacji a jakość kryształów

w temperaturze 1180 °C dla LaGaO<sub>3</sub>, 950 °C dla NdGaO<sub>3</sub>, 870 °C dla PrGaO<sub>3</sub> i około 500 °C dla LaAlO<sub>3</sub>.

LaGaO<sub>3</sub> najłatwiejszy do otrzymania metodą Czochralskiego ze wszystkich tych prostych perowskitów, byłby najbardziej atrakcyjnym materiałem do stosowania na szeroką skalę, gdyby nie związana z przejściem fazowym tendencja do powstawania defektów w postaci cienkich zrostów bliźniaczych (twin lamellae) zwanych dalej w skrócie zbliźniczeniami. Podłoża z LaGaO<sub>3</sub> o orientacjach (110) lub (001) są dogodnie do epitaksji HTSc. Jednocześnie stwierdzono w monokryształach tego materiału występowanie zbliźniczeń na płaszczyznach typu (112) i (110) [94,100]. W celu poprawienia jakości kryształów i zmniejszenia liczby zbliźniczeń autor przeprowadził szereg procesów krystalizacji LaGaO<sub>3</sub> na zarodkach o różnych orientacjach i przy różnych warunkach wzrostu kryształu [99-101].

Czynniki mające zasadniczy wpływ na jakość kryształu i gęstość zbliźniczeń można uszeregować następująco:

- zachowanie stechiometrii i wysoka czystość materiałów wyjściowych,
- prowadzenie procesu krystalizacji na zarodku o właściwej orientacji,
- wysoka jakość zarodka i właściwe rozpoczęcie procesu krystalizacji,
- konfiguracja termiczna zapewniająca niskie gradienty temperatury nad roztopem,
- prowadzenie procesu wzrostu kryształu w warunkach zapewniających utrzymanie wypukłej granicy kryształów-roztop.

Kryształy LaGaO<sub>3</sub> otrzymywane były z materiałów wyjściowych o czystościach 4N i 5N. Jako atmosfery ochronnej używano zarówno azotu spektralnie czystego, technicznego i mieszaniny azotu z 1% tlenu. Nie stwierdzono wpływu domieszki tlenu na jakość otrzymanych monokryształów. Jako skład wyjściowy stosowano stechiometryczną mieszaninę tlenków z nadwyżką 0.2 - 0.25% mol. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stosowano prędkość wyciągania od 3.5 - 4 mm/h w zależności od średnicy tygla i kryształu dobierając ją tak aby prędkość wzrostu na poboczniczy kryształu (suma prędkości wyciągania i obniżania się poziomu roztopu) nie przekraczała 5 mm/h. Procesy krystalizacji prowadzono na zarodkach o orientacjach <110>, <101>, <100>, <112> i <001>. Najwyższą gęstość zbliźniczeń zaobserwowano w kryształach wzrastających na zarodku o orientacji <110>. Obserwacje prowadzone w świetle spolaryzowanym na podłożach wyciętych z kryształów o tej orientacji, prostopadle do kierunku wzrostu, wskazują na występowanie charakterystycznego wzoru zbliźniczeń przypominającego parkiet. Dwa typy defektów widoczne są w postaci linii odpowiadających płaszczyznom (112) i (110) prostopadłym do powierzchni podłoża. Obserwowaną w tych podłożach gęstość zbliźniczeń oszacowano na od kilkuset do około 2 x 10<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>. Najniższą gęstość zbliźniczeń (rzędu 20/cm<sup>2</sup>) zaobserwowano w kryształach o orientacjach <101> i <100>. W kryształach otrzymanych na zarodkach <100>, z których łatwiej wyciąć podłoża o orientacji dogodnej do epitaksji zbliźniczenia widoczne są w świetle spolaryzowanym w postaci dwóch grup pasków przecinających się pod kątem około 70°. We wszystkich procesach krystalizacji bez względu na orientację kryształu bardzo istotny wpływ na gęstość zbliźniczeń miała jakość użytego zarodka. Równie

ważny dla jakości kryształu jest sposób rozpoczęcia krystalizacji taki, aby nie dopuścić do przechłodzenia roztopu i gwałtownej krystalizacji na zarodku (w centralnej jego części) wprowadzonym pod powierzchnię roztopu. Lepszą jakość kryształu (niska gęstość zblźniaczeń) można uzyskać przy zastosowaniu konfiguracji termicznej zapewniającej niskie wartości gradientów temperatury ponad powierzchnią roztopu. Reasumując, użycie aktywnego dogrzewacza w sposób znaczący poprawia warunki wzrostu i jakość otrzymanych kryształów. Ostatnim zresztą nieco zaskakującym warunkiem mającym istotny wpływ na gęstość, a nawet układ zblźniaczeń jest utrzymywanie podczas procesu krystalizacji wypukłej granicy kryształ-roztop.

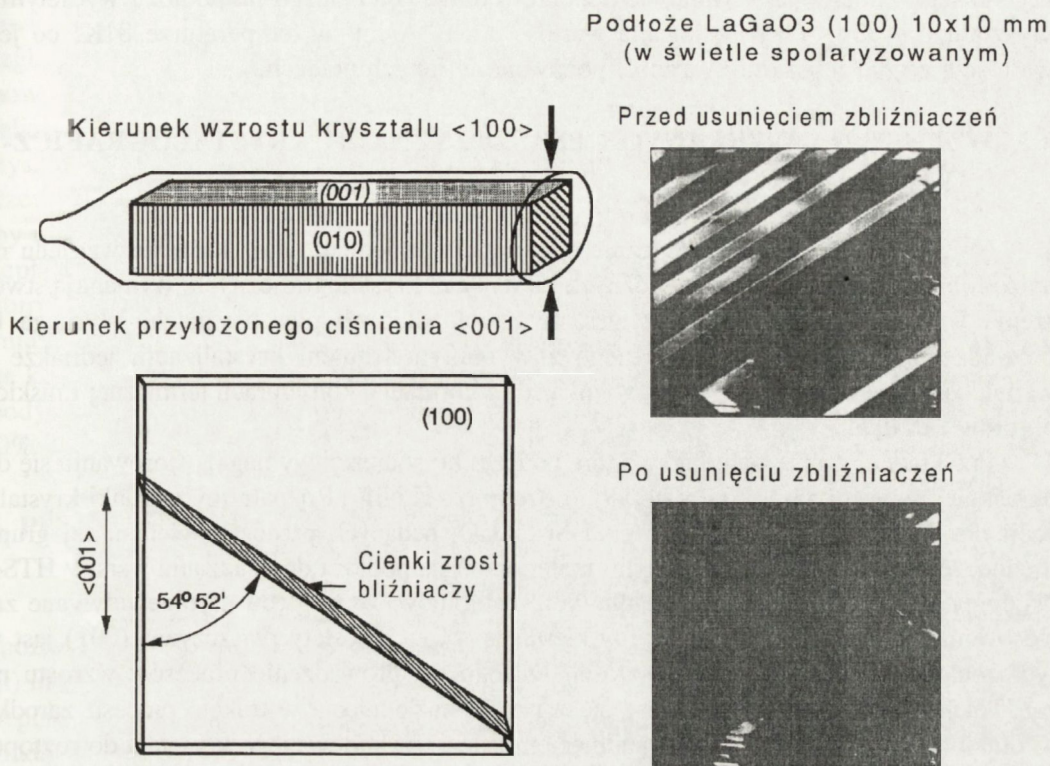
Jest powszechnie znane, że pod ciśnieniem przyłożonym w określonym kierunku krystalograficznym, w temperaturze bliskiej przejścia fazowego granice zblźniaczeń przesuwają się i można otrzymać jednodomenowy monokryształ. Procedura ta została zastosowana przez autora do  $\text{LaGaO}_3$ . Cylindryczna część kryształu  $\text{LaGaO}_3$ , o niskiej gęstości zblźniaczeń, otrzymanego na zarodku o orientacji  $\langle 100 \rangle$ , została oszlifowana równolegle do płaszczyzn (001) i (010) z kwadratowym przekrojem o wymiarach 10 x 10 mm. Tak przygotowany monokryształ został pocięty na podłoża o grubości 0.5 - 0.6 mm po wypolerowaniu. Podczas obserwacji, w świetle spolaryzowanym, podłoża wyciętych z tak przygotowanego kryształu większość zblźniaczeń widoczna była w postaci pasków, ze względu na to, że płaszczyzny zblźniaczeń typu (112) tworzą z płaszczyzną podłoża (100) kąt około  $60^\circ$ . Zblźniaczenia widoczne w postaci pasków tworzyły z krawędziami podłoża, odpowiadającymi powierzchniom (001) i (010) na oszlifowanym monokryształ, kąty około  $35^\circ$  i odpowiednio około  $55^\circ$ . Eksperyment usunięcia zblźniaczeń był prowadzony przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego z zamontowanym grzejnikiem i uchwytem pozwalającym na ściskanie podłoża wzdłuż określonego kierunku krystalograficznego. Stosowano ciśnienie jednoosiowe od 6 do 12 MPa w kierunku  $\langle 001 \rangle$ . Podczas grzania podłoża pierwsze zblźniaczenia znikwały w temperaturze 105 - 120 °C w zależności od podłoża i przyłożonego ciśnienia. W temperaturze 151.5 °C pojawiła się charakterystyczna nowa struktura defektów widoczna w postaci pasków prostopadłych do kierunku przyłożonego ciśnienia. Podczas studzenia w temperaturze 149°C ta nowa struktura zblźniaczeń zniknęła i tylko nieliczne defekty starego typu pozostawały widoczne. Geometria obróbki i cięcia kryształu jak też typowy wygląd podłoża przed i po przeprowadzeniu eksperymentu pokazane są na Rys. 8.3.

Ten nowy, o wyjątkowo niskiej gęstości zblźniaczeń, wygląd podłoża był bardzo stabilny i nie zmieniał się nie tylko po kolejnej operacji polerowania, ale również po kilku cyklach wygrzewania w temperaturach powyżej przejścia fazowego.

Opisany powyżej eksperyment prowadzi nie tylko do uzyskania podłoża z  $\text{LaGaO}_3$ , o wyjątkowo dobrej jakości, ale również pozwala na wyjaśnienie stwierdzonego wcześniej faktu, że monokryształy wyciągane w warunkach zapewniających wypukły front krystalizacji miały najniższą gęstość zblźniaczeń. W trakcie krystalizacji z wypukłym frontem krystalizacji wzrost kryształu następuje na kilku różnych płaszczyznach krystalograficznych. Powoduje to powstawanie w kryształach naprężeń pomiędzy obszarami rdzenia i facetek.



## 8. Kształt frontu krystalizacji a jakość kryształów



Rys. 8.3. Przygotowanie podłoża z LaGaO<sub>3</sub> o orientacji (100) i wymiarach 10x10 mm do eksperymentu usunięcia zblizniaczeń i wygląd podłoża przed i po eksperymencie.

Podczas studzenia kryształu, przy przejściu przez temperaturę przejścia fazowego, pewne obszary kryształu znajdują się w warunkach podobnych do tych, jakie zastosowano w eksperymencie usuwania zblizniaczeń. Gdyby w trakcie wyciągania kryształu można spowodować wzrost na takich płaszczyznach, że powstające między obszarem rdzenia i facetek naprężenia działałyby w określonym wybranym kierunku, to istniałaby możliwość otrzymania kryształu praktycznie bez zblizniaczeń.

Inną metodą pozwalającą na wprowadzenie kontrolowanych naprężeń w trakcie wzrostu kryształu jest domieszkowanie jonami o określonej wielkości w stosunku do jonów matrycy, które są podstawiane. Przykładowo znane są doniesienia, że dzięki wprowadzeniu 5% jonów Gd na miejsce La w LaGaO<sub>3</sub> [94] otrzymano kryształ wolny od zblizniaczeń. Tendencja do zblizniaczeń i wynikająca z niej nierówność powierzchni [102] prowadzi w konsekwencji do drastycznego obniżenia wartości prądów krytycznych możliwych do uzyskania w warstwie nadprzewodnika osadzonego na podłożu. Dlatego też dodatkową informacją świadczącą o dobrej jakości powierzchni i braku zblizniaczeń może być wysoka wartość prądu krytycznego zmierzona w warstwie nadprzewodnika. Wartość prądu

krytycznego zmierzona w warstwie nadprzewodnika osadzonego na podłożu wyciętym z kryształu  $La_{0.95}Gd_{0.05}GaO_3$  osiągnęła wartość  $1 \times 10^6 A/cm^2$  w temperaturze 81K, co jest wartością o rząd lepszą niż wartości podawane w innych pracach.

### 8.3. WZROST NA WYBRANYCH PŁASZCZYZNACH KRYSZTOLOGRAFICZNYCH ( $K_2NiF_4$ )

Najtrudniejszymi technologicznie materiałami są jednak takie, które ze względu na anizotropię prędkości wzrostu na różnych kierunkach krystalograficznych, wymagają stworzenia warunków dogodnych dla wzrostu na określonych płaszczyznach. Wymaga to prowadzenia procesu technologicznego z wypukłym frontem krystalizacji, jednakże o wypukłości mniejszej niż naturalna, wynikająca z normalnej konfiguracji termicznej i niskich obrotów zarodka.

Przykładem grupy materiałów, które podczas krystalizacji wymagają stosowania się do określonej powyżej zasady są materiały o strukturze  $K_2NiF_4$ . Rozpatrzmy warunki krystalizacji dla dwóch związków  $SrLaAlO_4$  i  $SrLaGaO_4$  będących przedstawicielami tej grupy i jednocześnie niezwykle atrakcyjnymi materiałami na podłoża do osadzania warstw HTSc. Najdogodniejszym technologicznie dla tych materiałów, ze względu na przewidywane zastosowania, kierunkiem wzrostu byłby kierunek  $\langle 001 \rangle$ . Niestety płaszczyzna (001) jest w tych materiałach płaszczyzną łupliwości. Dlatego też prowadzenie procesów wzrostu na zarodkach o orientacji  $\langle 001 \rangle$  wiąże się z ryzykiem pęknięcia w trakcie procesu zarodka wzdłuż płaszczyzny łupliwości i wpadnięciem całego wyhodowanego kryształu do roztopu. Poza tym dla tych materiałów jest to kierunek o najniższej prędkości wzrostu. Procesy krystalizacji materiałów z tej grupy prowadzi się najczęściej na zarodkach o orientacji  $\langle 100 \rangle$ . Prędkość wzrostu na płaszczyźnie (100) jest najwyższa z prędkości krytycznych dla wszystkich niskowskaźnikowych kierunków. Jednakże stworzenie warunków dogodnych do wzrostu kryształów z płaskim frontem krystalizacji na zarodkach o tej orientacji jest praktycznie niemożliwe. Najlepszym rozwiązaniem jest stworzenie podczas procesu warunków korzystnych dla wzrostu kryształu na dwóch płaszczyznach typu (101). Płaszczyzny te tworzą między sobą pod powierzchnią roztopu kąt ok.  $146^\circ$  (wypukły front krystalizacji), a prędkość wzrostu na tych płaszczyznach jest dosyć wysoka. Najlepszej jakości monokryształy otrzymywane są wtedy, gdy wzrost kryształu ma miejsce wyłącznie na tych płaszczyznach (tzn. gdy obejmują one cały przekrój poprzeczny kryształu).

Zarówno dla  $SrLaAlO_4$  jak i dla  $SrLaGaO_4$  przy normalnej konfiguracji termicznej i niskich obrotach zarodka mamy do czynienia ze wzrostem kryształu z wypukłym frontem krystalizacji. Dla obydwu materiałów roztop charakteryzuje się dużą lepkością i kąt  $\beta$  będący miarą wypukłości frontu krystalizacji typowo zawiera się w granicach  $90 - 95^\circ$ . Dla glinianu  $SrLaAlO_4$  można przez podniesienie prędkości obrotowej zarodka doprowadzić do powstania w roztopie obszaru o konwekcji wymuszonej i spowodować częściowe wypłaszczenie frontu krystalizacji. Tak np. przy wzroście kryształu o średnicy efektywnej 21.5 mm z tygla o średnicy 50 mm stosowanie prędkości obrotowej 56 do 52 rpm

## 9. Przepływ ciepła przez rosnący kryształ

zapewniało w części walcowej wzrost na płaszczyznach typu (101) obejmujących całą powierzchnię przekroju poprzecznego. Niestety w przypadku galanu, prawdopodobnie ze względu na większą lepkość roztopu, nie można przez podniesienie prędkości obrotowej spowodować częściowego wypłaszczenia frontu krystalizacji. Wypłaszczenie frontu krystalizacji i wzrost kryształu  $\text{SrLaGaO}_4$  na płaszczyznach typu (101) można natomiast uzyskać dzięki zmianie konfiguracji termicznej. W tym celu zastosowano aktywny do-grzewacz i cewkę indukcyjną złożoną z dwóch sekcji oraz dobrano osłony ceramiczne tak aby maksymalnie zwiększyć gradienty temperatur na zewnątrz tygla i zmniejszyć odpływ ciepła z układu tygiel - kryształ. Zapewniło to zmniejszenie pionowego gradientu temperatury i odprowadzenie ciepła na zewnątrz układu przez rosnący kryształ. Jednocześnie zmiany te spowodowały w roztopie zmianę kształtu izotermy odpowiadającej temperaturze krystalizacji i częściowe wypłaszczenie frontu krystalizacji. Przy zastosowaniu takich modyfikacji uzyskano wzrost kryształu na płaszczyznach typu (101) obejmujących ponad 80% powierzchni przekroju poprzecznego bez zwiększania prędkości obrotowej zarodka.

## 9. PRZEPŁYW CIEPŁA PRZEZ ROSNĄCY KRYSZTAŁ

Przewodność cieplna kryształu w odróżnieniu od przewodności cieplnej roztopu (można powiedzieć, że przenoszenie ciepła w roztopie odbywa się głównie drogą konwekcji) ma znaczący wpływ na warunki tworzenia płaskiego frontu krystalizacji. Przewodność cieplna kryształu jest silnie związana z jego przezroczystością dla promieniowania odpowiadającego charakterystyce spektralnej roztopu. Tak, na przykład podczas krystalizacji  $\text{PbMoO}_4$ , wprowadzenie do roztopu 3 wg. % neodymu [103] daje silne zabarwienie kryształu i tym samym zmianę jego własności optycznych. Ta niewielka domieszka neodymu powoduje drastyczną zmianę w wartości obrotów krytycznych wywołujących płaski front krystalizacji, nie zmieniając praktycznie żadnych innych parametrów decydujących o hydrodynamice w roztopie takich jak: lepkość, różnica temperatur czy współczynnik rozszerzalności objętościowej.

Rozpatrując przepływ ciepła w układzie kryształ-roztop, należy brać pod uwagę zarówno strumień ciepła odprowadzany z roztopu wzdłuż kryształu przez jego przekrój poprzeczny, jak też przez jego powierzchnię boczną. W sytuacji, gdy mamy do czynienia z silnym odprowadzaniem ciepła przez powierzchnię boczną, zewnętrzna część monokryształu ochładza się bardziej od jego centrum. Taki rozkład temperatury powoduje to, że płaski front krystalizacji osiągnięty zostanie przy niższych obrotach krytycznych, a więc także przy niższej liczbie Reynoldsa. Odwrotną sytuację zaobserwujemy, gdy mamy do czynienia z silniejszym odprowadzaniem ciepła przez przekrój poprzeczny kryształu niż przez jego powierzchnię boczną. W takiej sytuacji płaski front krystalizacji zostanie osiągnięty przy wyższych obrotach kryształu.

Niezależnie od przepływu ciepła przez kryształ należy uwzględnić również strumień ciepła docierający do powierzchni bocznej kryształu od promieniujących ścianek tygla. W miarę obniżania się wysokości słupa cieczy w tyglu, coraz większa część powierzchni

bocznej rosnącego monokryształu jest silnie podgrzewana przez promieniujące ścianki tygla. Powoduje to gorsze odprowadzenie ciepła przez powierzchnię boczną kryształu w stosunku do strumienia ciepła odprowadzanego wzdłuż monokryształu przez jego przekrój poprzeczny. Sytuacja ta prowadzi do takiego rozkładu temperatur w kryształach, że płaski front krystalizacji osiągnięty zostanie przy wyższych obrotach krytycznych niż wynika to z badań uwzględniających tylko hydrodynamikę roztopu.

Porównując wyniki badań hydrodynamiki roztopu przy otrzymywaniu monokryształów o różnym zabarwieniu, przewodności cieplnej i gładkości powierzchni bocznej, można zaobserwować pewne niewielkie odchylenia wartości krytycznej liczby Reynoldsa od wartości spodziewanej. Odchylenia te związane są wyraźnie z rodzajem krystalizowanego materiału, a nie z parametrami technologicznymi procesu krystalizacji. Przyczyną tych odchyżeń są więc najprawdopodobniej różnice w przepływie ciepła przez rosnący kryształ, związane z różnymi własnościami otrzymywanych monokryształów. Przykładowo zaobserwowane Rys. 7.10 (w rozdziale 7.7) odchylenie punktów pomiarowych dla kryształu  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  od wartości spodziewanej w kierunku niższych wartości liczby Reynoldsa (niższe obroty krytyczne) może być obecnie łatwo wytłumaczone. Porównując oba typy kryształów można powiedzieć, że w przypadku bezbarwnych kryształów  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  dominuje odprowadzanie ciepła przez przekrój poprzeczny, a dla jasnożółtych kryształów  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  odprowadzanie ciepła przez powierzchnię boczną kryształu.

Wypromieniowanie ciepła przez rosnący kryształ, można skutecznie zmniejszyć stosując ekrany odbijające promieniowanie lub aktywne dogrzewacze, zmniejszające zarówno różnicę temperatur wzdłuż kryształu, jak też pomiędzy wyciąganym kryształem a roztopem.

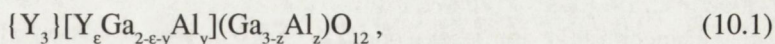
Zakończenie procesu krystalizacji, ze względu na konieczność oderwania kryształu od powierzchni roztopu i podniesienia go co najmniej kilka mm ponad tę powierzchnię, związane jest zawsze z pewnym szokiem termicznym. Ponadto, wiąże się ono ze skokową zmianą masy, rejestrowaną przez system automatyki ważącej zawartość tygla lub kryształu. Ten ostatni efekt związany jest z siłami napięcia powierzchniowego. Stosowane są różne techniki kończenia procesu krystalizacji. Jedną z nich polega na podnoszeniu temperatury roztopu tak, aby kryształ zwęził się, a następnie obniżeniu prędkości obrotowej i oderwaniu kryształu od roztopu. Zaletą tej metody jest zmniejszenie szoku termicznego przez powolne zmniejszanie średnicy kryształu, a co za tym idzie -strumienia ciepła przepływającego z roztopu do kryształu. Wadą jej jest brak możliwości zapanowania nad gwałtownym wzrostem prędkości krystalizacji w centralnej części kryształu przy obniżeniu jego średnicy. Bowiern zmniejszenie średnicy kryształu spowoduje zaniknięcie konwekcji wymuszonej i w konsekwencji przejście na wypukły front krystalizacji.

Drugą metodą polega na wyłączeniu automatyki, zmniejszeniu prędkości obrotowej kryształu, a następnie oderwaniu go na kilka mm powyżej powierzchni roztopu. Jediną wadą tej metody jest gwałtowne przerwanie strumienia ciepła odprowadzanego przez kryształ. Metoda ta powinna być zalecana szczególnie wtedy, gdy proces technologiczny prowadzony był przy użyciu aktywnego dogrzewacza.

## 10. DOMIESZKOWANIE

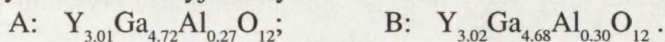
Badania podstawowych własności monokryształów materiałów tlenkowych [104], jak również poszukiwanie dla nich konkretnych zastosowań [105,106] wiąże się często z celowym wprowadzaniem domieszek do sieci krystalicznej. Celowo wprowadzone do kryształu domieszki, które mogą w sposób izomorficzny wbudować się w sieć krystaliczną, nie powodują zmiany struktury rosnącego kryształu. Obecność ich powoduje zazwyczaj zmianę parametrów komórki elementarnej. Poza obniżeniem krytycznej prędkości wzrostu monokryształu, w większości wypadków nie wpływają one w sposób znaczący na przebieg procesu krystalizacji. Wprowadzenie domieszki zaczyna mieć istotny wpływ na dobór parametrów procesu krystalizacji przy koncentracjach odpowiadających podstawieniu 5% i więcej jonów lub dużej różnicy w wielkości jonu domieszki i matrycy. Sytuacja taka ma miejsce głównie wtedy, gdy celem wprowadzenia domieszki jest zmiana parametru komórki elementarnej. Przykład rozwiązania problemów powstających w takiej sytuacji, podczas wzrostu kryształu, przedstawiony zostanie w dalszej części niniejszego rozdziału.

Jednym z możliwych zastosowań monokryształów jest używanie ich jako podłoży do epitaksji. Najważniejszym z warunków jakie powinno spełniać takie podłoże jest jak najlepsze dopasowanie stałych sieci podłoża i warstwy. Cienkie warstwy epitaksjalne granatu itrowo galowego (YGG) domieszkowanego chromem były otrzymywane do badań EPR. Tylko bardzo cienkie i naprężone warstwy YGG:Cr udało nam się otrzymać na podłożach wyciętych z granatu YGG otrzymanego metodą Czochralskiego [107,108] ze względu na różnice w wartościach stałych sieci. Stała sieci monokryształów YGG otrzymanych metodą Czochralskiego jest większa niż tego samego granatu otrzymanego metodą epitaksji z fazy ciekłej (LPE). Przyczyną tego jest [109] niewielka nadwyżka jonów  $Y^{3+}$  w granacie o składzie topiącym się kongruentnie, w porównaniu ze związkiem o składzie stechiometrycznym wzrastającym metodą LPE. Stała sieci kryształów granatu itrowo galowego otrzymywanych metodą Czochralskiego zawierała się w przedziale 12.2850 - 12.2912 Å w zależności od składu wyjściowego i miejsca w kryształach, z którego wycięto podłoże. Stała sieci YGG otrzymanego metodą LPE na podłożu YGG wynosi 12.2742 Å. Tak więc niedopasowanie pomiędzy podłożem, a warstwą (tzw. mismatch) wynosiło 0.09 - 0.14%. W celu zmniejszenia niedopasowania między podłożem a warstwą zdecydowano domieszkować granat itrowo galowy niewielką domieszką glinu mającą zastąpić gal w monokryształach. Skład granatu itrowo galowego domieszkowanego glinem (YGG:Al) może być opisany następującym wzorem:

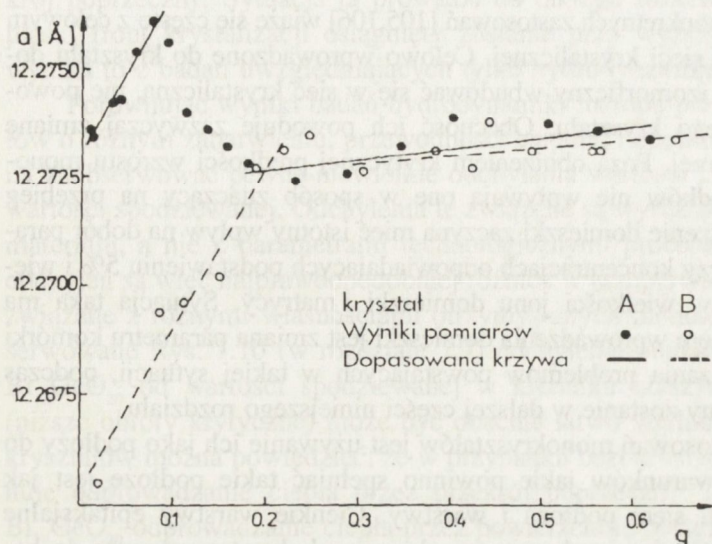


gdzie  $\varepsilon$  jest koncentracją jonów  $Y^{3+}$  w pozycjach oktaedrycznych a  $y$  i  $z$  są koncentracjami  $Al^{3+}$  odpowiednio w pozycjach oktaedrycznych i tetraedrycznych.

Monokryształy ze stałą sieci korzystną dla epitaksji otrzymane zostały przez autora z następujących składów wyjściowych:



Wyniki pomiarów stałej sieci mierzonej metodą Bonda na płytkach wyciętych wzdłuż kierunku wzrostu monokryształów, wyrażonej w funkcji parametru  $g$  określającego część materiału wykrystalizowaną z tygla, przedstawiono na Rys. 10.1.



Rys. 10.1. Stała sieci kryształów A i B w funkcji parametru  $g$  określającego część wykrystalizowanego materiału [108].

na część kryształu, rosnąca na płaszczyźnie (111) nazywana jest rdzeniem, zewnętrzna część kryształu, rosnąca na innych płaszczyznach - to obszar facetek.

Skład monokryształu, jak też wartości stałych sieci zależą od tego, na jakich płaszczyznach krystalograficznych następuje jego wzrost. Dlatego też topografia rentgenowska zrobiona na płytce wyciętej z monokryształu wyciąganego przy utrzymywaniu wypukłego frontu krystalizacji pokaże różniące się między sobą obszary rdzenia i facetek [108]. Metodą pozwalającą w sposób radykalny na zlikwidowanie tych defektów jest utrzymywanie w trakcie wyciągania części walcowej monokryształu płaskiej granicy faz między kryształem a roztopem.

Duży wzrost stałej sieci obserwowany przed "melt - backiem" i bardzo mały po "melt - backu" sugerują znaczną różnicę między współczynnikami segregacji glinu w zależności od płaszczyzn wzrostu.

Koncentracja domieszki podczas procesu wzrostu kryształu zgodnie z [18] opisana jest równaniem:

$$C_s(g) = k_0 C_{01}^i (1-g)^{k_0-1}, \quad (10.2)$$

gdzie  $k_0$  jest współczynnikiem segregacji,  $C_{01}^i$  jest początkową koncentracją domieszki w roztopie na granicy faz kryształ - roztop,  $g$  jest stosunkiem masy kryształu w wybranym momencie do całkowitej początkowej masy w tyglu.

Tam gdzie granica faz kryształ-roztop, odwzorowująca kształt izotermy odpowiadającej temperaturze krystalizacji, przebiega w pobliżu naturalnych płaszczyzn krystalograficznych, wzrost monokryształu następuje na tych płaszczyznach. Tak więc np. w monokryształe granatu rosnącym na zarodku o orientacji  $\langle 111 \rangle$ , przy wypukłym froncie krystalizacji, tylko niewielka centralna część kryształu wzrastać będzie na płaszczyźnie (111). Zewnętrzne partie kryształu rosnąć będą na płaszczyznach typu (110) i (211) [31,110].

Ze względu na dobre mieszanie w roztopie do dalszych obliczeniach [108] może być użyte następujące równanie:

$$C_s(g) = k_{ef} C_{01} (1-g)^{k_{ef}-1}, \quad (10.3)$$

gdzie  $k_{ef}$  jest efektywnym współczynnikiem segregacji a  $C_{01}$  początkową koncentracją domieszki w roztopie.

W granatach zależność stałej sieci od składu chemicznego może być opisana empirycznymi wzorami, np. wg prac Strocka [111] lub Langley [112]. Wszystkie te wzory dają podobną zależność stałej sieci od koncentracji glinu, ale prowadzą do lekko różniących się wyników dla czystych granatów. Do obliczeń korzystano z zależności wg pracy [111]:

$$a = b_0 + b_1 r_{VIII} + b_2 r_{VI} + b_3 r_{IV} + b_4 r_{VIII} r_{IV} + b_5 r_{VIII} r_{VI}, \quad (10.4)$$

gdzie  $a$  jest stałą sieci granatu,  $b_0 \dots b_5$  są parametrami dopasowanymi dla różnych granatów,  $r_{VIII}$ ,  $r_{VI}$  i  $r_{IV}$  są średnimi promieniami jonowymi odpowiednio w dodekaedrycznych (VIII), oktaedrycznych (VI) i tetraedrycznych (IV) pozycjach.

Dla YGG:Al wstawiając do równania (10.1) wartości promieni jonowych i parametrów  $b$  wziętych z pracy [111] oraz wartość  $rY_{VI}^{3+}$  z pracy Shanona i Prewitta [113] otrzymujemy następującą zależność:

$$a = 12.2742 + 0.2323\varepsilon + 0.0569y - 0.0515z. \quad (10.5)$$

Korzystając z równań (10.3) i (10.5) można otrzymać zależność opisującą zmiany sieci w rosnącym kryształ

$$a(g) = 12.2742 + 0.2323\varepsilon - (0.0569 - 0.0054d)k_{ef} C_{01} (1-g)^{k_{ef}-1}, \quad (10.6)$$

gdzie parametr  $0 < d = y/(y+z) < 1$  opisuje rozdział jonów  $Al^{3+}$  w kryształ między pozycje oktaedryczne i tetraedryczne.

Efektywny współczynnik segregacji  $k'_{ef}$  i nadwyżka itru  $\varepsilon'$  w pozycjach oktaedrycznych zostały dopasowane dla części kryształu przed "melt - backiem" na podstawie równania (10.6), początkowego składu roztopu  $C'_{01}$  i zmierzonej stałej sieci  $a = a(g)$ .

Następnie obliczono skład roztopu po "melt - backu"  $C''_{01}$ . Zakładając  $C''_{01}$  jako "początkowy skład roztopu" dopasowano wartości  $k''_{ef}$  i  $\varepsilon''$  dla części kryształu po "melt - backu".

Obliczone wartości  $k_{ef}$  i  $\varepsilon$  dla obu kryształów przed i po "melt - backu" przedstawione są w Tabeli 3.

**Tabela 3.** Obliczone wartości efektywnego współczynnika segregacji  $k_{ef}$  i nadwyżki itru  $\varepsilon$  w położeniach oktaedrycznych [108].

Kryształ	Front krystalizacji			
	Wypukły (przed "melt-backiem")		Płaski (po "melt-backu")	
	$k'_{ef}$	$\varepsilon'$	$k''_{ef}$	$\varepsilon''$
A	2.2±0.3	0.13±0.02	1.12±0.06	0.050±0.005
B	2.1±0.2	0.11±0.02	1.07±0.04	0.048±0.006

Dla uproszczenia kalkulacji wprowadzono następujące założenia:

- dla obu kryształów efektywny współczynnik segregacji  $k_{ef}$  zależy tylko od płaszczyzn wzrostu,
- dla obu kryształów nadwyżka itru w pozycjach oktaedrycznych  $\epsilon$  zależy tylko od płaszczyzn wzrostu,
- zaniedbano odparowanie i dysocjację  $Ga_2O_3$  podczas wzrostu kryształów.
- założono równy rozdział jonów glinu pomiędzy położenia oktaedryczne i tetraedryczne ( $d = 0.5$ ).

Przedstawione rezultaty pokazują zależność współczynnika segregacji glinu w YGG od płaszczyzny wzrostu kryształu. Przy wypukłym froncie krystalizacji zgodnie z badaniami topografii rentgenowskiej [108] i rezultatami publikowanymi przez innych autorów [31,110] głównymi płaszczyznami wzrostu są płaszczyzny (110) i (112). W tej części kryształu średnia wartość efektywnego współczynnika segregacji glinu  $k_{ef}$  dla obu kryształów wynosi około 2.2 a średnia wartość nadwyżki  $Y^{3+}$  w położeniach oktaedrycznych  $\epsilon = 0.12$ .

Podczas "melt - backu" w wyniku stopienia się wypukłej części kryształu koncentracja glinu w roztopie nieznacznie zwiększa się.

Po "melt - backu" wzrost kryształu ma miejsce tylko na płaszczyźnie (111). Średnia wartość efektywnego współczynnika segregacji glinu  $k_{ef}$  dla obu kryształów wynosi około 1.1 a średnia wartość  $\epsilon = 0.049$ .

Gwałtowna zmiana współczynnika segregacji glinu i nadwyżki itru w położeniach oktaedrycznych podczas "melt - backu" prowadzi do gwałtownych zmian stałej sieci w tym obszarze kryształu. To z kolei prowadzi do powstawania strefy naprężeń w tym obszarze kryształu wyzwających się podczas studzenia w postaci głębokich pęknięć (kryształ A).

Znajomość współczynnika segregacji glinu i jego zmiany podczas "melt - backu" oraz zależności stałej sieci kryształu od początkowego składu roztopu, pozwoliła na takie dobranie składu roztopu i momentu przeprowadzenia "melt - backu" (kryształ B), aby zminimalizować naprężenia powstające w kryształach. Rozwiązanie takie prowadzi do poprawy jakości kryształu i nie dopuszcza do pęknięcia kryształu podczas studzenia.

## 11. AUTOMATYZACJA PROCESU

### 11.1. WAŻENIE TYGLA LUB WAŻENIE KRYSZTAŁU, WADY I ZALETY

Wyciąganie monokryształów bez systemu automatyki pozwalającego na utrzymanie stałej zadanej średnicy nie zapewnia możliwości powtórzenia procesu technologicznego. Zmieniająca się średnica kryształu powoduje gwałtowne zmiany kształtu frontu krystalizacji, a co za tym idzie wbudowywanie się w jego centralnej części makroskopowych wtrąceń (inkluzyje z materiału tygla lub bąbelki gazowe przy dysocjacji jednego ze składników) związanych ze wzrostem przy wklęsłym froncie krystalizacji lub z przekraczania krytycznej prędkości wzrostu w centralnej części kryształu, przy przechodzeniu od wklęs-



słego do wypukłego frontu (zarodkowanie i krystalizacja przed powierzchnią rosnącego kryształu, defekty strukturalne takie jak struktura komórkowa lub mozaikowa). Poza tym, ponieważ większa część procesu krystalizacji przebiega przy wypukłym froncie krystalizacji, w kryształach można zaobserwować różniące się między sobą obszary rdzenia i facetek, przeplatane wąskimi fragmentami, w których gwałtowny "melt-back" przy wzroście średnicy powoduje stopienie wypukłej części kryształu.

Podstawowym warunkiem, który muszą spełniać wszystkie systemy automatyki stosowane w urządzeniach do wzrostu kryształów metodą Czochralskiego jest możliwość aktualnej oceny średnicy wyciąganego kryształu. Pozwala to, przy znanej, zadanej przez operatora lub system automatyki prędkości wzrostu, na porównanie z zaprogramowaną wartością masy lub średnicy kryształu. Uzyskany sygnał błędu odpowiadający różnicy między zaprogramowanym, a realizowanym kształtem kryształu, wykorzystywany jest do sterowania zmianą mocy generatora tak, aby zapewnić wzrost monokryształu o stałej zadanej średnicy.

Ocena aktualnej średnicy wyciąganego kryształu może być realizowana przez pomiary optyczne lub ważenie kryształu lub tygla z roztopem w trakcie procesu krystalizacji. Każdy z tych systemów posiada pewne wady i zalety decydujące o jego popularności i częstości stosowania w praktyce.

System bazujący na optycznej ocenie średnicy kryształu stosowany jest najrzadziej przy wzroście materiałów tlenkowych. Ze względu na wymaganą dokładność stabilizacji średnicy, rzędu dziesiątej części mm, system kontroli optycznej musi bazować na obserwacji menisku tuż przy granicy kryształu - roztop. Zapewnienie żądanej dokładności wymaga wyciągania wniosków ze zmiany kształtu tego menisku t.zn. zauważania tendencji rosnącego kryształu do rozszerzania się lub zwięzania. Powoduje to konieczność prowadzenia obserwacji pod pewnym niezbyt wielkim kątem między osią układu optycznego a powierzchnią roztopu. Obniżanie się powierzchni roztopu i zmiany kształtu kryształu w trakcie wzrostu powodują konieczność zmiany kąta pod którym prowadzona jest obserwacja w trakcie trwania procesu technologicznego. Ma to bardzo niekorzystny wpływ na dokładność oceny średnicy kryształu, a w końcowej fazie procesu wymagałoby prowadzenia obserwacji pod kątem powyżej  $85^\circ$  do powierzchni roztopu co jest praktycznie niemożliwe. Jednocześnie dla szeregu materiałów tlenkowych przekrój rosnącego kryształu znacznie odbiega od przekroju kołowego. W zależności od rodzaju materiału, orientacji zarodka i konfiguracji termicznej może być on zbliżony do trójkąta, kwadratu, prostokąta lub sześciokąta z zaokrąglonymi narożami. Sytuacja ta powoduje dodatkowe utrudnienie do wykorzystania układu optycznego, jako podstawowego, dla systemu automatyki.

Bez dokładnej analizy pozostałych dwóch metod system ważenia kryształu w trakcie procesu wydaje się mieć więcej zalet w stosunku do systemu ważenia tygla. Po pierwsze przy ważeniu kryształu nośność wagi musi być większa tylko od sumy mas kryształu, uchwytu zarodka i pręta na którym jest on umocowany a nie od sumy mas tygla, roztopu, osłon ceramicznych i statywu na którym one stoją jak to ma miejsce w przypadku ważenia tygla. W systemie ważenia kryształu nie istnieje również potrzeba uwzględniania

lewitacji czyli pozornych zmian masy związanych z wypychaniem tygla z cewki przez pole elektromagnetyczne. Jednakże zasadniczą wadą tego systemu jest konieczność ważenia kryształu, który jest jednocześnie obracany i wyciągany. Powoduje to konieczność stosowania do pomiaru czujników o znacznie mniejszej dokładności niż normalne wagi elektroniczne używane w przy ważeniu tygla. Dodatkowo w systemie ważenia tygla istnieje możliwość użycia prostowodowego układu pozwalającego na tarowanie masy tygla, osłon ceramicznych i części roztopu [114] tak aby można stosować wagę o nośności tylko nieznacznie większej od masy wyciąganego kryształu. Udoskonalenie to jest szczególnie cenne w przypadku stosowania go do automatyzacji urządzeń przystosowanych do wyciągania monokryształów z tygli o większych średnicach (urządzenia produkcyjne - średnica tygla rzędu 100 mm). Dla urządzeń produkcyjnych o których mowa przy masie wyciąganego kryształu rzędu 2 kg niezbędna byłaby nośność wagi rzędu 15 kg (masa statywu, tygla z roztopem i osłon ceramicznych). Ze względu na wymaganą dokładność stabilizacji średnicy kryształu konieczne jest używanie wagi o dokładności nie gorszej niż 10 mg. Zastosowanie prostowodowego układu tarującego pozwala na wykorzystanie do układu automatyki znacznie tańszej wagi o mniejszej nośności. Koszt wagi o nośności rzędu 15 kg i czułości 10 mg jest wielokrotnie większy od kosztu wagi o nośności rzędu 2 kg i tej samej czułości.

### 11.2. WYMAGANIA BEZPIECZEŃSTWA DLA SPRZĘTU DO AUTOMATYZACJI PROCESU

System automatyki kontrolujący proces wzrostu musi mieć możliwość kontrolowania wszystkich trzech parametrów bezpośrednio wpływających na jakość kryształu: mocy generatora, prędkości wyciągania i prędkości obrotowej kryształu. Komputer sterujący procesem musi otrzymywać informacje o masie kryształu, aktualnym poziomie mocy, prędkości wyciągania i obrotowej kryształu. Komputer ten powinien być zabezpieczony na wypadek zaniku napięcia zasilającego przez specjalny zasilacz awaryjny (UPS). W momencie zaniku napięcia zasilającego lub automatycznego wyłączenia się generatora z innego powodu (przeciek lub za niskie ciśnienie w obiegu wody chłodzącej, wyładowanie elektryczne w komorze pieca lub w układzie generatora) komputer powinien natychmiast przejść do realizacji programu awaryjnego zakończenia procesu krystalizacji.

Program awaryjnego zakończenia procesu krystalizacji powinien obejmować:

- wyłączenie zasilacza silnika sterującego wyciąganiem monokryształu i wysprzęgnięcie go od systemu wyciągania,
- obniżenie prędkości obrotowej monokryształu (do około 10 rpm),
- zasprzęgnięcie silnika do szybkiego wyciągania zasilanego z zasilacza awaryjnego lub z akumulatora,
- podciągnięcie kryształu na wysokość zapewniającą przerwanie kontaktu między kryształem i roztopem,
- wyłączenie zasilacza silnika sterującego obrotami kryształu,

- przejście na system chłodzenia wodą miejską,
- jeżeli system chłodzenia składa się z odrębnych obwodów, zamknięcie wszystkich obiegów wody chłodzącej poza przepływem wody przez cewkę,
- po obniżeniu się temperatury tygla i osłon ceramicznych do wartości umożliwiającej zamknięcie przepływu wody chłodzącej przez cewkę zamknięcie również tego obiegu wody,
- po całkowitym ochłodzeniu tygla ew. zamknięcie przepływu gazów.

Oderwanie kryształu od roztopu, jeżeli ma być skuteczne, powinno zostać zrealizowane w ciągu 15 - 20 sek. od wyłączenia generatora. Wymaga ono podniesienia kryształu o 8 - 15 mm w zależności od wypukłości frontu krystalizacji. Oznacza to, że niezbędna prędkość przesuwu powinna być rzędu 1 mm/sek. Silnik sterujący prędkością wyciągania w trakcie procesu pokrywa zazwyczaj zakres prędkości od wartości bliskich zeru do około 10 mm/h. Konieczna zmiana prędkości wyciągania w przypadku awarii jest więc zazwyczaj rzędu 1:1000. Ze względu na niemożność zapewnienia takiej dynamiki regulacji prędkości przy użyciu jednego silnika i jednej przekładni, do awaryjnego odrywania kryształu używa się innego niezależnego układu zasilacz - silnik - przekładnia lub co najmniej innej przekładni.

Informację o tym na jaką wysokość należy poderwać kryształ aby przerwać jego kontakt z roztopem uzyska komputer śledząc wskazania wagi tygla. W trakcie wzrostu kryształ jest zwilżany przez roztop. Bez względu na występujący w trakcie wzrostu kryształu kształt frontu krystalizacji pewna część roztopu podciągnięta jest do góry przez rosnący kryształ. W momencie przerywania kontaktu kryształu z roztopem zawsze można zaobserwować skokowy wzrost masy materiału w tyglu. Wartość tej skokowej zmiany wagi zależy od sił napięcia powierzchniowego, kształtu frontu krystalizacji a przede wszystkim od średnicy kryształu. Typowe wartości zmiany masy wynoszą od kilku do kilkunastu gramów. Nawet przy przerywaniu kontaktu zarodka z roztopem zmiana masy jest zauważalna i wynosi kilkaset mg. Podczas awaryjnego odrywania kryształu komputer może określać na bieżąco prędkość zmiany masy w tyglu. Nawet przy małych średnicach kryształu, w momencie przerywania kontaktu kryształu z roztopem, prędkość zmian masy w tyglu wzrośnie skokowo o dwa trzy rzędy. Poczynając od tego momentu masa tygla przestanie się zmieniać. Komputer sterujący odrywaniem kryształu może wykonać jeszcze 2 - 3 kroki po 1 mm sprawdzając po każdym z nich wagę tygla i można mieć absolutną pewność, że kontakt kryształu z roztopem został przerwany.

Drugą grupą problemów występującą podczas awaryjnego zakończenia procesu krystalizacji jest zapewnienie chłodzenia cewki nawet przy długotrwałym zaniku napięcia. System chłodzenia bez względu na to czy bazuje na wodzie miejskiej, czy też jest to zamknięty obieg wody destylowanej z wymiennikiem ciepła, wymaga pracy pompy dla utrzymania właściwego ciśnienia. W przypadku gdy układ chłodzenia bazuje na wodzie miejskiej po zatrzymaniu pompy ciśnienie wody w sieci jest wystarczające do ochłodzenia cewki. W tej sytuacji działanie awaryjne komputera może się ograniczyć tylko do zamknięcia obiegu wody po wychłodzeniu układu. Jednakże ze względu na liczne wady

takiego układu chłodzenia (wahania ciśnienia wody, osadzanie się w rurkach związków wapnia występujących w wodzie miejskiej, kondensacja w okresie letnim pary wodnej na cewce i rurkach w generatorze wynikająca z dużej różnicy temperatur otoczenia i wody chłodzącej) jest on coraz rzadziej stosowany.

System chłodzenia z zamkniętym obiegiem wody destylowanej i wymiennikiem ciepła chłodzonym wodą miejską nie ma żadnej z powyższych wad, jednakże w momencie zaniku napięcia i zatrzymania się pompy wymaga natychmiastowej interwencji operatora lub komputera i awaryjnego przełączenia na obieg wody miejskiej. Wymaga to systemu zaworów elektromagnetycznych na wejściu i wyjściu układu zamykających obieg wody destylowanej i otwierających połączenie z siecią wody miejskiej i odpływ wody chłodzącej do kanalizacji. Zamknięcie obiegu wody destylowanej realizują zawór elektromagnetyczny  $Z_1$  znajdujący się za zbiornikiem odpływowym na wyjściu wody chłodzącej ze stanowiska Czochrańskiego (zamykający się automatycznie przy zaniku napięcia) i zawór zwrotny na wejściu. Otwarcie obiegu wody miejskiej realizuje zawór elektromagnetyczny  $Z_2$  na wejściu układu (normalnie zamknięty a otwierający się przy zaniku napięcia i ingerencji operatora lub komputera). W takim systemie przejście na chłodzenie wodą miejską zaczyna się pod warunkiem zaniku napięcia w sieci i ingerencji operatora lub komputera. Jednocześnie unika się zanieczyszczenia wodą miejską kilkuset litrów wody destylowanej będącej w obiegu zamkniętym. Zanieczyszczeniu wodą miejską ulega tylko kilkanaście litrów wody znajdującej się w rurach i w stanowisku Czochrańskiego. Ponowne otwarcie obiegu wody destylowanej wymaga napięcia sieciowego a ponadto przyciśnięcia przez operatora przycisku otwierającego zawór  $Z_1$  a zamykającego zawór  $Z_2$  i włączenia pompy. Oznacza to, że powtórne włączenie się napięcia w sieci nie może przełączyć samoczynnie zaworów bez ingerencji operatora. Przy takim rozwiązaniu obiegu wody chłodzącej awaryjny program zakończenia procesu krystalizacji przez komputer sprowadza się do otwarcia zaworu wody miejskiej  $Z_2$  i zamknięcia go po ochłodzeniu się tygla i osłon ceramicznych.

### 11.3. WYMAGANIA DLA PROGRAMÓW STERUJĄCYCH

System automatyki powinien zapewniać wyciąganie monokryształów o stałej średnicy z dokładnością rzędu dziesiątej części milimetra. Zaobserwowanie większych zmian średnicy, szczególnie wtedy gdy mają one periodyczny charakter, o okresie odpowiadającym od jednej do kilku stałych czasu układu, świadczy o złym działaniu systemu automatyki. W kryształach odbija się to w postaci występujących naprzemiennie stref naprężeń ściskających i rozciągających.

Komputer sterujący wzrostem kryształu dysponuje możliwością regulacji mocy od pełnej wartości na danym zakresie aż do wyłączenia generatora. Gwałtowne zmiany mocy takie jak jej wyłączenie lub natychmiastowy wzrost do wartości maksymalnej na danym zakresie mogą spowodować zniszczenie tygla (pęknięcia związane z gwałtownym obniżeniem temperatury i zastygnięciem roztopu lub stopienie tygla). Dlatego też program sterują-

cy wzrostem kryształu powinien posiadać zabezpieczenie uniemożliwiające przekroczenie pewnej zadanej wcześniej maksymalnej prędkości zmian mocy. W sytuacjach awaryjnych takiego typu jak np. pęknięcie zarodka i wpadnięcie kryształu do roztopu komputer będzie dążył do gwałtownego obniżenia mocy. Jeżeli w tej sytuacji wyłączenie mocy przez komputer wprowadzony w błąd awarią nastąpi nie w ciągu ułamka sekundy a np. w ciągu 20 min. uszkodzenie tygla najprawdopodobniej nie nastąpi. Oznacza to, że jeżeli w programie zawarte będzie ograniczenie maksymalnej prędkości zmian mocy do wartości rzędu 5% aktualnej mocy generatora na 1 min. to prawdopodobieństwo zniszczenia tygla przez gwałtowną zmianę mocy zmaleje w znacznym stopniu.

Z drugiej strony operator powinien mieć możliwość ingerencji w program i gwałtownego obniżenia lub nawet natychmiastowego całkowitego wyłączenia mocy. Może to być konieczne w sytuacjach typu wyładowanie elektryczne w komorze, zapłon ceramiki cyrkonowej lub wyładowanie jonizacyjne w gazie ochronnym, pęknięcie przewodu wody chłodzącej itp. W takiej sytuacji gwałtowne obniżenie mocy może spowodować mniejsze straty niż dopuszczenie do obniżania jej z ograniczoną szybkością.

Integralną częścią softwaru jest część programu dotycząca projektowania kryształu. W tej części program powinien pozwalać nie tylko na zaprojektowanie kształtu kryształu ale powinien pomóc w określeniu maksymalnej prędkości wzrostu monokryształu przy różnych kątach rozwarcia stożka i wypukłości frontu krystalizacji. Możliwe jest przeprowadzenie powyższych kalkulacji dla trzech różnych wariantów: ustalonej prędkości wyciągania, sumy prędkości wyciągania i prędkości opadania powierzchni roztopu i zadanej maksymalnej prędkości wzrostu przy zmieniającej się prędkości wyciągania.

Projektowanie powinno obejmować także część dotyczącą zmian prędkości obrotowej kryształu. W zakresie dotyczącym części walcowej kryształu mogą być realizowane następujące warianty programu: stałe obroty, liniowa zmiana obrotów i obniżanie prędkości obrotowej według zależności pozwalającej na utrzymanie stałego zadanego kształtu frontu krystalizacji.

## 12. PODSUMOWANIE I UWAGI KOŃCOWE

W pracy starałem się w sposób uporządkowany wyjaśnić zasady postępowania przy doborze najistotniejszych warunków i parametrów procesu otrzymywania monokryształów materiałów tlenkowych metodą Czochralskiego. Wskazywałem na współzależność niektórych parametrów i starałem się pokazać jaki jest ich wpływ na powodzenie procesu krystalizacji. Wszędzie gdzie to było celowe wyjaśniałem ogólne zasady postępowania na przykładach konkretnych materiałów otrzymywanych przeze mnie w trakcie prowadzonych badań. Przykłady te starałem się dobierać tak, aby wybrany materiał lub grupa materiałów pozwalał na jak najlepsze zrozumienie ilustrowanej zasady. Do najważniejszych wyników prezentowanych w niniejszej pracy można zaliczyć między innymi:

Zaproponowanie prostej metody określania składu wyjściowego roztopu dla związ-

ków wieloskładnikowych, w których skład fazy topiącej się kongruentnie różni się w znaczącym stopniu od składu stechiometrycznego. Metoda prowadzi do uzyskania składu roztopu nie zmieniającego się w trakcie wzrostu kryształu, co zapewnia stały wzdłuż kierunku wzrostu skład monokryształu bez zmian wartości stałej sieci i koncentracji poszczególnych składników.

Określenie pojęcia maksymalnej krytycznej prędkości wzrostu kryształu przy określonym składzie roztopu i konfiguracji termicznej i pokazanie metody oszacowania tej prędkości.

Przyjęty sposób pomiarów temperatury podczas wzrostu kryształu pozwolił na określenie nie tylko przybliżonego rozkładu temperatur w roztopie ale ponadto zostało pokazane, że znacząca część maksymalnej różnicy temperatur odkłada się na cienkiej warstwie dyfuzyjnej występującej tuż przy rosnącym kryształ.

Pomiary temperatury w roztopie pozwoliły również na potwierdzenie występowania periodycznych oscylacji temperatury tuż przy granicy faz kryształ - roztop. Badanie charakteru tych oscylacji pozwoliło na odkrycie, że okres ich bardzo silnie zależy od średnicy tygla i od kształtu frontu krystalizacji. W momencie przechodzenia na płaski front okres oscylacji maleje o około 25%.

Badania kształtu frontu krystalizacji w funkcji parametrów geometrycznych i materiałowych pozwoliły na odkrycie nowego dwoistego charakteru zjawiska "melt - backu". Potwierdziły one jednocześnie, że podstawowy jest statyczny charakter "melt - backu", a nie histerezowy, jak to było przedstawiane w innych badaniach. Jednocześnie stwierdzono, że czas odpowiedzi układu roztop - kryształ na zmianę parametrów decydujących o hydrodynamice roztopu zależy od wymiarów tygla.

Badania frontu krystalizacji pozwoliły również na odkrycie zależności maksymalnej różnicy temperatur w roztopie i obrotów krytycznych od wysokości słupa cieczy w tyglu. Stwierdzono, że w trakcie wzrostu kryształu można mówić o pewnych wysokościach krytycznych słupa cieczy, których przekroczenie odbija się powstawaniem strefy naprężeń w rosnącym kryształ. Porównując efekty występujące podczas wzrostu kryształów z badaniami symulacyjnymi odkryto, że wysokości krytyczne w roztopie są związane z wielkością obszaru zajętego przez konwekcję wymuszoną i przedstawiono prosty model wyjaśniający to zjawisko.

Podczas badań krystalizacji stwierdzono, że dla niektórych grup materiałów lepszej jakości kryształy uzyskano zapewniając warunki wzrostu z wypukłym frontem krystalizacji. W przypadku materiałów o strukturze  $K_2NiF_4$  sprowadza się to do wzrostu kryształu na określonych płaszczyznach krystalograficznych tworzących wypukły front krystalizacji, jednak o wypukłości znacznie mniejszej niż wynikająca z normalnej konfiguracji termicznej i występowania w roztopie tylko konwekcji swobodnej. Jest to więc wzrost z kontrolowaną wypukłością granicy kryształ - roztop.

W przypadku perowskitu  $LaGaO_3$  uzyskanie najlepszych wyników przy wypukłym froncie krystalizacji, t.zn. w warunkach powodujących największe naprężenia, podsunęło autorowi koncepcję usunięcia zbliźniczeń, występujących w monokrystalicznej próbce o określonej orientacji, przez zastosowanie jednoosiowego nacisku w określonym kierunku.

ku, przy przechodzeniu przez temperaturę przejścia fazowego.

Podczas badań dotyczących możliwości zmniejszania lub zwiększania stałej sieci kryształów przeznaczonych na podłoża do epitaksji, przez podstawienie niektórych jonów matrycy określonymi jonami domieszki, stwierdzono występowanie zależności między wartością współczynnika segregacji a kształtem frontu krystalizacji. Zmiana współczynnika segregacji w momencie "melt - backu" powoduje gwałtowną zmianę stałej sieci odbijającą się w rosnącym kryształ powstawaniem sterfy naprężeń. Jednym z ciekawszych wyników pracy jest takie dobranie składu wyjściowego i momentu "melt - backu" aby zminimalizować naprężenia a jednocześnie uzyskać kryształ o stałej sieci dogodnej dla epitaksji.

Do oryginalnych rozwiązań wykorzystanych w systemie automatyki sterującym procesem wzrostu kryształu można zaliczyć:

System tarowania masy tygla i osłon ceramicznych, pozwalający na używanie wagi o mniejszej nośności bez pogorszenia czułości wagi.

Zaproponowanie wprowadzenia do programu sterującego opcji pozwalającej na prowadzenie procesu przy zadanej maksymalnej prędkości wzrostu kryształu, przy założeniu kącie rozwarcia stożka i wypukłości frontu krystalizacji.

Możliwość programowanego obniżania obrotów kryształu, przy wyciąganiu części walcowej, wg. zależności pozwalającej na utrzymanie stałego zadanego kształtu frontu krystalizacji, pomimo obniżania się poziomu roztopu w tyglu.

Odrywania kryształu przez komputer bazujący na znajomości pozornych zmian wagi związanych ze zmianą sił napięcia powierzchniowego przy zmianach powierzchni kryształu zwilżanej przez roztop.

Określanie przez komputer współczynnika lewitacji przed rozpoczęciem procesu krystalizacji dla dowolnego położenia tygla w cewce.

Obszerne fragmenty tej pracy opublikowane zostały w artykule stanowiącym rozdział książki [115] oraz w Journal of Crystal Growth [47,51,52,88,101,108] a także w 19 innych pracach, których jestem autorem lub współautorem. Fragmenty pracy nie zawierające odnośników do literatury lub zaopatrzone w odnośniki do wspomnianych wyżej prac, stanowią rezultaty własnych badań.

Rysunki 1.1 i 7.3 pochodzące z publikacji [2] i [50] zamieszczono za zgodą wydawnictwa i autorów, a rysunki 7.4, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 8.2 i 10.1 pochodzące z wcześniejszych publikacji [51, 52, 88, 108] autora rozprawy za zgodą wydawnictwa i pozostałych współautorów. Za nieodpłatne udzielenie zgody autor wyraża podziękowanie wydawnictwu Journal of Crystal Growth.

Autor dziękuje Komitetowi Badań Naukowych za sfinansowanie w ramach projektu badawczego Nr 3 3641 92 03 części badań prezentowanych w niniejszej rozprawie.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Czochralski J.: Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisations- geschwindigkeit der Metalle, *Z. Phys. Chem.* 92, 1918, 219
- [2] Mateika D.: in *Materials Science*, vol.11, North Holland Amsterdam, Ed. E.Kaldis: 1984, 151 p.
- [3] Petrov Yu.B., Ratnikov D.G.: *Kholodnye tigly*, Metallurgiya, Moskva 1972
- [4] Civinskij S.V., Stepanov A.V.: Polučjenije monokristallov gjermanja oprjedjeljennoj formy, *Fiz. Tverd. Tela* 7, 1965 , 194
- [5] Leverton W.T.: Floating crucible technique for growing uniformly doped crystals, *J. Appl. Phys.* 29, 1958, 1241
- [6] Brice J.C.: *The growth of crystals from liquids*. Amsterdam; North Holland , 1973, 250p.
- [7] Lin M.H., Kou S.: Dopant segregation control in Czochralski crystal growth with a wetted float. *J.Cryst. Growth* 132, 1993, 461
- [8] Mullin J.B., Heritage R.J., Holliday C.H., Straughan B.W.: Liquid encapsulation crystal pulling at high pressures. *J. Cryst. Growth* 3/4, 1968, 281
- [9] Piekarczyk W., Berkowski M., Jasiołek G., Ryba-Romanowski W., Chabiera M.: Materiał czynny do wytwarzania prętów laserowych. Patent PRL Nr 148622 z dnia 7.05.1990
- [10] Berkowski M., Pajęczkowska A., Chabiera M., Gierłowski P.: Podłoże do osadzania warstw nadprzewodników wysokotemperaturowych. Panent RP Nr 158574 z dnia 15.03.1993
- [11] Piekarczyk W., Berkowski M., Jasiołek G., Ryba-Romanowski W., Chabiera M.: Activ material for the manufacture of laser rods. Patent USA Nr 4,820,445 z dnia 11.04.1989
- [12] Piekarczyk W., Berkowski M., Jasiołek G., Ryba-Romanowski W., Chabiera M.: Produit actif pour la production de barreaux pour laser. Republique Francaise Institut National de la Propriete Industrielle, Patent Nr 2 600 832 z dnia 28.09.1990
- [13] Piekarczyk W., Berkowski M., Jasiołek G., Ryba-Romanowski W., Chabiera M.: Laziernoje wieszcziestwo. Patent ZSRR Nr 1609462 z dnia 22.07.1990
- [14] McConnel A.W., Huges R.A., Dąbkowski A., Dąbkowska H.A., Preston J.S., Greedan J.E., Timusk T.: Evaluation of  $\text{LaSrGaO}_4$  as a substrate for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Physica C* 225, 1994, 7
- [15] Cieplak M.Z., Berkowski M., Sass J., Cheng E., Rabinowitz D.J., Vagelos A.S., Guha S. and Lindenfeld P.: Less stress and more oxygen for healthy LSCO films. *Bull. Am. Phys. Soc.* 39, 1994, 248
- [16] Ryba-Romanowski W., Sokólska I., Gołąb S., Berkowski M., Kück S. and Meyn J.P., Laser diode end-pumped continuous wave  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$  laser. *Phys. Stat. Sol. (a)* 142, 1994, K 51
- [17] Rutter J.W., Chalmers B.: A prismatic substructure formed during solidification of metals. *Canad. J. Phys.* 31, 15, 1953
- [18] Laudise R.A.: *The growth of single crystals*. Prentice - Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1970



- [19] Piekarczyk W., Pajęczkowska A.: Dissociation processes and crystal growth of gadolinium gallium garnet. *J. Cryst. Growth* 46, 1979, 483
- [20] Mateika D., Rusche Ch.: Coupled substitution of gallium by magnesium and zirconium in single crystals of gadolinium gallium garnet. *J. Cryst. Growth* 42, 1977, 440
- [21] Miyazawa S., Kondo S.: Preparation of paratellurite  $\text{TeO}_2$ . *Mater. Res. Bull.* 8, 1973, 1215
- [22] Miyazawa Y., Mori M., Honma S.: Interface shape transitions in Czochralski growth of  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . *J. Cryst. Growth* 43, 541, 1978
- [23] Miyazawa Y., Mori Y., Honma S., Kitamura K., Interface shape transitions in Czochralski grown YAG crystals. *Mater. Res. Bull.* 13, 1978, 675
- [24] Brice J.C., Bruton T.M., Hill O.F., Whiffin P.A.C.: The Czochralski growth of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals. *J. Cryst. Growth* 24/25, 1974, 429
- [25] Miyazawa S.: Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals. *J. Cryst. Growth* 49, 1980, 515
- [26] Miller D.C., Valentino A.J. and Shick L.K., The effect of melt flow phenomena on the perfection of Czochralski grown gadolinium gallium garnet. *J. Cryst. Growth* 44, 1978, 121
- [27] Takagi K., Fukazawa T., Ishii M., Inversion of the direction of the solid-liquid interface on the Czochralski growth of GGG crystals. *J. Cryst. Growth* 32, 1976, 89
- [28] Brandle C.D.: Flow transitions in Czochralski oxide melts. *J. Cryst. Growth* 57, 1982, 65
- [29] Brice J.C.: Controlling heat transport during crystal pulling. *Acta Electronica* 16, 1973, 291
- [30] Bridenbaugh P.M.: Factors affecting the growth of  $\text{LiNbO}_3$  useful for nonlinear optical applications. *J. Cryst. Growth* 19, 1973, 45
- [31] Cockayne B., Roslington J.M.: The dislocation-free growth of gadolinium gallium garnet single crystals. *J. Mater. Sci.* 8, 1973, 601
- [32] Reiche P., Hermoneit B. and Schultze D.: A modified heater system for RF-Czochralski equipments. *Cryst. Res. Technol.* 20, 1985, 845
- [33] Brandle C.D.: Growth of 3" diameter  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  crystals. *J. Appl. Phys.*, 49, 1978, 1855
- [34] Katalog Beschichtungsmaterialien. Produkte der Balzers AG, 1992
- [35] Carruthers J.R., Kokta M., Barns R.L. and Grasso M.: Nonstoichiometry and crystal growth of gadolinium gallium garnet. *J. Cryst. Growth* 19, 1973, 204
- [36] Geller S., Espinosa G.P., Fulmer L.D. and Crandall P.B.: Thermal expansion of some garnets. *Mater. Res. Bull.* 7, 1972, 1219
- [37] Geller S., Espinosa G.P. and Crandall G.P.: Thermal expansion of yttrium and gadolinium iron, gallium and aluminium garnets. *J. Appl. Cryst.* 2, 1969, 86
- [38] Tolksdorf W., Bartels G., Espinosa G.P., Holst P., Mateika D. and Welz F.: Controlled lattice constant mismatch by compositional changes in liquid phase epitaxially grown single crystal films of rare earth yttrium iron gallium garnets on gadolinium gallium garnet substrates. *J. Cryst. Growth* 17, 1972, 322
- [39] Brandle C.D., Miller D.C. and Nielsen J.W.: The elimination of defects in Czochralski grown rare-earth gallium garnets. *J. Cryst. Growth* 12, 1972, 195

- [40] Allibert M., Chatillon C., Marschal J., Lissalde F.: Étude du diagramme de phase dans le système  $Gd_2O_3$ - $Ga_2O_3$ . *J. Cryst. Growth* 23, 1974, 289
- [41] Makino M., Nakumura S., Matsumi K.: Lattice parameter variations in Czochralski grown gadolinium gallium garnet single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* 15, 1976, 415
- [42] Brandle C.D. and Barns R.L.: Crystal stoichiometry of Czochralski grown rare-earth gallium garnets. *J. Cryst. Growth* 26, 1974, 169
- [43] Brandle C.D. and Valentino A.J.: Czochralski growth of rare earth gallium garnets. *J. Cryst. Growth* 12, 1972, 3
- [44] Berkowski M., Gloubokov A.: Stechiometria i struktura kryształów  $SrLaAlO_4$  i  $SrLaGaO_4$ . XXXVI Konferencja Krystalograficzna. Wrocław 27 - 28.06.1994, komunikat.
- [45] Uecker R., Reiche P., Alex V., Doerschel J., Schalge R.: The problem of twinning in  $NdGaO_3$  Czochralski crystals. *J. Cryst. Growth* 137, 1994, 278
- [46] Sasaura M. and Miyazawa S.: Twin-free single crystal growth of  $NdGaO_3$ . *J. Cryst. Growth* 131, 1993, 413
- [47] Berkowski M., Iljev K., Nikolov V., Peshev P., Piekarczyk W.: On the conditions of formation of a flat crystal-melt interface during Czochralski single crystal growth. *J. Cryst. Growth* 83, 1987, 517
- [48] Berkowski M.: Niektóre aspekty wzrostu monokryształów materiałów tlenkowych metodą Czochralskiego. Materiały z Konferencji Naukowej Jurata 87, WAT wewn. 1988/89, Warszawa 1988, 20 p.
- [49] Nikolov V., Iliev K. and Peshev P.: Relationship between the hydrodynamics in the melt and the shape of the crystal/melt interface during Czochralski growth of oxide single crystals, Part I, *J. Cryst. Growth* 89, 1988, 313
- [50] Nikolov V., Iljev K., Peshev P.: Relationship between the hydrodynamics in the melt and the shape of the crystal/melt interface during Czochralski growth of oxide single crystals. Part II, *J. Cryst. Growth* 89, 1988, 324
- [51] Iliev K., Berkowski M., Nikolov V., Peshev P., Piekarczyk W.: Conditions of existence and character of the temperature fluctuations during Czochralski growth of oxide single crystals. *J. Cryst. Growth* 108, 1991, 219
- [52] Berkowski M., Iliev K., Nikolov V., Peshev P., Piekarczyk W.: Conditions of maintenance of a flat crystal/melt interface during Czochralski growth of bismuth germanium oxide single crystals. *J. Cryst. Growth* 108, 1991, 225
- [53] Morizane K., Witt A.F. and Gatos H.C.: Impurity distribution in single crystals, III. Impurity heterogeneities in single crystals rotated during pulling from the melt. *J. Electrochem. Soc.* 114, 1967, 738
- [54] Witt A.F., Lichtensteiger M. and Gatos H.C.: Experimental approach to the quantitative determination of dopant segregation during crystal growth on a microscale: Ga doped Ge. *J. Electrochem. Soc.* 120, 1973, 1119
- [55] Brice J.C.: Analysis of the temperature distribution in pulled crystals. *J. Cryst. Growth* 2, 1968, 395

- [56] Miller D.C.: Defects in garnet substrates and epitaxial magnetic garnet films revealed by phosphoric and etching. *J. Electrochem. Soc.* 120, 1973, 678
- [57] Cockayne B., Cheedwas M., Plant J.G. and Vere A.W.: Ferroelectric domains and growth striae in barium sodium niobate single crystals. *J. Mater. Sci.* 4, 1969, 565
- [58] Aleksandrovskii A.L., Naumova I.I. and Posmykiewicz P.: Rotational striations and diffusion in barium sodium niobate crystals. *Crystal Res. Technol.* 17, 1982, 601
- [59] Zydzik G.: Interface transitions in Czochralski growth of garnets [laser materials]. *Mater. Res. Bull.* 10, 1975, 701
- [60] Cockayne B., Cheedwas M., Bone P.J. and Filby J.D.: The morphology and defect characteristics of vertically pulled  $MgAl_2O_4$  single crystals. *J. Mater. Sci.* 4, 1969, 236
- [61] Cockayne B., Lent B., Roslington J.M.: Interface shape changes during the Czochralski growth of gadolinium gallium garnet single crystals. *J. Mater. Sci.* 11, 1976, 259
- [62] Brandle C.D.: Simulation of fluid flow in  $Gd_3Ga_5O_{12}$  melts. *J. Cryst. Growth* 42, 1977, 400
- [63] Miyazawa S. and Iwasaki H.: Single crystal growth of paratellurite  $TeO_2$ . *Japan. J. Appl. Phys.* 9, 1970, 441
- [64] Whiffin P.A.C., Bruton T.M. and Brice J.C.: Simulated rotational instabilities in molten bismuth silicon oxide. *J. Cryst. Growth* 32, 1976, 205
- [65] Brice J.C. and Whiffin P.A.C.: Changes in fluid flow during Czochralski growth. *J. Cryst. Growth* 38, 1977, 245
- [66] Shiroki K.: Simulations of Czochralski growth on crystal rotation rate influence in fixed crucibles. *J. Cryst. Growth* 40, 1977, 129
- [67] Lamprecht R., Schwabe D., Scharmann A. and Schultheiss E.: Experiments on buoyant, thermocapillary, and forced convection in Czochralski configuration. *J. Cryst. Growth* 65, 1983, 143
- [68] Jones A.D.W.: An experimental model of the flow in Czochralski growth. *J. Cryst. Growth* 61 1983, 235,
- [69] Jones A.D.W.: The temperature field of a model Czochralski melt. *J. Cryst. Growth* 69, 1984, 165
- [70] Takagi K. and Fukazawa T.: Effect of growth conditions on the shape of  $Bi_4Ge_3O_{12}$  single crystals and on melt flow patterns. *J. Cryst. Growth* 76, 1986, 328
- [71] Kimura H.: Flow transitions in simulated Czochralski method with tetradecane,  $C_{14}H_{30}$ , instead of  $Bi_{12}SiO_{20}$ . *J. Cryst. Growth* 78, 1986, 19
- [72] Langlois W.E.: Effect of buoyancy parameter on Czochralski bulk flow in garnet growth. *J. Cryst. Growth* 46, 1979, 743
- [73] Langlois W.E.: Digital simulation of Czochralski bulk flow in microgravity. *J. Cryst. Growth* 48, 1980, 25
- [74] Carruthers J.R.: Radial solute segregation in Czochralski growth. *J. Electrochem. Soc.* 114, 1967, 959
- [75] Carruthers J.R. and Nassau K.: Nonmixing cells due to crucible rotation during Czochralski crystal growth. *J. Appl. Phys.* 39, 1968, 5205

- [76] Carruthers J.R.: Origins of convective temperature oscillations in crystal growth melts. *J. Cryst. Growth* 32, 1976, 13
- [77] Carruthers J.R.: Flow transitions and interface shapes in the Czochralski growth of oxide crystals. *J. Cryst. Growth* 36, 1976, 212
- [78] Kobayashi N. and Arizumi T.: The numerical analyses of the solid- liquid interface shapes during the crystal growth by the Czochralski method. *Japan. J. Appl. Phys.* 9, 1970, 361
- [79] Kobayashi N. and Arizumi T.: Computational analysis of the flow in a crucible. *J. Cryst. Growth* 30, 1975, 177
- [80] Kobayashi N. and Arizumi T.: Computational studies on the convection caused by crystal rotation in a crucible, *J. Cryst. Growth* 49, 1980, 419
- [81] Kobayashi N.: Hydrodynamics in Czochralski growth-computer analysis and experiments. *J. Cryst. Growth* 52, 1981, 425
- [82] Trauth J. and Grabmaier B.C.: The shape of the crystal/melt interface during the growth of lithium niobate crystals by the Czochralski technique. *J. Cryst. Growth* 112 , 1991, 451
- [83] Okano Y., Fukuda T., Hirata A., Takano N., Tsukada T., Hozawa M. and Imaishi N.: Numerical study on Czochralski growth of oxide single crystals. *J. Cryst. Growth* 109, 1991, 94
- [84] Xiao Q. and Derby J.J.: The role of internal radiation and melt convection in Czochralski oxide growth: deep interfaces, interface inversion, and spiraling. *J. Cryst. Growth* 128, 1993, 188
- [85] Fujiwara T., Inami S., Miyahara S., Kobayashi S., Kubo T. and Fujiwara H.: Study of characteristics of the crystal temperature in a Czochralski puller through experiment and simulation. *J. Cryst. Growth* 128, 1993, 275
- [86] Hirata A., Tachibana M., Okano Y. and Fukuda T.: Observation of crystal-melt interface shape in simulated Czochralski method with model fluid. *J. Cryst. Growth* 128, 1993, 195
- [87] Hirata A., Tachibana M., Sugimoto T., Okano Y. and Fukuda T.: Control of crystal-melt interface shape during growth of lithium niobate single crystal. *J. Cryst. Growth* 131, 1993, 145
- [88] Piekarczyk W., Berkowski M. and Jasiołek G.: The Czochralski growth of  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$  single crystals. *J. Cryst. Growth* 71, 1985, 395
- [89] Piekarczyk W., Berkowski M., Jasiołek G.: The Czochralski growth of  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$  single crystals. *J. Less Common Metals* 110, 1985, 247
- [90] Ryba-Romanowski W., Gołąb S., Dominiak-Dzik G., Berkowski M.: Effect of substitution of barium by strontium on optical properties of neodymium-doped  $\text{XLaGa}_3\text{O}_7$  ( $\text{X}=\text{Ba},\text{Sr}$ ). *Mater. Sci. Eng. B* 15, 1992, 217
- [91] Brandle C.D. and Fratello V.J.: Preparation of perovskite oxides for high  $T_c$  superconductor. *J. Mater. Res.* 5, 1990, 2160
- [92] Erdei S., Cross L.E., Ainger F.W., Bhalla A.: Ca-Sr-Ga-Nb mixed oxide system for high temperature superconductor substrate applications. *J. Cryst. Growth* 139 , 1994, 54
- [93] Mateika D., Köhler H., Laudan H. and Völkel E.: Mixed-perovskite substrate for high- $T_c$  superconductors. *J. Cryst. Growth* 109, 1991, 447

- [94] Sandstrom R.L., Giess E.A., Gallagher W.J., Segmuller A., Cooper E.I., Chisholm M.F., Gupta A., Shinde S. and Laibowitz R.B.: Lanthanum gallate substrates for epitaxial high-temperature superconducting thin films. *Appl. Phys. Lett.* 53, 1988, 1874
- [95] Li Y.Q., Zhao J., Chern C.S., Huang W., Kulesha G.A., Lu P., Gallois B., Norris P., Kear B., and Cosandey F.: High critical current densities in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films formed by metalorganic chemical vapor deposition at 730°C. *Appl. Phys. Lett.* 58, 1991, 648
- [96] Koren G., Gupta A., Giess E.A., Segmuller A. and Laibowitz R.B.: Epitaxial films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  on  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$ , and  $\text{SrTiO}_3$  substrates deposited by laser ablation. *Appl. Phys. Lett.* 54, 1989, 1054
- [97] O'Bryan H.M., Gallagher P.K., Berkstresser G.W., and Brandle C.D.: Thermal analysis of rare earth gallates and aluminates. *J. Mater. Res.* 5, 1989, 183,
- [98] Mazur K., Sass J., Berkowski M.: The investigation of  $\text{LaGaO}_3$  single crystals by means of X-ray diffraction topography. *Progress in High Temperature Superconductivity*. vol. 24, World Scientific Publ., 1990, 715p.
- [99] Fink-Finowicki J., Berkowski M., Pajęczkowska A.: Twinning structure of  $\text{LaGaO}_3$  grown by the Czochralski method. *J. Mater. Sci.* 27, 1992, 107
- [100] Scheel H.J., Berkowski M. and Chabot B.: Substrates for high-temperature superconductors. *Physica C*, 185-189 1991, 2095
- [101] Scheel H.J., Berkowski M. and Chabot B.: Problems in epitaxial growth of high- $T_c$  superconductors. *J. Cryst. Growth* 115, 1991, 19
- [102] Miyazawa S.: Surface roughening associated with 140°C transition of  $\text{LaGaO}_3$  substrate for high  $T_c$  superconducting films. *Appl. Phys. Letters*, 55, 1989, 2230
- [103] Petrov P.: Crystallization front of Czochralski-grown  $\text{PbMoO}_4$  crystals, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk* 39, 1986, 95
- [104] Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Gołąb S., Jeżowska-Trzebiatowska B., Berkowski M., Piekarczyk W.: Optical spectra and luminescence lifetimes of  $\text{Gd}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . *J. Mater. Sci.* 5, 1989, 23
- [105] Ryba-Romanowski W., Piekarczyk W., Berkowski M., Jeżowska-Trzebiatowska B.: Optical properties and lasing of  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$  single crystals doped with neodymium. *J. Phys. Chem. Solids* 49, 1988, 199
- [106] Ryba-Romanowski W., Gołąb S., Dominiak-Dzik G., Pajęczkowska A. and Berkowski M.: Neodymium doped  $\text{SrLaAlO}_4$ . A new promising crystal for laser application. *J. de Physique IV*, 1994, C4-561
- [107] Berkowski M., Dąbkowski A., Jasiołek G.: Czochralski crystal growth and  $\text{Al}^{3+}$  segregation coefficient in yttrium aluminium gallium garnet. *ICCC 7*, Stuttgart, 1983, p. 5-32
- [108] Dąbkowski A., Berkowski M., Jasiołek G.: Czochralski crystal growth and aluminium segregation coefficient in yttrium gallium aluminium garnet. *J. Cryst. Growth* 71, 1985, 371
- [109] Geller S.: Crystal chemistry of the garnets. *Z. Krist.* 125, 1967, 1
- [110] Cockayne B., Roslington J.M., Vere A.W.: Macroscopic strain in faceted regions of garnet crystals: *J. Mater. Sci.* 8, 1973, 382

- [111] Strocka B., Holst P. and Tolksdorf W.: The empirical formula for the calculation of lattice constants of oxides garnets based on substituted yttrium-and gadolinium-iron garnets. Philips J. Res. 33, 1978, 186
- [112] Langley R.H. and Sturgeon L.D.: Lattice parameters and ionic radii of the oxide and fluoride garnets. J. Solid State Chem. 30, 1979, 79
- [113] Shannon R.D. and Prewitt C.T.: Revised values of effective ionic radii, Acta Cryst. B26, 1970, 1046
- [114] Berkowski M., Wiencek Z., Dąbkowski A.: Waga kompensacyjna. Patent PRL Nr 136955, 1987
- [115] Berkowski M.: Elementary Crystal Growth. Edited by K.Sangwal, SAAN Publishers, Lublin, 1994, 229p.

## MULTIOXIDE COMPOUNDS CRYSTAL GROWTH BY CZOCHRALSKI METHOD

### Summary

In this paper the fundamental problems arising during oxide crystals growth by Czochralski method are presented. The results of experimental and simulation research concerning the temperature distribution and hydrodynamics of melt, as well as methods of controlling the crystal - melt interface shape are discussed. A simple way to determine the starting melt composition for multicomponent oxide materials, for which the congruently melting composition differs significantly from the stoichiometric one is presented. Presented results are supported by the examples of particular technological solutions applied in crystal growth of various groups of oxide materials like garnets, gehlenites, perovskites and materials with  $K_2NiF_4$  structure. These results served also to design the automatic control system for crystal growth processes.

## ВЫРАЩИВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

### Содержание

В работе рассмотрены основные проблемы, связанные с кристаллизацией оксидных материалов методом Чохральского. Описаны результаты экспериментальных и моделирующих исследований, касающихся распределения температур и гидродинамики расплава, метод контролирования формы границы раздела фаз кристалл-расплав. Предложен простой способ определения исходного состава расплава для многокомпонентных соединений, в которых конгруэнтно плавящийся состав сильно отличается от стехиометричного. Представленные результаты исследований подтверждены на практике при разработке технологий получения различных групп оксидных материалов: гранатов, геленитов, перовскитов и материалов со структурой  $K_2NiF_4$ . Эти результаты использованы также при разработке системы автоматизации процесса выращивания кристаллов.

...the paper the proposed control system for the ...  
...method and ...  
...the control system ...  
...of controlling the system ...  
...starting with ...  
...early ...  
...presented results ...  
...applied in ...  
...control system for ...





Druk: Zakład Poligraficzny J. Dymczak S. Prasek  
Piastów ul. Kołłątaja 10

<http://rcin.org.pl>





<http://rcin.org.pl>