

PRACE
ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

ZBIGNIEW GAŁĄZKA

**TEORETYCZNA I DOŚWIADCZALNA
ANALIZA NAPRĘŻEŃ CIEPLNYCH I
RESZTKOWYCH W WYBRANYCH
KRYSTAŁACH TLENKOWYCH**

1998

Zeszyt 51

Zbigniew Gałązka

**TEORETYCZNA I DOŚWIADCZALNA
ANALIZA NAPREŻEŃ CIEPLNYCH I
RESZTKOWYCH W WYBRANYCH
KRYSTAŁACH TLENKOWYCH**

WARSZAWA ITME 1998

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)
doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)
prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK
doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI
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, email: itme4@atos.warman.com.pl
WWW - <http://www.itme.edu.pl>

tel.	835 44 16 lub 835 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	835 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
	835 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

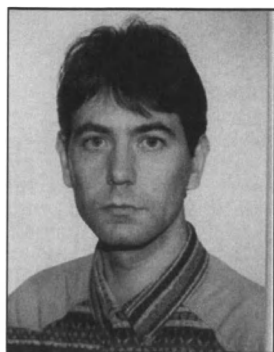
PL ISSN 0209 - 0066

Spis treści

1. WSTĘP	7
2. OPIS METODY CZOCHRALSKIEGO	8
3. NAPRĘŻENIA CIEPLNE I ROZKŁAD TEMPERATURY W KRYSTAŁACH PÓŁPRZEWODNIKOWYCH I TLENKOWYCH.....	11
3.1. Naprężenia cieplne i rozkład temperatury w kryształach półprzewodnikowych	11
3.2. Naprężenia cieplne i rozkład temperatury w kryształach tlenkowych	13
3.3. Praktyczna minimalizacja naprężeń cieplnych	15
3.4. Ocena zagadnień naprężeń cieplnych	16
4. MODEL ROZKŁADU TEMPERATURY W KRYSTAŁACH TLENKOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO	16
4.1. Założenia i model rozkładu temperatury w czasie wzrostu kryształów o cylindrycznym kształcie	17
4.2. Założenia i model rozkładu temperatury w czasie wzrostu kryształów o prostopadłościennym kształcie	19
4.3. Założenia i model rozkładu temperatury po oderwaniu kryształu od cieczy	20
4.4. Określenie współczynnika transportu ciepła	21
4.4.1. Konwekcyjny współczynnik transportu ciepła	21
4.4.2. Radiacyjny współczynnik transportu ciepła	22
5. MODEL ROZKŁADU NAPRĘŻEŃ CIEPLNYCH W MONOKRYSTAŁACH TLENKOWYCH.....	26
6. WYNIKI OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH	29
6.1. Rozkład temperatury	29
6.1.1. Rozkład temperatury w kryształach cylindrycznych	29
6.1.2. Rozkład temperatury w kryształach o prostopadłościennym kształcie	34
6.1.3. Rozkład temperatury w czasie odrywania kryształów od cieczy	37
6.2. Rozkład naprężeń cieplnych w kryształach tlenkowych	39

7. WYNIKI DOŚWIADCZALNE	48
7.1. Praktyczne sposoby linearyzacji rozkładu temperatury w monokryształach tlenkowych	48
7.2. Wzrost kryształów tlenkowych	50
7.3. Badania kryształów tlenkowych	55
8. PODSUMOWANIE	60
BIBLIOGRAFIA	60
SUMMARY	64
Wykaz stosowanych skrótów	65

Od Redakcji

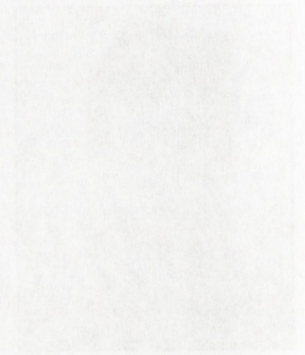


Zeszyt 51 "Prac ITME" zawiera skrót rozprawy doktorskiej dr inż. Zbigniewa Gałązki pod tytułem - *Wpływ przestrzennego rozkładu temperatury podczas krystalizacji metodą Czochralskiego na wielkość naprężeń w wybranych kryształach*, której promotorem był doc. dr hab.inż. Tadeusz Łukasiewicz.

Autor obronił rozprawę z wyróżnieniem przed Radą Naukową Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w dniu 30 stycznia 1998 r.

Praca była częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych (grant promotorski nr 7T 08A03609).

Aktualne zainteresowania autora pracy są skierowane na badanie transportu ciepła i masy w całym układzie wzrostu kryształów, zwłaszcza strumieni konwekcyjnych i rozkładu domieszki w roztopie, z zastosowaniem obliczeń numerycznych metodą elementów skończonych.



TEORETYCZNA I DOŚWIADCZALNA ANALIZA NAPRĘŻEŃ CIEPLNYCH I RESZTKOWYCH W WYBRANYCH KRYSZTAŁACH TLENKOWYCH

Tekst dostarczony 24.11.1998 r.

Przyjęto do druku 28.04.1999 r.

Opracowano matematyczny model rozkładu temperatury i tworzących się naprężeń w kryształach podczas wzrostu metodą Czochralskiego. Model uwzględnia anizotropię przewodnictwa cieplnego krystalizowanego materiału, udział transportu ciepła na drodze promieniowania, cylindryczny i prostopadłościenny kształt kryształu. Model uwzględnia dynamiczne zmiany temperatury i ich wpływ na poziom i zmiany naprężeń w czasie odrywania kryształu od stopionego materiału w tyglu, z czym wiąże się gwałtowna zmiana warunków cieplnych jakim poddawany jest kryształ. Wykonano pomiary naprężeń w otrzymanych kryształach m.in. w LiNbO_3 . Otrzymane wyniki potwierdziły rezultaty obliczeń, co wskazuje na poprawność opracowanego modelu. Wykonano obliczenia określające poziom naprężeń, podczas tworzenia się stożka i określono wpływ czasu jego narastania na dalszy przebieg krystalizacji. Podobne obliczenia wykonano dla kryształów SrLaAlO_4 (SLA) i SrLaGaO_4 (SLG) stosowanych w praktyce jako podłoża pod wysokotemperaturowe warstwy nadprzewodzące.

1. WSTĘP

Zastosowanie elektroniki w wielu dziedzinach techniki, stwarza zapotrzebowanie na materiały, w szczególności, na materiały monokrystaliczne o odpowiednich właściwościach. Prowadzone są nieustannie poszukiwania nowych materiałów monokrystalicznych, doskonalone są metody ich wytwarzania, co winno zapewnić wytwarzanie kryształów o możliwie najwyższej jakości. Jedną z najczęściej stosowanych metod wytwarzania kryształów jest metoda Czochralskiego. Stosowana obecnie aparatura pracująca według tej metody, pozwala na prowadzenie procesu wzrostu w bardzo szerokim zakresie warunków. Rozwinięta technika automatycznej kontroli i sterowania według założonego programu realizowanego przez komputer, umożliwia bardzo dokładne zachowanie założonych parametrów wzrostu i wymiarów kryształu. Otrzymywane są na skalę przemysłową: kryształy krzemu o średnicy do 150 mm i długości ponad 1 m, laserowe kryształy granatu itrowo-glinowego o średnicy 100 mm, o podobnej średnicy kryształy niobianu litu do zastosowań optycznych i wiele innych.

Wzrost kryształów metodą Czochralskiego, przebiega zawsze w warunkach osiowych i radialnych gradientów temperatury. Wartość tych gradientów w wielu przypadkach jest znaczna, co powoduje tworzenie silnych naprężeń w rosnącym kryształach,

podnoszących jego stopień zdefektowania. W krytycznych przypadkach kryształy mogą pękać, co przysparza znacznych strat.

W pracy podjęto próbę określenia wielkości tworzących się naprężeń i znalezienia warunków krystalizacji zapewniających możliwie najmniejszy poziom tych naprężeń w kryształach tlenkowych otrzymywanych metodą Czochralskiego.

2. OPIS METODY CZOCHRALSKIEGO

Metoda Czochralskiego, której zasadę wyjaśnia schemat na Rys.1, została po raz pierwszy zastosowana przez jej wynalazcę do wytwarzania kryształów metali. W toku

dalszych prac stwierdzono, że może być stosowana z powodzeniem do otrzymywania związków, w tym tlenków metali. Warunkiem podstawowym stosowania metody Czochralskiego jest kongruentne topienie się składników związku i możliwość utrzymania ich w stanie stopionym przez czas odpowiednio długi.

W tyglu ogrzewanym oporowo, indukcyjnie lub w inny sposób, znajduje się stopiony materiał. Tygiel umieszczony jest w odpowiednio zbudowanym układzie cieplnym, stanowiącym osłonę cieplną. Geometria układu cieplnego i zastosowane materiały izolacyjne, oprócz funkcji osłonowej, winny zapewnić odpowiedni rozkład przestrzenny temperatury w roztopie i w obszarze nad tygłem.

Poziomy przepływ ciepła od ścianek tygla w głąb roztopu, gdzie temperatura jest niższa i pionowy do przestrzeni nad tygłem, kształtuje poziome i pionowe gradienty temperatury, co jest niezbędne do tworzenia się fazy stałej. Jednocześnie, istnienie tych gradientów wywołuje naturalny ruch konwekcyjny roztopu w pobliżu ścianek tygla do góry i dalej po powierzchni do środka, gdzie następuje opadanie w kierunku dna tygla.

W warunkach ustalonej temperatury na żądanym poziomie, opuszczana jest od góry zaródź, umocowana w uchwycie przytwierdzonym do rurki ceramicznej, połączonej z układem mechanicznym, zapewniającym podnoszenie i obroty w pewnym zakresie szybkości.

Stykający się z powierzchnią roztopu wirujący kryształ, może być przyrównany do rozważanego w hydrodynamice modelu obracającego się w cieczy dysku. W osi wirującej płaszczyzny, wystąpi strumień skierowany do góry. W pobliżu płaszczy-



Rys.1. Schemat metody Czochralskiego.

Fig.1. Schematic diagram of the Czochralski method.

znych, szybkość strumienia maleje, na powierzchni ciecz przesuwana jest w kierunku radialnym i odrzucana na ścianki tygla. Ruch cieczy wywołany obrotami, tworzy strumień konwekcji wymuszonej. Nałożenie się na siebie dwóch przeciwnie skierowanych strumieni konwekcji naturalnej i wymuszonej tworzy dość skomplikowany obraz ruchu cieczy w tyglu.

W kryształach ciepło z frontu krystalizacji przenoszone jest na drodze przewodnictwa i wypromieniowywane do otoczenia. Zmieniające się w czasie strumienie ciepła, powodowane zmianami geometrycznymi powierzchni kryształu o różnych temperaturach, czynią analizę całkowitego transportu ciepła w układzie Czochralskiego niezwykle skomplikowaną.

Kryterium oceny otrzymanych kryształów jest ich jakość, decydująca o przydatności do zastosowań w elektronice i optoelektronice. Stopień zdefektowania struktury krystalicznej zależy od naprężeń resztkowych, czyli naprężeń znajdujących się w kryształach po jego wystudzeniu do temperatury pokojowej. Podczas wzrostu kryształu w warunkach wysokiej temperatury i dużego pola odkształceń, wywołanych określonym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, nadmiarowe naprężenia (np. cieplne) zostają zrelaksowane np. przez generację dyslokacji. Po wystudzeniu kryształu do temperatury pokojowej, w wyniku zaniku pola odkształceń, tworzy się wokół tych dyslokacji pole naprężeń, zwane naprężeniami resztkowymi. Jako przyczyny tworzenia się naprężeń w kryształach można wymienić: nierównomierny rozkład składników głównych lub domieszek [1, 8], obce wtrącenia, niestabilność frontu krystalizacji podczas wzrostu [13-20], wzrost ściankowy [29-33], przejścia fazowe [35-36] i nieliniowy rozkład temperatury [3-6]. Jednakże powodem najważniejszym jest istnienie w układzie wzrostu wysokich niekiedy gradientów temperatury, z jednej strony koniecznych do tworzenia się fazy stałej, z drugiej powodujących formowanie się naprężeń. Można dość skutecznie wpływać na prawidłowy rozkład składników [9], ograniczyć obecność wtrąceń, zwiększyć stabilność frontu krystalizacji [10-12, 21-26], obniżając lub nawet eliminując szkodliwe wahania warunków wzrostu [27, 28, 34], ograniczyć zjawisko ściankowania. Nie można całkowicie wyeliminować naprężeń cieplnych, wywołanych gradientami temperatury; można jednak dążyć do ich minimalizacji.

Naprężenia cieplne zależą głównie od osiowego i radialnego gradientu temperatury, od średnicy kryształu, szybkości wzrostu, właściwości termicznych kryształu [5], od geometrii, tj. kształtu stożka, wypukłości frontu krystalizacji [37] oraz od orientacji kierunku wzrostu kryształu [38]. Gradienty temperatury wynikają z geometrii stosowanego układu cieplnego i są dobierane indywidualnie do każdego rodzaju kryształu. Niektóre kryształy, ze względu na małą przewodność cieplną oraz ze względu na występowanie przejść fazowych (LiNbO_3 , LiTaO_3 , NdGaO_3) wymagają stosunkowo małych gradientów temperatury. Duże gradienty temperatury są stosowane w przypadku materiałów topiących się niekongruentnie (SrLaGaO_4 , SrPrGaO_4), i w przypadku materiałów, których krystalizowana faza ma znacznie niższą temperaturę krystalizacji, niż temperatura topnienia fazy materiału wyjściowego (β - BaB_2O_4 [39]). Dobór odpowiednich gradientów temperatury odbywa się zwykle drogą eksperymentalną, przez dopasowanie układu cieplnego. Dla małych średnic kryształów (mniejszych niż dwa cale), korzystne gradien-

ty temperatury są możliwe do uzyskania w prostych układach cieplnych. W przypadku dużych średnic kryształów, uzyskanie i utrzymywanie podczas procesu małych gradientów temperatury jest sprawą trudną, i wymaga specjalnej konstrukcji układu cieplnego.

Ważnym problemem związanym ze wzrostem kryształów tlenkowych metodą Czochralskiego jest odrywanie kryształu od cieczy, po zakończeniu wzrostu i studzenie do temperatury pokojowej. Odrywanie kryształów jest źródłem dużych naprężeń cieplnych, wywołanych gwałtownym spadkiem temperatury powierzchni kryształu w chwili utraty kontaktu z cieczą. Różnica temperatur między powierzchnią roztopu, a temperaturą tuż nad jej powierzchnią wynosi od kilku do kilkudziesięciu stopni i może być przyczyną pęknięć kryształu. Zbyt duża szybkość studzenia kryształu, może również być przyczyną formowania się znacznych naprężeń, i zachodzi to wówczas, gdy szybkość odprowadzenia ciepła z powierzchni kryształu jest większa od szybkości przepływu ciepła wewnątrz kryształu.

Aby określić wielkość i rozkład naprężeń cieplnych w rosnącym kryształ, w czasie jego odrywania oraz podczas studzenia, konieczna jest znajomość rozkładu temperatury w kryształ. Ten rozkład jest zmienny w czasie, i zależy od geometrii i parametrów termofizycznych kryształu, od mechanizmów i dynamiki całkowitego przepływu ciepła w układzie Czochralskiego.

W materiałach plastycznych, takich jak półprzewodniki, naprężenia po przekroczeniu pewnej wartości krytycznej relaksują się przez generację dyslokacji [3-5]. W materiałach tlenkowych, o wyższej wartości sił sprężystych, nadmiarowe naprężenia powodują w większości przypadków pęknięcia, gdyż naprężenie pęknięć przekracza naprężenie wywołujące tworzenie się dyslokacji [6]. Jednakże istnieje pewna grupa materiałów tlenkowych, które posiadają pewną, wąską strefę plastyczności w temperaturach bliskich temperaturze topnienia. W tej strefie plastyczności, nadmiarowe naprężenia mogą być relaksowane przez generację dyslokacji i ewentualnie zbliźniaczeń, np. w strukturach gęstego upakowania.

Analiza naprężeń cieplnych w kryształach tlenkowych, jest zatem niezwykle istotna z punktu widzenia naprężeń całkowitych. W wielu bowiem przypadkach, udział naprężeń cieplnych w wartości naprężeń sumarycznych jest znaczny i ich wpływ na jakość, a więc i przydatność kryształów, jest decydujący.

Krystalizacja metodą Czochralskiego należy do bardzo skomplikowanych procesów, którego całkowity, matematyczny opis jest trudny. Większość teoretycznych modeli wzrostu kryształów jest cząstkowa i dotyczy jedynie pewnych zjawisk, takich jak przepływ ciepła, rozkład koncentracji składników głównych i domieszek, rozkład naprężeń cieplnych itp. Wzrost kryształów metodą Czochralskiego wymaga rozwiązania zagadnień natury zarówno teoretycznej, jak i technologicznej. Trudności w teoretycznym modelowaniu wynikają nie tylko ze skomplikowanego aparatu matematycznego, opisującego zjawiska fizyczne tworzące podstawy wzrostu kryształów, ale także z dużej liczby wzajemnie zależnych parametrów. Ze względu na skomplikowany charakter zjawisk fizycznych, składających się na proces wzrostu, które winny być uwzględnione w modelach teoretycznych, wiele technologii otrzymywania monokryształów opraco-

wuje się doświadczalnie, metodą prób i błędów. Dynamiczny rozwój techniki komputerowej stworzył nowe możliwości obliczeniowe, ułatwiające znalezienie wzajemnych korelacji pomiędzy poszczególnymi parametrami technologicznymi, a zjawiskami fizycznymi.

Ostatnie lata wskazują na znaczne zaangażowanie środków w badania teoretyczne dotyczące modelowania procesu wzrostu kryształów, których wyniki mogą być potwierdzone eksperymentalnie. Osiągnięcie zbieżności wyników teoretycznych i doświadczalnych stwarza duże możliwości zastosowania tych modeli do tworzenia programów sterujących procesami technologicznymi.

3. NAPRĘŻENIA CIEPLNE I ROZKŁAD TEMPERATURY W KRYSZTAŁACH PÓŁPRZEWODNIKOWYCH I TLENKOWYCH

3.1. Naprężenia cieplne i rozkład temperatury w kryształach półprzewodnikowych

Rozwój technologii wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego, pociągał za sobą rozwój badań jakości otrzymanych materiałów, których wyniki korelowane były z parametrami wzrostu. Badania te, zapoczątkowane w latach 50-tych bieżącego stulecia, dotyczyły głównie naprężeń cieplnych, tworzących się w monokryształach półprzewodnikowych, których otrzymywanie w skali produkcyjnej, wymusił gwałtowny rozwój elektroniki półprzewodnikowej.

Pionierskie prace na temat naprężeń cieplnych, indukowanych w monokryształach Ge i Si, zostały zapoczątkowane przez E. Billig'a [40], P. Penning'a [41] oraz J. Hornstra i P. Penning'a [42]. Wytrawione płytki germanu ujawniły linie dyslokacyjne, równoległe do płaszczyzn poślizgu, które powstają podczas deformacji plastycznej, wywołanej naprężeniami cieplnymi w wyniku nieliniowego rozkładu temperatury w kryształach.

W związku z gwałtownym rozwojem metody Czochralskiego oraz rosnącym zapotrzebowaniem na kryształy półprzewodnikowe o dużych średnicach (powyżej 2"), szczególną uwagę zwracano na zagadnienie powiązania parametrów wzrostu z wielkością naprężeń, z myślą o ich minimalizacji. Duża gęstość dyslokacji jest jednym z najbardziej istotnych czynników obniżających jakość kryształów półprzewodnikowych.

Dokładniejsze analizy teoretyczne i doświadczalne naprężeń cieplnych w monokryształach półprzewodnikowych, zapoczątkowane zostały w 80-tych latach [3-5, 37, 43-45]. W publikacji [43] przedstawiono ilościową analizę naprężeń

cieplnych, polegającą na znalezieniu rozkładu temperatury w kryształach, a następnie na wyznaczeniu pewnej radialnej różnicy temperatur, wynikającej z krzywizny pola cieplnego, która pomnożona przez współczynnik rozszerzalności cieplnej, daje przybliżoną wartość naprężeń cieplnych. Analogiczna analiza naprężeń w monokryształach półprzewodnikowych, z uwzględnieniem frontu krystalizacji, przedstawiona została w publikacji [44]. W innych modelach teoretycznych [3, 45], dotyczących kryształów nieskończenie długich, przedstawiono wpływ szybkości wzrostu, przewodnictwa cieplnego kryształu oraz konwekcyjnego współczynnika wymiany ciepła na rozkład temperatury i naprężeń cieplnych. Zgodnie z tymi obliczeniami, wielkość naprężeń cieplnych zależy głównie od bezwymiarowej liczby Biota, określającej stosunek oporu wnikania ciepła do oporu przewodzenia. G. Szabó [45] zasugerował, że radialny rozkład różnicy temperatur między środkiem kryształu, a jego boczną powierzchnią, jest powiązany z naprężeniami cieplnymi.

T. Iwaki i N. Kobayashi [4] zaprezentowali również model rozkładu naprężeń cieplnych dla kryształu o skończonej długości. Rozkład maksymalnych naprężeń w różnych stadiach wzrostu wskazuje, że niezależnie od długości kryształu, maksymalne naprężenia cieplne pojawiają się na powierzchni bocznej kryształu, przy czym dla małych liczb Biota ($B < 1$), naprężenia silniej zależą od długości kryształu, niż dla dużych. Analogiczną analizę naprężeń cieplnych, indukowanych w kryształach GaAs i InP, z uwzględnieniem: szybkości wzrostu, promienia kryształu, temperatury otoczenia, domieszkowania oraz wymiany ciepła przez promieniowanie, przedstawiono w publikacji [5]. Ze spadkiem temperatury w otoczeniu kryształu zaobserwowana została redukcja dyslokacji o ponad rząd wielkości.

Wpływ geometrii kryształów GaAs i Cu na rozkład naprężeń cieplnych przedstawiony został w publikacjach [37, 46]. Fluktuacje średnicy promienia kryształu prowadzą do znaczącego wzrostu naprężeń cieplnych, które zależą od częstotliwości i amplitudy tych fluktuacji. Teoretyczna analiza naprężeń cieplnych, wykorzystana została między innymi do oszacowania maksymalnej długości kryształów półprzewodnikowych i maksymalnej średnicy przewężenia zarodka, przy której jest możliwe uzyskanie kryształów Si bez pęknięć i o obniżonej gęstości dyslokacji [47]. Teoretyczne modele naprężeń cieplnych dla kryształów półprzewodnikowych, zostały wykorzystane w praktyce w automatycznym procesie wzrostu kryształów [48, 49].

J. C. Lambropoulos [50] badając teoretycznie naprężenia cieplne, na bazie modelu przedstawionego przez A. S. Jordan'a et al. [5] wykazał, że rozkład naprężeń przyjmuje stan stabilny, jeżeli długość kryształu przekracza dwukrotną jego średnicę. C. C. Hwang i S. Lin [51] przedstawili analogiczny model naprężeń cieplnych do poprzednich [4], z tą różnicą, że w rozkładzie temperatury uwzględnili zmienną czasową *Unsteady State Model* (USM). Składowa czasowa modyfikuje rozkład temperatury (a więc i naprężenia) w kryształach półprzewodnikowych w ten sposób, że naprężenia przyjmują mniejsze wartości niż w przypadku obli-

czeń wykonanych na podstawie modeli statycznych *Steady State Model* (SSM), *Quasi Steady State Model* (QSSM). W innym modelu naprężeń cieplnych, przedstawionym przez Y. F. Zou, et al. [52], uwzględniona została szybkość przepływu gazu w układzie Czochralskiego, która może wpływać na rozkład naprężeń. Badania naprężeń w kryształach krzemu, przeprowadzone przez R. W. Armstrong'a, et al. [53] wykazały, że pękanie kryształów poprzedzone jest plastyczną deformacją, powodującą poślizgi płaszczyzn i tworzenie się dyslokacji, których wzajemne oddziaływanie są przyczyną pęknięć.

Najnowsze analizy teoretyczne rozkładu naprężeń cieplnych w kryształach półprzewodnikowych bazują na obliczeniach numerycznych metodą skończonych elementów, przy czym temperatura w kryształach obliczana jest z uwzględnieniem przepływu ciepła w całej komorze wzrostu urządzenia do monokrystalizacji metodą Czochralskiego.

Pierwsze matematyczne modele rozkładu temperatury w kryształach, przedstawione między innymi przez J. C. Brice'a [2, 54], uwzględniały przepływ ciepła przez przewodnictwo oraz konwekcyjną wymianę ciepła między kryształem, a jego otoczeniem. Jednowymiarowy model rozkładu temperatury w krzemie, z uwzględnieniem strumienia przepływu ciepła przez promieniowanie, przedstawiony został w publikacji [55].

Rozkład temperatury w cieczy półprzewodnikowej, będący kontynuacją rozkładu temperatury w kryształach i określający kształt frontu krystalizacji, został przedstawiony w publikacjach [56, 57, 58]. W tych modelach zakłada się przenoszenie ciepła w cieczy i w kryształach przez przewodzenie *Thermal-Capillary Model* (TCM) oraz wymianę ciepła między kryształem a otoczeniem przez promieniowanie. Uwzględnienie konwekcyjnego przepływu ciepła w cieczach półprzewodnikowych *Hydrodynamic Thermal-Capillary Model* (HT-CM), przy założeniu statycznego rozkładu QSSM, przedstawione zostało w publikacjach [59-61], wpływ rotacji tygla - w publikacjach [62, 63], uwzględnienie wymiany ciepła między wolnymi powierzchniami kryształu, a jego otoczeniem przez promieniowanie w pracach [64 - 66], zaś uwzględnienie przepływu ciepła w całej komorze wzrostu - w publikacji [67]. Inne modele rozkładu temperatury w układzie Czochralskiego, zwłaszcza w cieczy półprzewodnikowej, uwzględniały zależność czasową konwekcji w cieczy [16] oraz trójwymiarową strukturę układu [68, 69], będącą przyczyną niesymetrycznego rozkładu temperatury w cieczy.

3.2. Naprężenia cieplne i rozkład temperatury w kryształach tlenkowych

Naprężenia cieplne wywołane niejednorodnym rozkładem temperatury w kryształach tlenkowych również stanowią istotne zagadnienie dla procesu wzrostu. Podczas procesu wzrostu kryształów tlenkowych dominującą rolę w przepływie ciepła w cieczy odgrywa konwekcja, która w istotny sposób wpływa na kształt frontu

krystalizacji, jego niestabilność oraz segregację składników głównych, ewentualnie domieszek.

Podobnie jak dla kryształów półprzewodnikowych, rozkład temperatury w kryształach tlenkowych zależy od całkowitego przepływu ciepła w komorze wzrostu urządzenia do monokrystalizacji. Dwuwymiarowy, analityczny model rozkładu temperatury w kryształach do obliczeń naprężeń cieplnych przedstawiony został między innymi przez E. Zalewskiego i J. Żmiję [70-71]. Rozkład temperatury w kryształach i w cieczy - z uwzględnieniem konwekcji HT-CM jest przedmiotem publikacji [72], zaś uwzględnienie wymiany ciepła między wolnymi powierzchniami przez promieniowanie - przedmiotem publikacji [73]. Zintegrowany model procesu wzrostu kryształów tlenkowych, uwzględniający całkowity przepływ ciepła w komorze wzrostu, jest przedstawiony w publikacji [13], a trójwymiarowy, wysokiej rozdzielczości model całkowitego przepływu ciepła - w publikacji [74]. Wpływ wewnętrznego transportu ciepła przez promieniowanie na kształt frontu krystalizacji oraz rozkład temperatury w kryształach jest dla kryształów tlenkowych wyciąganych metodą Czochralskiego zilustrowany w artykułach [75-76], a dla metody Bridgmana - w artykułach [77-78], zaś dla metody Stepanov'a - w publikacjach [79-81].

Ze względu na właściwości mechaniczne kryształów tlenkowych, zagadnienie naprężeń cieplnych, indukowanych nieliniowym polem temperaturowym, ograniczało się zwykle do oceny maksymalnych naprężeń, i porównaniu z naprężeniem pęknięć. J. C. Brice'a [6] zauważył, że dla większości kryształów tlenkowych, naprężenie pęknięć przewyższa krytyczne naprężenie plastycznej deformacji, dlatego też, nadmiarowe naprężenia cieplne powodują pęknięcia, a nie generację dyslokacji.

Kryształy tlenkowe, posiadające wąską strefę plastycznej deformacji, w której mogą być generowane dyslokacje lub zbliżniaczenia, to między innymi LiNbO_3 [35], YAlO_3 , MgAl_2O_4 i LiTaO_3 [7, 31]. Wysokotemperaturowe badania kryształów granatu itrowo-glinowego, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) [82] wykazały, że pod wpływem deformacji mechanicznej w zakresie temperatur od 1635°C do 1785°C pojawiły się poślizgi płaszczyzn i tworzyły się dyslokacje. Istnienie poślizgów płaszczyzn w wysokich temperaturach stwierdzone zostało także dla kryształów szafiru, Al_2O_3 [83]. I. Nicoara et al. [84] przedstawili dwuwymiarowy model rozkładu temperatury i naprężeń dla kształtowanych kryształów szafiru otrzymywanych metodą *Edge-Defined Film-Fed Growth* (EFG). Numeryczne obliczenia pokazują, że największe wartości naprężeń występują w pobliżu frontu krystalizacji na powierzchni bocznej kryształu.

N. Miyazaki et al. [38] zaprezentowali obliczenia przestrzennego rozkładu naprężeń cieplnych i naprężeń von Mises'a dla kryształów LiNbO_3 (o średnicy 2,45 cm), przy założonym rozkładzie temperatury i froncie krystalizacji. Z przedstawionych obliczeń numerycznych wynika, że naprężenia cieplne wzrastają ze wzrostem radialnego gradientu temperatury.

Dokładne obliczenia rozkładu temperatury w kryształach tlenkowych (YAG, GGG), wykonane przez Q. Xiao i J. J. Derby'ego [14] przedstawiają zależność krzywizny izoterm od kąta rozwarcia stożka kryształu. Najbardziej zbliżone do liniowych izotermi uzyskuje się dla małych kątów rozwarcia stożka, dzięki czemu, kryształy są mniej narażone na naprężenia cieplne, których duża wartość może powodować pęknięcie.

3.3. Praktyczna minimalizacja naprężeń cieplnych

Zgodnie z teoretycznymi modelami, minimalizacja naprężeń cieplnych w kryształach półprzewodnikowych obejmuje redukcję gradientu temperatury w otoczeniu kryształu, optymalną szybkość wzrostu, jak również orientację, średnicę i długość. Redukcja gradientu temperatury, wiąże się między innymi z odpowiednią konstrukcją układu cieplnego, sposobu grzania tygla oraz z wysokością warstwy topnika [5].

Ze względu na znaczną ilość różnego typu źródeł naprężeń, wybór stosownych parametrów wzrostu kryształów tlenkowych, jak i konstrukcja układu cieplnego, winny zawierać rozwiązania optymalne, a udział naprężeń cieplnych w całkowitym rozkładzie naprężeń powinien być możliwie znany. Na przykład, niektóre kryształy tlenkowe, topiące się niekongruentnie (SrLaGaO_4) lub wymagające dużego przechłodzenia ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), powinny rosnać w dużym gradiencie temperatury, przez co są narażone na bardzo duże naprężenia cieplne.

Zasadniczo, działania mające na celu redukcję naprężeń cieplnych w kryształach tlenkowych, ogranicza się w praktyce do zaprojektowania układu wzrostu i dalszej jego modyfikacji metodą prób i błędów. Uzyskanie małego gradientu temperatury w układzie cieplnym, zmniejszającym naprężenia cieplne, wiąże się z zastosowaniem dogrzewacza czynnego, ewentualnie biernego. Odpowiedni gradient temperatury w otoczeniu kryształu może być uzyskany w wyniku doprowadzenia dodatkowego strumienia ciepła od dogrzewacza otoczonego odpowiednią liczbą zwojów cewki indukcyjnej, zastosowanie dodatkowej izolacji ścian bocznych i górnej części układu cieplnego [2, 71] oraz pierścienia izolacyjnego między tygłem, a dogrzewaczem [2]. Jednakże ze wzrostem średnicy kryształu tlenkowego (o dużej temperaturze topnienia), występują znaczne trudności z uzyskaniem odpowiedniego radialnego i osiowego gradientu temperatury. Podczas wzrostu kryształów $\text{Nd}^+\text{:YAP}$ o średnicy 30 mm, izolacja układu cieplnego składała się z wielu ceramicznych i kwarcowych rur [85], zaś kryształy LiTaO_3 o średnicy 65 mm uzyskano z zastosowaniem dogrzewacza o odpowiednio dobranym kształcie (stożka i czaszy) [86].

3.4. Ocena zagadnień naprężeń cieplnych

Powstawanie naprężeń cieplnych i dyslokacji w kryształach półprzewodnikowych, zostało opisane w postaci modeli teoretycznych, a wyniki doświadczalne, potwierdziły ich trafność [5, 48-49]. W przypadku materiałów tlenkowych, poza nielicznymi wyjątkami o charakterze przyczynkowym [38, 84], nie ma opracowań wyjaśniających mechanizmy powstawania i zachowania się naprężeń cieplnych w tych materiałach.

Do najważniejszych i dotychczas niewyjaśnionych problemów należy zaliczyć:

- Wpływ własności termofizycznych krystalizowanego materiału i warunków wzrostu na wielkość i zachowanie się naprężeń w otrzymanywanym kryształach;
- Tworzenie się i zmiany naprężeń cieplnych podczas odrywania kryształu od cieczy;
- Udział naprężeń cieplnych w całkowitym rozkładzie naprężeń resztkowych.

Wyjaśnienie przedstawionych zagadnień winno umożliwić z jednej strony ocenę poziomu naprężeń w kryształach o znanych własnościach, a z drugiej - pozwolić na zbudowanie układu i dobór takich parametrów wzrostu, by uzyskane kryształy charakteryzowały się minimalną wartością naprężeń resztkowych.

Dla określonej średnicy kryształu, możliwe będzie obliczenie maksymalnego gradientu temperatury, w którym maksymalny poziom naprężeń byłby mniejszy od krytycznego naprężenia powodującego pęknięcia. Dla znanego gradientu temperatury (np. zmierzonego w układzie wzrostu), będzie można oszacować maksymalną średnicę kryształu i optymalną kombinację parametrów wzrostu.

Poznanie rozkładu naprężeń cieplnych i ich zmiany w czasie podczas odrywania kryształów od cieczy, pozwoli na określenie zarówno maksymalnego poziomu tych naprężeń, jak również czasu ich relaksacji. Umożliwi to z kolei zaprojektowanie optymalnego sposobu odrywania kryształów od cieczy. Teoretyczne i doświadczalne rozwiązanie powyższych zagadnień, umożliwi optymalne zaprojektowanie całego procesu technologicznego, pozwalającego na uzyskanie kryształów tlenkowych bez pęknięć, i o minimalnej wielkości naprężeń cieplnych.

4. MODEL ROZKŁADU TEMPERATURY W KRYSTAŁACH TLENKOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Rozkład temperatury w czasie wzrostu kryształów tlenkowych otrzymanywanym metodą Czochralskiego rozpatrywany jest dla dwóch różnych kształtów: cylindrycznego oraz prostopadłościennego, które wynikają z naturalnego kształtu wzrostu. Model rozkładu temperatury po oderwaniu kryształu od cieczy, rozpatrywany jest dla cylindrycznego kształtu kryształu.

<http://rcin.org.pl>

4.1. Założenia i model rozkładu temperatury w czasie wzrostu kryształów o cylindrycznym kształcie

Kryształ jest wyciągany z cieczy, której temperatura na granicy rozdziału faz (front krystalizacji) jest równa temperaturze topnienia T_m . Ciepło wewnątrz kryształu jest przenoszone przez promieniowanie q_r oraz przez przewodzenie q_p . Wolne powierzchnie kryształu są studzone do temperatury T_a za pośrednictwem konwekcji gazu (zgodnie z prawem Newtona) h_{con} oraz promieniowania h_{rad} . W ogólnych rozważaniach zakłada się, że górna powierzchnia kryształu jest płaska, zaś dolna może przyjąć dowolny kształt, której zewnętrzna powierzchnia ma temperaturę T_m . Kształt kryształu jest cylindryczny, o długości l i średnicy $2a$, zaś szybkość wzrostu wynosi f . Przyjęto także, że właściwości cieplne kryształu nie zmieniają się w funkcji temperatury oraz że rozkład temperatury jest osiowo symetryczny (zależy od dwóch współrzędnych: r i z). W modelu przyjmuje się, że rozkład temperatury w czasie wzrostu kryształu jest ustalony, i nie zależy od czasu. W modelu uwzględniono różną wartość przewodnictwa cieplnego, w kierunku wzrostu wynosi k_z , zaś w kierunku prostopadłym do wzrostu k_r . Ze względu na skomplikowany opis matematyczny, jak również nieliniowość zjawiska, udział przeniesienia ciepła wewnątrz kryształu przez promieniowanie w całkowitej wymianie ciepła jest zaniedbany. Udział promieniowania w całkowitym transporcie ciepła staje się istotny dla kryształów o wysokich temperaturach topnienia (np. YAG, GGG) [13, 75]. Dlatego też, pominięcie wewnętrznego promieniowania kryształów tlenkowych o niskich i średnich temperaturach topnienia (np. $LiNbO_3$, $Li_2B_4O_7$, $SrLaGaO_4$, $SrLaAlO_4$) jest uzasadnione.

Równanie przewodnictwa cieplnego, wyrażone we współrzędnych cylindrycznych (r , z), przedstawia się następująco:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = f \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} \quad (1)$$

gdzie p jest gęstością, a c_p - ciepłem właściwym.

Poniższe warunki brzegowe, odnoszą się do wszystkich powierzchni kryształu:

$$T = T_m \quad (z = 0) \quad (2a)$$

$$k_r \frac{\partial T}{\partial r} + h(T - T_a) = 0 \quad (r = a) \quad (2b)$$

$$k_z \frac{\partial T}{\partial z} + h(T - T_a) = 0 \quad (z = l) \quad (2c)$$

gdzie $h = h_{con} + h_{rad}$ - suma konwekcyjnego i promiennego współczynnika transportu ciepła. Określenie całkowitego współczynnika h , przedstawione jest w następnym podpunkcie.

Rozwiązanie układu równań (1) – (2), zostało znalezione metodą rozdzielania zmiennych:

$$\frac{T(R,Z) - T_a}{T_m - T_a} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(s_n R) \left[C_n(R) e^{\frac{1}{k} \left(\frac{P_r}{2} - \alpha_n \right) Z} + D_n(R) e^{\frac{1}{k} \left(\frac{P_r}{2} + \alpha_n \right) Z} \right] \quad (3)$$

gdzie:

$$C_n(R) = \frac{\left(\frac{P_r}{2} + kB_z + \alpha_n \right)}{\left[\left(\frac{P_r}{2} + kB_z + \alpha_n \right) - \left(\frac{P_r}{2} + kB_z + \alpha_n \right) e^{-2L \frac{\alpha_n}{k}} \right]} \quad (4a)$$

$$D_n(R) = \frac{\left(\frac{P_r}{2} + kB_z - \alpha_n \right)}{\left[\left(\frac{P_r}{2} + kB_z - \alpha_n \right) - \left(\frac{P_r}{2} + kB_z + \alpha_n \right) e^{2L \frac{\alpha_n}{k}} \right]} \quad (4b)$$

$$A_n = \frac{2B_r}{(B_r^2 + s_n^2) J_0(s_n)} \quad (4c)$$

$$\alpha_n = \sqrt{\frac{P_r^2}{4} + ks_n^2} \quad (4d)$$

przy czym, s_n jest n-tym pierwiastkiem równania $s_n J_1(s_n) - B_r J_0(s_n) = 0$, $P_r = \rho c_p f a / k_r$ jest bezwymiarową liczbą Pecleta, $B_z = ha / k_z$, $B_r = ha / k_r$ są bezwymiarowymi liczbami Biota w kierunku osiowym i radialnym, $k = k_z / k_r$, a $(R, Z, L) = (r, z, l) / a$. $J_0(s_n)$, $J_1(s_n)$ są funkcjami Bessel'a pierwszego rodzaju, rzędu zerowego i pierwszego.

4.2. Założenia i model rozkładu temperatury w czasie wzrostu kryształów o prostopadłościennym kształcie

Założenia w tym przypadku są analogiczne do założeń przedstawionych dla kryształu o cylindrycznym kształcie, z tą różnicą, że temperatura w każdym punkcie kryształu jest zależna od trzech współrzędnych (x, y, z), zaś wymiary kryształu wynoszą odpowiednio a, b i c . Dodatkowo, uwzględniona jest anizotropia przewodnictwa cieplnego. Zatem, równanie przewodnictwa cieplnego jest wyrażone we współrzędnych kartezjańskich:

$$k_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = f \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5)$$

z warunkami brzegowymi:

$$k_x \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-a} - h(T - T_a) = k_x \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=a} + h(T - T_a) = 0 \quad (6a)$$

$$k_y \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=-b} - h(T - T_a) = k_y \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=b} + h(T - T_a) = 0 \quad (6b)$$

$$k_z \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=c} - h(T - T_a) = 0 \quad (6c)$$

$$T = T_m \Big|_{z=0} \quad (6d)$$

gdzie k_x, k_y, k_z , są współczynnikami przewodzenia ciepła w kierunku x, y, z , h - współczynnikiem transportu ciepła, T_a - temperaturą otoczenia kryształu, f - szybkością wzrostu, ρ - gęstością, c_p - ciepłem właściwym.

Rozwiązanie równań (5) - (6), z użyciem metody separacji zmiennych, przedstawia się w formie:

$$T(x, y, z) = T_a + (T_m - T_a) \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} G_{mn} \cos(\gamma_m \frac{x}{a}) \cos(\mu_n \frac{y}{b}) \left[E_{mn} e^{\frac{(P_z - \alpha)z}{c}} + F_{mn} e^{\frac{(P_z + \alpha)z}{c}} \right] \quad (7)$$

gdzie:

$$G_{mn} = \frac{4 \sin(\gamma_m) \sin(\mu_n)}{\gamma_m \mu_n \left(1 + \frac{\sin(2\gamma_m)}{2\gamma_m} \right) \left(1 + \frac{\sin(2\mu_n)}{2\mu_n} \right)} \quad (8a)$$

$$E_{mn} = \frac{P_z/2 + \alpha + B_z}{(P_z/2 + \alpha + B_z) - (P_z/2 - \alpha + B_z) e^{-2\alpha}} \quad (8b)$$

$$F_{mn} = \frac{P_z/2 - \alpha + B_z}{(P_z/2 - \alpha + B_z) - (P_z/2 + \alpha + B_z)e^{2\alpha}} \quad (8c)$$

$$\alpha_n = \sqrt{\left(\frac{P_z}{2}\right)^2 + \frac{k_x}{k_z} \left(\gamma_m \frac{c}{a}\right)^2 + \frac{k_y}{k_z} \left(\mu_n \frac{c}{b}\right)^2} \quad (8d)$$

$$P_z = \frac{fc\rho c_p}{k_z}, \quad B_z = \frac{hc}{k_z}.$$

Pierwiastki γ_m, μ_n obliczane są odpowiednio z równań:

$$\gamma_m \operatorname{tg}(\gamma_m) = B_x \frac{a}{c}, \quad \mu_n \operatorname{tg}(\mu_n) = B_y \frac{b}{c}, \quad \text{gdzie: } B_x = \frac{hc}{k_x}, \quad B_y = \frac{hc}{k_y}.$$

Gdy kryształ ma kształt prostopadłościanu, to radialny rozkład temperatury wyznaczony jest przez funkcje harmoniczne, a rozkład osiowy - przez funkcję wykładniczą.

4.3. Założenia i model rozkładu temperatury po oderwaniu kryształu od cieczy

Dla zobrazowania zmian rozkładu temperatury, tuż po oderwaniu kryształu od cieczy, założony jest cylindryczny kształt kryształu, stała temperatura jego otoczenia oraz płaski front krystalizacji. Przewodność cieplna kryształu jest różna w kierunkach r, z i wynosi odpowiednio k_r, k_z . Zmiany temperatury w kryształcie w funkcji czasu, wyrażone są przez następujące równanie przewodnictwa cieplnego:

$$k_r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{k_r}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (9)$$

Warunki brzegowe przyjmują następującą postać:

$$T = T_m \quad (z = 0, t = 0) \quad (10a)$$

$$k_r \frac{\partial T}{\partial r} + h(T - T_a) = 0 \quad (r = a) \quad (10b)$$

$$k_z \frac{\partial T}{\partial z} + h(T - T_m) = 0 \quad (z = 1) \quad (10c)$$

$$k_z \frac{\partial T}{\partial z} - h(T - T_a) = 0 \quad (z = 0, t > 0) \quad (10d)$$

Warunki brzegowe (10a) i (10d) oznaczają, że kryształ jest odrywany od cieczy w nieokreślonym krótkim czasie. W chwili początkowej ($t = 0$), dolna powierzchnia krysz-

tału ma temperaturę topnienia, a następnie ($t > 0$), jest ona studzona do temperatury otoczenia.

Chociaż takie założenia są wyidealizowane, to jednak są słuszne w niektórych przypadkach, kiedy kryształ musi być gwałtownie oderwany od cieczy (np. SrLaAlO_4). Zwykle bowiem, proces odrywania jest rozciągnięty w czasie, co zmniejsza w pewnym stopniu szok cieplny jakiego doznaje kryształ na skutek gwałtownego obniżenia się temperatury w chwili utraty kontaktu z roztopem.

Rozwiązanie równania (9) dla warunków brzegowych (10), przedstawia się następująco:

$$T(R, Z) = T_a + (T_m - T_a) x$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} E_{mn} J_0(\gamma_m R) \left[\frac{\mu_n}{B_z L} \cos\left(\mu_n \frac{Z}{L}\right) + \sin\left(\mu_n \frac{Z}{L}\right) \right] e^{-\left(\gamma_m^2 + \frac{\mu_n^2}{L^2}\right) \frac{t}{\tau}} \quad (11)$$

gdzie:

$$E_{mn} = \frac{2B_r B_z L}{\mu_n (B_r^2 + \gamma_m^2) J_0(\gamma_m)}, \quad (12a)$$

$$B_r = \frac{ah}{k_r}, \quad B_z = \frac{ah}{k_z}, \quad \tau = \frac{a^2 \rho c_p}{k_r}, \quad (R, Z, L) = (r, z, l) / a,$$

zaś pierwiastki γ_m , μ_n obliczamy odpowiednio z równań:

$$\gamma_m J_1(\gamma_m) - B_r J_0(\gamma_m) \quad (12b)$$

$$\tan(\mu_n) = \frac{2B_z L \mu_n}{\mu_n^2 - (B_z L)^2} \quad (12c)$$

4.4. Określenie współczynnika transportu ciepła

We wszystkich teoretycznych modelach rozkładu temperatury, współczynnik transportu h , określający wymianę ciepła między powierzchnią kryształu a otoczeniem, jest sumą współczynnika konwekcyjnego h_{con} oraz radiacyjnego h_{rad} . Konwekcyjny współczynnik transportu ciepła h_{con} , określa ilość ciepła przeniesionego w wyniku ruchu konwekcyjnego gazu w otoczeniu kryształu i zależy od właściwości tego gazu. Radiacyjny współczynnik transportu ciepła h_{rad} określa udział transportu ciepła w wyniku promieniowania i zależy od temperatury oraz od wzajemnej relacji geometrycznej między wewnętrznymi powierzchniami układu cieplnego, wolnej powierzchni cieczy i wolnych powierzchni kryształu.

4.4.1. Konwekcyjny współczynnik transportu ciepła

Konwekcyjny współczynnik transportu ciepła h_{con} jest obliczany z zależności <http://rcin.org.pl>

opublikowanej przez J. C. Brice'a [54]:

$$h_{\text{con}} = 0,548 \times \left[\frac{g \rho_g c_g k_g (T - T_a)}{\eta_g L T_a} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (13)$$

gdzie g jest przyspieszeniem ziemskim, ρ_g , c_g , k_g , η_g i T_a są odpowiednio gęstością, ciepłem właściwym, przewodnością, lepkością i temperaturą gazu, T - temperaturą powierzchni bocznej kryształu, zaś L - długością kryształu.

W celu oszacowania współczynnika h_{con} , konieczna jest znajomość temperatury gazu (tworzącej atmosferę dla wzrostu kryształu), jego właściwości w tej temperaturze oraz przybliżonej, średniej temperatury powierzchni kryształu. Przykładowe właściwości cieplne powietrza, w różnych temperaturach, są przedstawione w Tab.1 [87].

Tabela 1. Właściwości cieplne powietrza w różnych temperaturach.

Table 1. Thermophysical properties of the air.

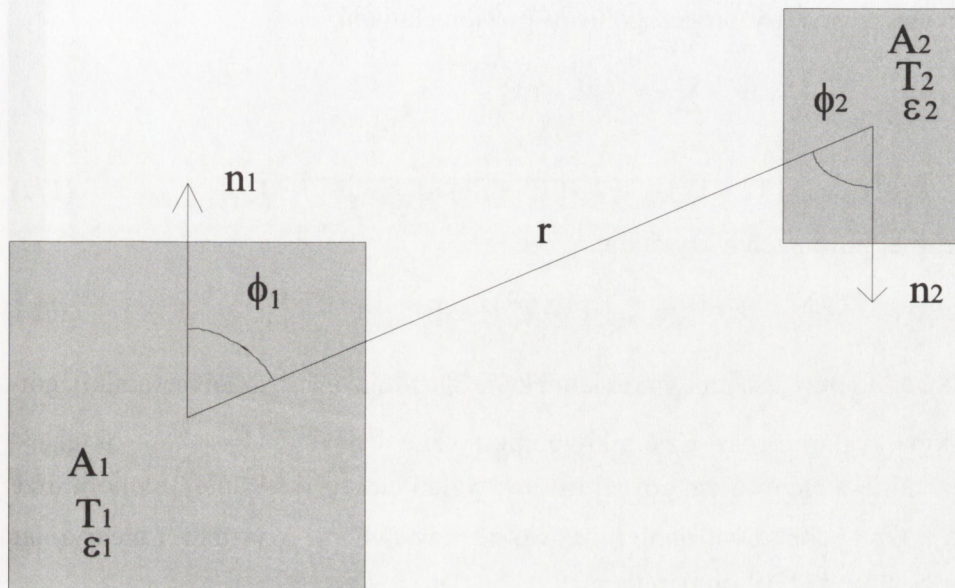
Temperatura [°C]	Gęstość [kg/m ³]	Przewodność [W/(m K)] 10 ²	Ciepło właściwe [W s/(kg K)] 10 ²	Lepkość [m ² /s]
0	1,252	2,373	10,09	0,137
100	0,916	3,070	10,216	0,238
200	0,723	3,698	10,341	0,358
300	0,596	4,291	10,467	0,499
400	0,508	4,850	10,593	0,649
500	0,450	5,396	10,718	0,804
600	0,400	5,815	10,887	0,981
800	0,325	6,687	11,137	1,369
1000	0,268	7,618	11,388	1,484
1200	0,238	8,455	11,639	2,267
1400	0,204	9,304	11,891	2,831
1600	0,182	10,118	12,184	3,384

4.4.2. Radiacyjny współczynnik transportu ciepła

Gęstość strumienia ciepła, wymianianego przez promieniowanie między dwoma powierzchniami, zilustrowanymi na Rys.2, przedstawia się następująco [88]:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \sigma (T_1^4 - T_2^4) \int_{A_1} \int_{A_2} \frac{\cos \phi_1 \cos \phi_2}{\pi r^2} dA_1 dA_2 = \sigma (T_1^4 - T_2^4) A_1 F_{1 \rightarrow 2} \quad (14)$$

gdzie σ jest stałą Stefana-Boltzmana, a współczynnik $F_{1 \rightarrow 2}$ - czynnik geometryczny (tak zwany „view factor”), zależny od wzajemnego usytuowania oddziaływujących na siebie powierzchni, i określający część energii, emitowanej z powierzchni A_1 .



Rys.2. Ilustracja czynnika geometrycznego $F_{1 \rightarrow 2}$.

Fig.2. Schematic illustration of the view factor $F_{1 \rightarrow 2}$.

Linearyzując gęstość strumienia przepływu ciepła $Q_{1 \rightarrow 2}$ (13), uzyskujemy liniową zależność w funkcji temperatury:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = 4\sigma \bar{T}^3 (T_1 - T_2) A_1 F_{1 \rightarrow 2} = A_1 h_{\text{rad}} (T_1 - T_2) \quad (15)$$

gdzie $h_{\text{rad}} = 4\sigma \bar{T}^3 F_{1 \rightarrow 2}$ jest radiacyjnym współczynnikiem transportu ciepła, a

$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ jest średnią temperaturą między dwoma powierzchniami. Zatem, strumień ciepła $q_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} / A_1$, wynosi:

$$q_{1 \rightarrow 2} = h_{\text{rad}} (T_1 - T_2) \quad (16)$$

W układzie Czochralskiego, górna powierzchnia kryształu wymienia ciepło z górną i bocznymi powierzchniami wewnętrznych ścianek układu cieplnego, zaś boczne powierzchnie kryształu - z bocznymi powierzchniami osłon termicznych układu cieplnego, z odsłoniętymi wewnętrznymi powierzchniami ścianki tygla oraz z wolną powierzchnią cieczy (Rys.3).

W celu określenia czynnika geometrycznego $F_{1 \rightarrow 2}$, należy uwzględnić wszystkie, oddziałujące na siebie powierzchnie. Strumień ciepła oddawany na drodze promieniowania przez boczną powierzchnię kryształu jest sumą strumieni ciepła, wymienianego między poszczególnymi powierzchniami:

$$q_{s|r} = -k \frac{\partial T}{\partial r} = \varepsilon_s \sigma \sum \varepsilon_i F_{si} (T^4 - T_i^4) = \varepsilon_s \sigma \left[\varepsilon_d F_{s \rightarrow d} (T^4 - \bar{T}_d^4) + \varepsilon_t F_{s \rightarrow t} (T^4 - \bar{T}_t^4) + \varepsilon_c F_{s \rightarrow c} (T^4 - \bar{T}_c^4) \right], \quad (17a)$$

zaś z górnej powierzchni kryształu:

$$q_{s|z} = -k \frac{\partial T}{\partial z} = \varepsilon_s \sigma \left[\varepsilon_p F_{s \rightarrow p} (T^4 - \bar{T}_p^4) + \varepsilon_d F_{s \rightarrow d} (T^4 - \bar{T}_d^4) \right], \quad (17b)$$

gdzie $\varepsilon_s, \varepsilon_d, \varepsilon_p, \varepsilon_t, \varepsilon_c$ są emisyjnościami: kryształu, dogrzewacza (lub ceramiki), górnej osłony, tygla i cieczy. Czynniki geometryczne $F_{s \rightarrow d}, F_{s \rightarrow p}, F_{s \rightarrow t}, F_{s \rightarrow c}$ określają powierzchnie dogrzewacza, górnej osłony, tygla i cieczy, o średniej temperaturze $\bar{T}_d, \bar{T}_p, \bar{T}_t, \bar{T}_c$, jakie są widziane przez wolne powierzchnie kryształu. Linearyzując równania (17a) i (17b) otrzymujemy:

$$q_{s|r} = \varepsilon_s \sigma (T - \bar{T}_{a1}) \left(\varepsilon_d F_{s \rightarrow d} \bar{T}_d^3 + \varepsilon_t F_{s \rightarrow t} \bar{T}_t^3 + \varepsilon_c F_{s \rightarrow c} \bar{T}_c^3 \right) \quad (18a)$$

$$q_{s|z} = \varepsilon_s \sigma (T - \bar{T}_{a2}) \left(\varepsilon_p F_{s \rightarrow p} \bar{T}_p^3 + \varepsilon_d F_{s \rightarrow d} \bar{T}_d^3 \right) \quad (18b)$$

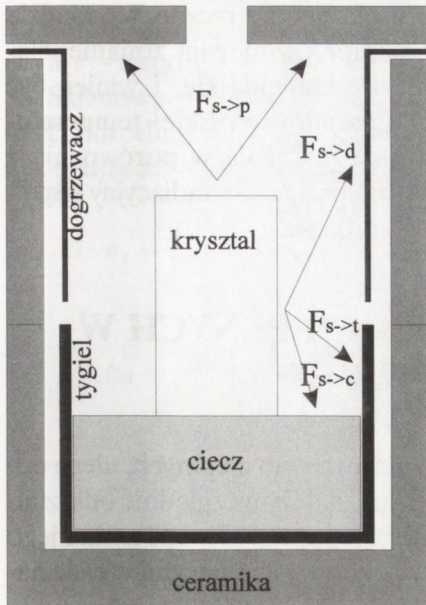
gdzie:

$$\bar{T}_{a1} = \frac{3\bar{T} + \bar{T}_d + \bar{T}_t + \bar{T}_c}{6}, \quad \bar{T}_{a2} = \frac{2\bar{T} + \bar{T}_p + \bar{T}_d}{4}$$

są średnimi temperaturami otoczenia bocznej, i górnej powierzchni kryształu, zaś:

$$\bar{\bar{T}}_d = \frac{\bar{T} + \bar{T}_d}{2}, \bar{\bar{T}}_t = \frac{\bar{T} + \bar{T}_t}{2}, \bar{\bar{T}}_c = \frac{\bar{T} + \bar{T}_c}{2}, \bar{\bar{T}}_p = \frac{\bar{T} + \bar{T}_p}{2},$$

przy czym $\bar{\bar{T}}_d, \bar{\bar{T}}_t, \bar{\bar{T}}_c, \bar{\bar{T}}_p$ są średnimi arytmetycznymi, średniej temperatury powierzchni kryształu \bar{T} oraz odpowiednio: dogrzewacza, tygla, cieczy i górnego ekranu.



Rys. 3. Ilustracja czynnika geometrycznego $F_{s \rightarrow d}$, $F_{s \rightarrow p}$, $F_{s \rightarrow t}$, $F_{s \rightarrow c}$ w układzie cieplnym do metody Czochralskiego.

Fig. 3. Schematic illustration of the view factors $F_{s \rightarrow d}$, $F_{s \rightarrow p}$, $F_{s \rightarrow t}$ and $F_{s \rightarrow c}$ of the Czochralski growth assembly.

Można przyjąć, że dla dużych długości kryształu, wymiana ciepła między górną powierzchnią kryształu, a otoczeniem jest pomijalnie mała, a istotną jest wymiana ciepła między powierzchnią boczną kryształu, a jego otoczeniem, tzn. powierzchnią dogrzewacza, wolną powierzchnią tygla i cieczy. Radiacyjny współczynnik wymiany ciepła między kryształem, a tygłem i dogrzewaczem, uwzględniając [88], przyjmuje więc postać:

$$h_{\text{rad}}^{d,t} = \frac{\sigma T_{d,t}^3}{\frac{1}{\epsilon_s} + \frac{1 - \epsilon_{d,t}}{\epsilon_{d,t}} \left(\frac{a}{R_{d,t}} \right)} \quad (19a)$$

zaś między kryształem, a wolną powierzchnią cieczy, uwzględniając przybliżenie [89]:

$$h_{\text{rad}}^c = \frac{\sigma T_c^3 F_{s \rightarrow c}}{\frac{1}{\epsilon_s} + \frac{1 - \epsilon_c}{\epsilon_c} \left(\frac{A_k}{A_c} \right)} \quad (19b)$$

gdzie $F_{s \rightarrow c} = \phi/180^0$ jest geometrycznym współczynnikiem: boczna powierzchnia kryształu–wolna powierzchnia cieczy, zaś ϕ jest kątem między linią łączącą punkt środkowy powierzchni bocznej kryształu, a powierzchnią cieczy. W równaniach (19a) i (19b) a jest promieniem kryształu, $R_{d,t}$ - promieniem dogrzewacza i tygla, A_k - wolną powierzchnią cieczy, a A_c - powierzchnią kryształu.

W czasie rzeczywistego wzrostu, wszystkie relacje geometryczne w układzie cieplnym oraz temperatury poszczególnych jego elementów ulegają zmianie, dlatego też, radiacyjny współczynnik wymiany ciepła h_{rad} zmienia się, i winien być obliczany w zależności od długości kryształu. Dla kryształów o niskiej temperaturze topnienia, wymiana ciepła przez promieniowanie jest mała w porównaniu z wymianą ciepła przez konwekcję gazu, dlatego można przyjąć, że radiacyjny współczynnik wymiany ciepła "w" jest stały w czasie całego procesu.

5. MODEL ROZKŁADU NAPRĘŻEŃ CIEPLNYCH W MONOKRYSTAŁACH TLENKOWYCH

Ciało stałe, podlegające działaniu obciążeń mechanicznych lub cieplnych, ulega odkształceniu. W przypadku działania obciążeń cieplnych, należy uwzględnić odkształcenia spowodowane rozszerzalnością cieplną materiału, pod wpływem zmian jego temperatury. Odkształcenia cieplne pozostają w związku z występującymi w ciele naprężeniami.

Stan naprężenia S_w we współrzędnych walcowych określony jest przez trzy składowe normalne $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$ oraz przez jedną składową styczną τ_{rz} [90]:

$$S_w = \begin{bmatrix} \sigma_r & 0 & \tau_{rz} \\ 0 & \sigma_\theta & 0 \\ \tau_{rz} & 0 & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (20)$$

Dla małych odkształceń kryształ podlega prawu Hooke'a, a związki między składowymi odkształcenia, a składowymi naprężenia i rozszerzalnością cieplną, przedstawiają się następująco [90]:

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E} [\sigma_r - \nu(\sigma_\theta + \sigma_z)] + \alpha(T - T_a) \quad (21a)$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{1}{E} [\sigma_\theta - \nu(\sigma_z + \sigma_r)] + \alpha(T - T_a) \quad (21b)$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_r + \sigma_\theta)] + \alpha(T - T_a) \quad (21c)$$

$$\gamma_{rz} = \frac{\tau_{rz}}{G} \quad (21d)$$

gdzie $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ jest modułem sprężystości poprzecznej, E - modułem sprężysto-

ści podłużnej (moduł Younga), α - liniowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej a ν - współczynnikiem Poisson'a.

Składowe naprężeń cieplnych w walcowym kryształ, indukowane w wyniku niejednorodnego, osiowo symetrycznego rozkładu temperatury, przedstawiają się następująco:

$$\sigma_r = \frac{\alpha E}{1 - \nu} \left(\frac{1}{a^2} \int_0^a T(r, z, t) r dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r T(r, z, t) r dr \right) \quad (22a)$$

$$\sigma_\theta = \frac{\alpha E}{1 - \nu} \left(\frac{1}{a^2} \int_0^a T(r, z, t) r dr + \frac{1}{r^2} \int_0^r T(r, z, t) r dr - T(r, z, t) \right) \quad (22b)$$

$$\sigma_z = \frac{\alpha E}{1 - \nu} \left(\frac{2}{a^2} \int_0^a T(r, z, t) r dr - T(r, z, t) \right) \quad (22c)$$

$$\tau_{rz} = \int \left(\frac{\sigma_\theta - \sigma_r}{r} - \frac{\partial \sigma_r}{\partial r} \right) dz, \quad \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\tau_{rz}}{r} = 0$$

z następującymi warunkami brzegowymi:

$$\sigma_r = \tau_{rz} = 0 \quad (R = 1) \quad (23a)$$

$$\sigma_z = \tau_{rz} = 0 \quad (Z = 1) \quad (23b)$$

Rozwiązanie układu równań (22-23) w trakcie wzrostu kryształu, uzyskane metodą rozdzielania zmiennych przedstawia się następująco:

$$\sigma_r = \frac{\alpha E (T_m - T_a)}{1 - \nu} \sum_{m=1}^{\infty} A_m \left[\frac{J_1(\gamma_m)}{\gamma_m} - \frac{J_1(\gamma_m r/a)}{\gamma_m r/a} \right] \Phi_m(z) \quad (24a)$$

$$\sigma_\theta = \frac{\alpha E (T_m - T_a)}{1 - \nu} \sum_{m=1}^{\infty} A_m \left[\frac{J_1(\gamma_m)}{\gamma_m} + \frac{J_1(\gamma_m r/a)}{\gamma_m r/a} - J_0(\gamma_m r/a) \right] \Phi_m(z) \quad (24b)$$

$$\sigma_z = \frac{\alpha E (T_m - T_a)}{1 - \nu} \sum_{m=1}^{\infty} A_m \left[\frac{2J_1(\gamma_m)}{\gamma_m} - J_0(\gamma_m r/a) \right] \Phi_m(z) \quad (24c)$$

gdzie:

$$A_m = \frac{2B}{(B^2 + \gamma_m^2) J_0(\gamma_m)} \quad (25a)$$

$$\Phi_m(z) = C_m e^{\left(\frac{P}{2} - \alpha_m\right)z} + D_m e^{\left(\frac{P}{2} + \alpha_m\right)z} \quad (25b)$$

$$C_m = \frac{\left(\frac{P}{2} + B + \alpha_m\right)}{\left[\left(\frac{P}{2} + B + \alpha_m\right) - \left(\frac{P}{2} + B + \alpha_m\right)e^{-2L\alpha_m}\right]} \quad (25c)$$

$$D_m = \frac{\left(\frac{P}{2} + B - \alpha_m\right)}{\left[\left(\frac{P}{2} + B - \alpha_m\right) - \left(\frac{P}{2} + B + \alpha_m\right)e^{2L\alpha_m}\right]}, \quad \alpha_m = \sqrt{\frac{P^2}{4} + \gamma_m^2} \quad (25d)$$

przy czym, γ_m jest m-tym pierwiastkiem równania $\gamma_m J_1(\gamma_m) - BJ_0(\gamma_m) = 0$.

Po oderwaniu kryształu od cieczy, składowe pola naprężeń przedstawiają się następująco:

$$\sigma_r^t = \frac{\alpha E(T_m - T_a)}{1 - \nu} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{mn} \left[\frac{J_1(\gamma_m)}{\gamma_m} - \frac{J_1(\gamma_m r/a)}{\gamma_m r/a} \right] D_{mn}(z, t) \quad (26a)$$

$$\sigma_{\theta}^t = \frac{\alpha E(T_m - T_a)}{1 - \nu} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{mn} \left[\frac{J_1(\gamma_m)}{\gamma_m} + \frac{J_1(\gamma_m r/a)}{\gamma_m r/a} - J_0(\gamma_m r/a) \right] D_{mn}(z, t) \quad (26b)$$

$$\sigma_z^t = \frac{\alpha E(T_m - T_a)}{1 - \nu} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{mn} \left[\frac{2J_1(\gamma_m)}{\gamma_m} - J_0(\gamma_m r/a) \right] D_{mn}(z, t) \quad (26c)$$

gdzie:

$$A_{mn} = \frac{2lB^2}{a\mu_n(B^2 + \gamma_m^2)J_0(\gamma_m)} \quad (27a)$$

$$D_{mn}(z, t) = \left[\frac{a\mu_n}{lB} \text{Cos}\left(\frac{z}{l}\mu_n\right) + \text{Sin}\left(\frac{z}{l}\mu_n\right) \right] \exp\left[-\left(\gamma_m^2 + \frac{a^2\mu_n^2}{l^2}\right)\frac{t}{\tau}\right] \quad (27b)$$

γ_m, μ_n są m-tym and n-tym pierwiastkiem odpowiednio równania $\gamma_m J_1(\gamma_m) = BJ_0(\gamma_m)$ i $\text{Tan}(\mu_n) = 2alB\mu_n / \left[(a\mu_n)^2 - (lB)^2 \right]$. $B = ah/k$ jest liczbą

Biota, $\tau = \rho c_p a^2 / k$ jest stałą czasową, a $J_0(\gamma_m)$ i $J_1(\gamma_m)$ są funkcją Bessela pierwszego rodzaju, odpowiednio rzędu zerowego i pierwszego.

6. WYNIKI OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH

6.1. Rozkład temperatury

W wielu przypadkach znajomość dokładnego rozkładu naprężeń cieplnych nie jest konieczna, a wystarczające jest określenie maksymalnych naprężeń, które mogą powodować pęknięcie kryształu. Maksymalne naprężenia cieplne powstają na powierzchni bocznej kryształu, a ich wielkość, jest w przybliżeniu proporcjonalna do różnicy temperatur między środkiem kryształu, a jego pobocznica. Jak już wspomniano wcześniej, większość materiałów tlenkowych posiada bardzo wąską strefę plastycznej deformacji, a nadmiarowe naprężenia cieplne generują głównie pęknięcia. W takich przypadkach, jeżeli znana jest wartość naprężenia pęknięć, charakterystyczna dla danego kryształu, istnieje możliwość określenia głównego parametru procesu wzrostu, to jest maksymalnego osiowego gradientu temperatury, przy którym dla ustalonej średnicy kryształu, uzyska się kryształy bez pęknięć, powodowanych naprężeniami cieplnymi. Pewne kryształy, jak na przykład SrLaGaO_4 (SLG), czy $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), wymagają dużego, osiowego gradientu temperatury nad powierzchnią cieczy. W takich przypadkach można zatem określić maksymalną średnicę kryształu dla danego gradientu temperatury.

Rozkład naprężeń na pobocznicy kryształu, pozwala określić nie tylko przybliżoną wartość maksimum naprężeń cieplnych, ale również miejsce, w jakim ono występuje.

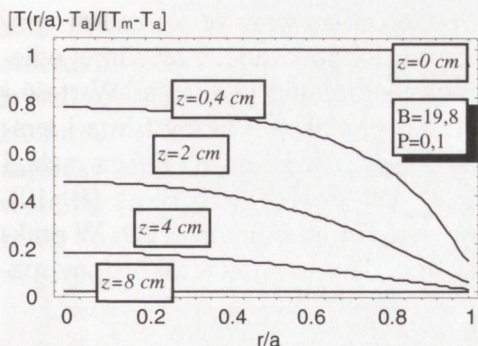
6.1.1. Rozkład temperatury w kryształach cylindrycznych

Dane termofizyczne i materiałowe oraz parametry wzrostu kryształu LiNbO_3 (LNO) o strukturze trygonalnej użyte do obliczeń, przedstawione są w Tabeli 2. Na Rys.4 i 5, przedstawiony jest radialny i osiowy rozkład temperatury dla kryształu LiNbO_3 o średnicy 80 mm. W pobliżu frontu krystalizacji, izotermy są bardzo zakrzywione. Wartość naprężeń cieplnych jest proporcjonalna do krzywizny pola termicznego, dlatego też w kryształach w pobliżu frontu występują naprężenia cieplne o dużej wartości, mogące być przyczyną generacji dyslokacji lub zbliźniaczeń podczas wzrostu lub też pęknięć po oderwaniu kryształu od cieczy. Duży, pionowy gradient temperatury w osi kryształu, w stosunku do gradientu na jego pobocznicy w pobliżu frontu krystalizacji spowodowany jest tym, że ciepło z powierzchni bocznej jest szybciej tracone do otoczenia niż transportowane z wnętrza kryształu do powierzchni bocznej, tworząc duży radialny gradient temperatury.

Tabela 2. Właściwości termofizyczne i parametry wzrostu kryształów LiNbO_3 .**Table 2.** Thermophysical and mechanical properties of the LiNbO_3 crystal and operating parameters.

Właściwość/parametr (jednostka)	Symbol	Wartość
Gęstość (g cm^{-3})	ρ	4,64
Ciepło właściwe ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	c_p	0,6
Temperatura topnienia (K)	T_m	1523
Przewodność cieplna ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	k	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Emisyjność kryształu	ε	0,1
Temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej (K^{-1})	α_c α_a	$2 \cdot 10^{-6}$ $16 \cdot 10^{-6}$
Naprężenie pęknięć	ε_b	$2 \cdot 10^{-4}$
Konwekcyjny współczynnik wymiany ciepła ($\text{W cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)	h_{con}	$4,7 \cdot 10^{-2}$
Radiacyjny współczynnik wymiany ciepła ($\text{W cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)	h_{rad}	$0,75 \cdot 10^{-2}$
Całkowity współczynnik wymiany ciepła ($\text{W cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)	h	$5,45 \cdot 10^{-2}$
Długość kryształu (cm)	l	12
Promień kryształu (cm)	a	4
Szybkość wzrostu (cm h^{-1})	f	0,36
Liczba Biota	$B = ah/k$	19,8
Liczba Pecleta	$P = af\rho c_p/k$	0,1

Rozkład różnicy temperatur między osią, a powierzchnią boczną kryształu (Rys.6), związany jest z rozkładem maksymalnych naprężeń cieplnych [43], które są proporcjonalne do zakrzywienia tego rozkładu. Uwzględniając zatem fakt, że naprężenia cieplne powstają w wyniku zmian głównie radialnego gradientu temperatury [5], można oszacować ich rozkład na bazie *rozkładu radialnej różnicy temperatur* (RTD), zdefiniowanej w następujący sposób: $RTD = T(r=0, z) - T(r=a, z)$. Rozkład RTD wzdłuż osi kryształu, będzie więc określał przybliżoną wielkość krzywizny rozkładu temperatury, proporcjonalnej do wielkości naprężeń. Na przykład, jeżeli gradient temperatury jest stały zarówno w osi kryształu, jak i na powierzchni bocznej (ale o innej wartości, np. 10 K/cm i 6 K/cm), wówczas wykres RTD stanowi linię prostą, o zerowej krzywiznie i naprężenia nie są generowane.

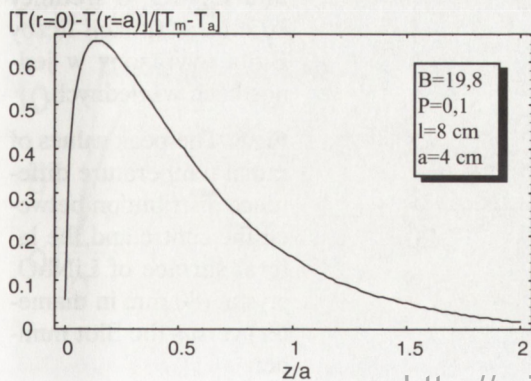


Rys.4. Radialny rozkład temperatury wyrażony w jednostkach względnych, w różnych przekrojach poprzecznych kryształu LiNbO₃ o średnicy 80 mm, z=0 cm oznacza front krystalizacji, z=8 cm zimny koniec kryształu.

Fig.4. Radial temperature distribution of LiNbO₃ crystal (80 mm in diameter). z=0 denotes the interface and z=8 denotes the cold end of LiNbO₃ crystal.

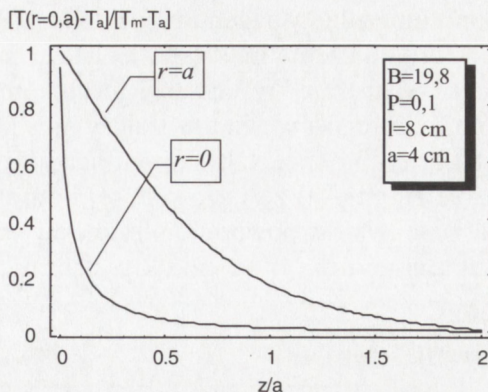
Dla dużych liczb Biota, charakterystycznych dla większości kryształów tlenkowych, maksymalne naprężenia cieplne lokalizują się tuż przy froncie krystalizacji. Uwzględniając wąski zakres temperatur plastycznej deformacji niektórych kryształów tlenkowych można stwierdzić, że dyslokacje mogą być generowane w tej strefie, jeżeli naprężenia cieplne przekroczą pewną, charakterystyczną dla każdego materiału wartość.

Rozkład RTD silnie zależy od temperatury otoczenia kryształu (Rys.7). Początkowo krzywa RTD rośnie bardzo szybko do maksimum, a następnie maleje



Rys.6. Rozkład różnicy temperatur między środkiem, a poboczną kryształu LiNbO₃ o średnicy 80 mm, wyrażony w jednostkach względnych.

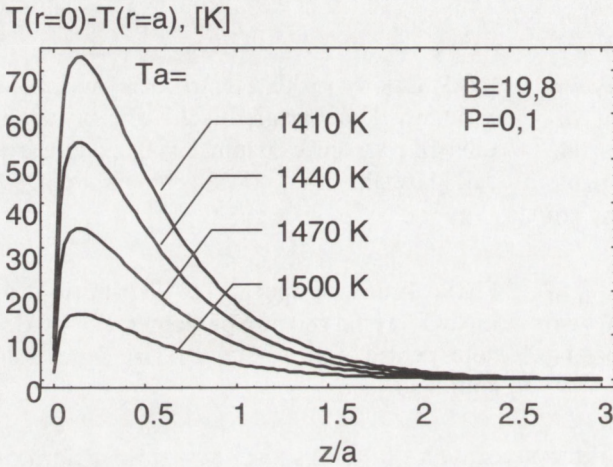
Fig.6. Radial temperature difference distribution between the centre and the lateral surface of LiNbO₃ crystal (80 mm in diameter).



Rys.5. Osiowy rozkład temperatury wyrażony w jednostkach względnych, dla kryształu LiNbO₃ o średnicy 80 mm, r = 0 oznacza środek kryształu, r=a powierzchnię boczną.

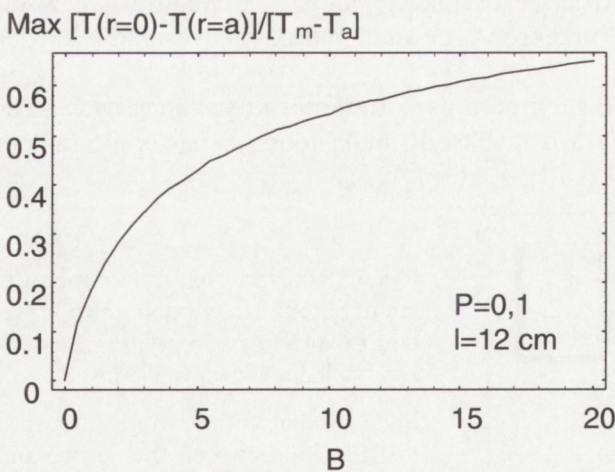
Fig.5. Axial temperature distribution in LiNbO₃ crystal (80 mm in diameter), r=0 denotes centre of the crystal and r=a denotes its lateral surface.

monotonicznie. Maksimum rozkładu RTD zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury otoczenia kryształu, jednakże maksimum to, pozostaje w tej samej odległości od frontu krystalizacji, jeżeli temperatura otoczenia jest stała. Wartość i położenie tego maksimum, zależy głównie od bezwymiarowej liczby Biota i temperatury otoczenia. Dla małych liczb Biota, wartość maksimum RTD jest mała, i rośnie stopniowo ze wzrostem tej liczby (Rys.8). Dla dużych liczb Biota ($B > 10$), dalszy jej wzrost powoduje nieznaczny wzrost wartości maksimum RTD. W praktyce temperatura otoczenia kryształu nie jest stała, lecz przyjmuje określony roz-



Rys.7. Rozkład różnicy temperatur między środkiem, a poboczną kryształu LiNbO_3 o średnicy 80 mm, dla różnych wartości temperatury otoczenia.

Fig.7. Radial temperature difference distribution between the centre and the lateral surface of LiNbO_3 crystal (80 mm in diameter) for different values of the ambient temperature.



Rys.8. Rozkład różnicy temperatur między środkiem, a poboczną kryształu LiNbO_3 o średnicy 80 mm, w funkcji liczby Biota, wyrażony w jednostkach względnych.

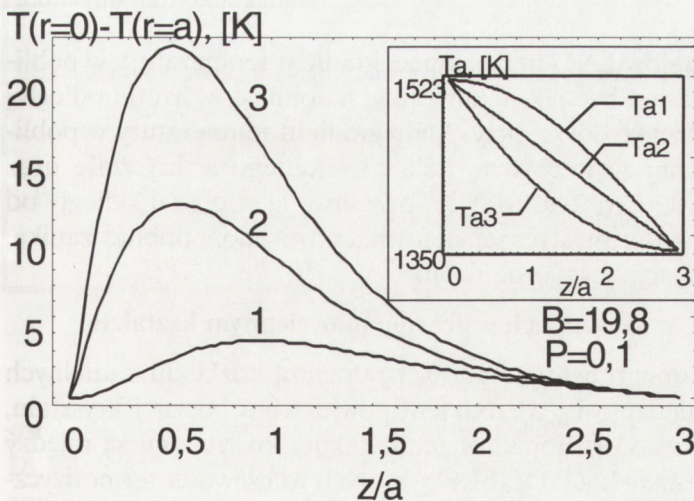
Fig.8. The peak values of radial temperature difference distribution between the centre and the lateral surface of LiNbO_3 crystal (80 mm in diameter) versus the Biot number.

kład. Przedstawiony na Rys.9 rozkład RTD dla różnych rozkładów temperatury otoczenia wskazuje, że im mniejszy jest gradient temperatury w pobliżu frontu krystalizacji, tym mniejsze jest maksimum rozkładu RTD, które przesuwa się w kierunku do górnego końca kryształu. Oddalenie od frontu krystalizacji strefy największych naprężeń cieplnych minimalizuje lub zapobiega generacji dyslokacji w strefie plastycznej deformacji, przyległej do frontu. Jest to praktyczna wskazówka do konstrukcji układu cieplnego, umożliwiającego uzyskanie określonego osiowego gradientu temperatury w otoczeniu kryształu.

Uwzględniając wartość naprężenia pęknięć dla kryształów LNO, wynoszącego $\epsilon_b = 2 \times 10^{-4}$ (liczone w stosunku do modułu Younga), na podstawie rozkładu RTD można oszacować maksymalną różnicę temperatur $\delta T = T(r=0) - T(r=a)$, która w powiązaniu z warunkami wzrostu, pozwoli na uzyskanie kryształów bez pęknięć z zależności [6]:

$$\epsilon_b < \frac{\delta T \alpha}{\sqrt{2}} \quad (28)$$

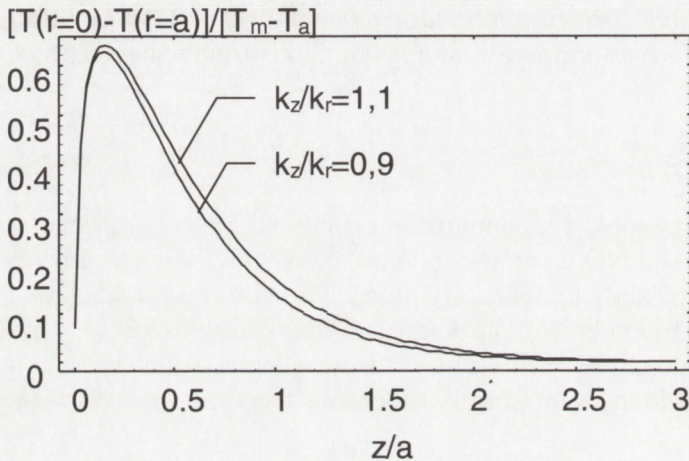
gdzie α jest temperaturowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Z zależności (28) wynika, że dla kryształów LNO o średnicy 80 mm, $\delta T \cong 20$ K. Tak więc przedstawione na Rys.9 osiowe rozkłady temperatury otoczenia kryształu pozwalają na otrzymanie kryształów LNO bez pęknięć, o ile wyciągane są w kierunku osi „c”, gdzie w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi, zachowana jest izotropia przewodnictwa cieplnego. Optymalne osiowe rozkłady temperatury otoczenia kryształu przedstawiają krzywe Ta1 i Ta2 (Rys.9).



Rys.9. Rozkład różnicy temperatur między środkiem, a poboczną kryształu LiNbO_3 o średnicy 80 mm dla różnych rozkładów temperatury otoczenia. W prawym górnym rogu przedstawione są trzy różne rozkłady temperatury otoczenia kryształu.

Fig.9. Radial temperature difference distribution between the centre and the lateral surface of LiNbO_3 crystal (80 mm in diameter) for different ambient temperature profiles which are shown in upper right corner.

Wszystkie kryształy tlenkowe wykazują anizotropię przewodnictwa cieplnego, zależnego od struktury krystalograficznej, dlatego konieczne jest jej uwzględnienie w rozkładzie temperatury, zwłaszcza dla dużej anizotropii w kierunku osiowym i radialnym. Dla dużych liczb Biota, anizotropia przewodnictwa cieplnego wynosząca 10% nie wnosi istotnego udziału w rozkładzie temperatury. Jest to zilustrowane na przykładzie kryształu LNO (Rys.10), wyciąganego w dwóch różnych kierunkach, w których wartość przewodnictwa cieplnego w kierunku osiowym jest mniejsza lub większa o 10% od wartości przewodnictwa cieplnego w kierunku radialnym.



Rys.10. Rozkład różnicy temperatur między środkiem, a poboczną kryształu LiNbO_3 o średnicy 80 mm dla dwóch różnych kombinacji wartości przewodnictwa cieplnego, wyrażony w jednostkach względnych.

Fig.10. Radial temperature difference distribution between the centre and the lateral surface of LiNbO_3 crystal (80 mm in diameter) for different values of thermal conductivities in radial and axial direction.

W celu uzyskania kryształów LNO bez pęknięć, gradient temperatury w pobliżu frontu krystalizacji powinien być jak najmniejszy, natomiast w strefie odległej od frontu krystalizacji, może być dosyć duży. Mały gradient temperatury w pobliżu frontu krystalizacji zmniejsza krzywiznę pola termicznego w kryształach oraz zmniejsza maksymalną wartość rozkładu RTD i przesuwają ją w obszar odległy od frontu krystalizacji, gdzie strefa plastycznej deformacji prawdopodobnie zanika, dzięki czemu gęstość dyslokacji zostaje obniżona.

6.1.2. Rozkład temperatury w kryształach o prostopadłościennym kształcie

Przedstawione wyniki obliczeń numerycznych, dotyczą rozkładu radialnych różnic temperatur RTD między osią, a środkiem powierzchni bocznej kryształu, którego kształt zbliżony jest do prostopadłościanu. Takimi kryształami są między innymi SrLaAlO_4 (SLA) oraz SrLaGaO_4 (SLG), których właściwości termofizyczne i parametry wzrostu, przedstawione są w Tabeli 3. Dla uproszczenia obliczeń,

<http://rcin.org.pl>

założony został płaski front krystalizacji, chociaż w praktyce wysokość wypukłej części kryształu wynosi od 30% do 50% średniego promienia kryształu. Błąd obliczeń związany z pominięciem wypukłego frontu krystalizacji oszacowany został od 10% do 20%. Niewielka wypukłość frontu krystalizacji powoduje zmniejszenie krzywizny pola termicznego w części walcowej oraz wzrost krzywizny w wypukłej części kryształu.

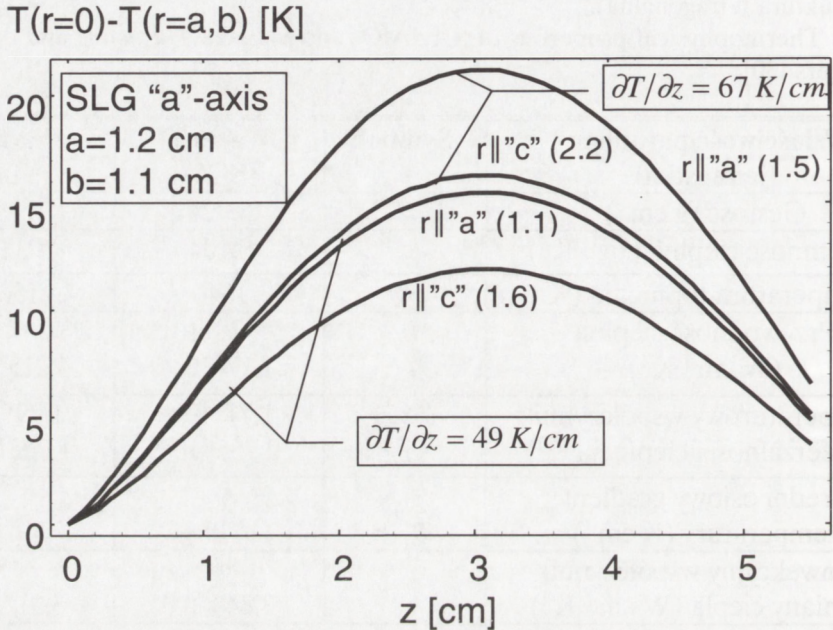
Tabela 3. Właściwości termofizyczne i parametry wzrostu kryształów SrLaAlO₄ i SrLaGaO₄ [30] (struktura tetragonalna).

Table 3. Thermophysical properties of SrLaAlO₄ and SrLaGaO₄ crystals and operating parameters [30].

Właściwość/parametr (jednostka)	Symbol	Wartość (SLA)	Wartość (SLG)
Gęstość (g cm ⁻³)	ρ	5,924	6,389
Pojemność cieplna (J g ⁻¹ K ⁻¹)	c_p	0,104	0,097
Temperatura topnienia (°C)	T_m	1640	1520
Przewodność cieplna (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	k_a k_c	7,078*10 ⁻² 1,17*10 ⁻²	3,297*10 ⁻² 4,215*10 ⁻²
Temperaturowy współczynnik rozszerzalności cieplnej (K ⁻¹)	α_c α_a	1,71*10 ⁻⁵ 0,755*10 ⁻⁵	1,89*10 ⁻⁵ 1,005*10 ⁻⁵
Średni osiowy gradient temperatury (K cm ⁻¹)	$\partial T/\partial z$	49	49, 67
Konwekcyjny współczynnik wymiany ciepła (W cm ⁻² K ⁻¹)	h_{con}	3,84*10 ⁻²	3,91*10 ⁻²
Radiacyjny współczynnik wymiany ciepła (W cm ⁻² K ⁻¹)	h_{rad}	1,24*10 ⁻²	1,01*10 ⁻²
Całkowity współczynnik wymiany ciepła (W cm ⁻² K ⁻¹)	h	5,08*10 ⁻²	4,92*10 ⁻²
Długość kryształu (cm)	l	5,5	5,5
Promień kryształu (cm), oś „a” oś „c”	$a \times b$	1,2x0,8 1x1	1,2x1,1 1x1
Szybkość wzrostu (mm h ⁻¹)	f	1	1

Na Rys.11, przedstawiony jest rozkład RTD dla rzeczywistych warunków wzrostu kryształów SLG w kierunku osi „a”. Wzrost osiowego gradientu temperatury o 18 K powoduje wzrost maksymalnej wartości RTD o około 25%. Ze względu na anizotropię przewodnictwa cieplnego, przeciwległe ściany prostopadłością są

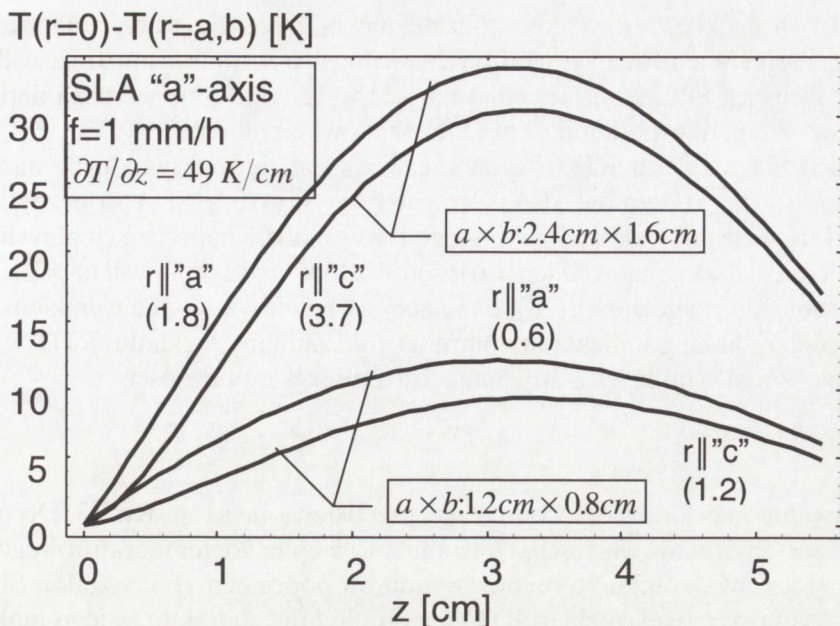
naprężone w różnym stopniu, większe naprężenia zlokalizowane są na ścianie mniej odległej od osi kryształu, co jest związane głównie z dużą anizotropią temperaturowego współczynnika rozszerzalności liniowej. Dla kryształów SLG, ze względu na niekongruentny skład korzystny jest duży osiowy gradient temperatury, jednak kiedy wynosi on ~ 70 K/cm, wówczas naprężenia cieplne przyjmują dużą wartość, zbliżoną do naprężenia pęknięć, która dla kryształów tlenkowych wynosi około $2 \cdot 10^{-4}$ (w stosunku do modułu Younga).



Rys.11. Wpływ osiowego gradientu temperatury na rozkład RTD w kryształach SLG. Szybkość wzrostu $f = 1$ mm/h. W nawiasach przedstawione jest maksymalne naprężenie $\times 10^{-4}$. $r \parallel 'a'$ oznacza $T(r=0)-T(r=a)$, a $r \parallel 'c'$ oznacza $T(r=0)-T(r=b)$.

Fig.11. The influence of the axial temperature gradient on the radial temperature difference RTD in SLG crystals. Growth rate $f=1$ mm/h. In parantheses a maximum strain $\times 10^{-4}$ is given, $r \parallel 'a'$ denotes $T(r=0)-T(r=a)$ and $r \parallel 'c'$ denotes $T(r=0)-T(r=b)$.

Wzrost wymiarów kryształu SLA wyciąganych w kierunku „a”, w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wzrostu powoduje trzykrotny wzrost maksymalnej wartości rozkładu RTD oraz trzykrotny wzrost maksymalnych naprężeń cieplnych (Rys.12). Osiowy gradient temperatury rzędu 50 K/cm jest zbyt duży dla średnicy kryształu bliskiej 2”, i może być przyczyną pęknięć kryształów, zwłaszcza w trakcie odrywania od cieczy, kiedy kryształ doznaje szoku cieplnego. Uzyskanie większej średnicy kryształu SLA, związane jest zatem ze znaczną redukcją osiowego gradientu temperatury.



Rys.12. Wpływ wymiarów poprzecznych kryształu SLA na rozkład RTD. W nawiasach przedstawione jest maksymalne naprężenie $\times 10^{-4}$. $r \parallel "a"$ oznacza $T(r=0)-T(r=a)$, a $r \parallel "c"$ oznacza $T(r=0)-T(r=b)$.

Fig.12. The influence of the cross-section area on the radial temperature difference (RTD) in SLA crystals. Growth rate $f=1\text{mm/h}$. In parantheses a maximum strain $\times 10^{-4}$ is given. $r \parallel "a"$ denotes $T(r=0)-T(r=a)$ and $r \parallel "c"$ denotes $T(r=0)-T(r=b)$.

Rozkład RTD w kryształach SLA i SLG o zbliżonych wymiarach i otrzymanych w takich samych warunkach wzrostu jest podobny, jednak maksymalna wartość naprężeń cieplnych jest większa dla kryształów SLG. Maksima rozkładu RTD w obydwu przypadkach są zlokalizowane w górnej części kryształów, co wynika ze stosunkowo małej wartości liczby Biota (mała średnica). Uwzględniając jednak wypukłość frontu krystalizacji, maksimum rozkładu przesunie się w kierunku frontu krystalizacji tym bliżej, im większą wysokość będzie miała wypukła do cieczy część kryształu. Powyższe obliczenia dotyczą rozkładu RTD w osi poszczególnych ścian bocznych kryształów, jednakże ze względu na różną odległość poszczególnych punktów ścian od osi kryształu powoduje, że absolutne maksimum naprężeń cieplnych zlokalizowane jest w pobliżu krawędzi kryształu.

6.1.3. Rozkład temperatury w czasie odrywania kryształów od cieczy

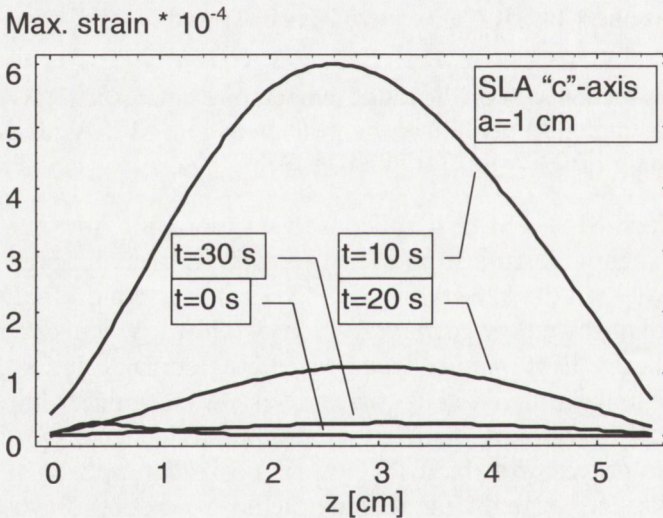
Obliczenia zmian rozkładu temperatury w trakcie odrywania kryształu od cieczy, wykonane są przy założeniu płaskiego frontu krystalizacji oraz cylindrycznego kształtu. W modelu założono raptowne oderwanie kryształu od cieczy, w czasie nieskończenie krótkim. To przybliżenie jest poprawne w wielu przypadkach pod-

czas odrywania kryształów, gdyż niezależnie od sposobu odrywania, zawsze w pewnym momencie czasu kryształ na znacznej swej powierzchni traci całkowicie kontakt z cieczą. Obliczenia te, mają na celu wykazanie o ile wzrosną naprężenia cieplne w przypadku poddania kryształu szokowi cieplnemu.

Obliczenia rozkładu RTD (wyrażone w rozkładzie maksymalnych naprężeń), wykonane są dla kryształów SLA. Otrzymywane kryształy SLA są bezdyslokacyjne, lecz łatwo ulegają pęknięciom, dlatego też w analizie naprężeń cieplnych istotna jest znajomość maksymalnych ich wartości. Rozkład maksymalnych naprężeń cieplnych szacuje się z zależności (28), bazującej na fakcie, że są one wynikiem niejednorodności radialnego rozkładu temperatury. Zmiany rozkładu RTD w czasie, wyrażone w maksymalnych naprężeniach cieplnych z zależności:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{RTD\alpha}{\sqrt{2}} \quad (29)$$

po oderwaniu kryształów SLA od cieczy, przedstawione są na Rys.13. Do obliczeń przyjęte zostały średnie wartości przewodnictwa cieplnego, temperaturowego współczynnika rozszerzalności liniowej oraz wymiarów poprzecznych kryształów SLA. Dla kształtu cylindrycznego, rozkład RTD przyjmuje inny charakter, a jego maksimum



Rys.13. Zmiany w czasie maksymalnych naprężeń cieplnych w kryształach SLA (wyciąganego wzdłuż osi "c") po gwałtownym oderwaniu od cieczy. Rozkład naprężeń oznacza $t = 0$ tuż przed oderwaniem kryształu od cieczy, a $t > 0$ po jego oderwaniu od cieczy (według zależności 29) $\partial T/\partial z = 49\text{K/cm}$.

Fig.13. Time-dependent changes of maximum of thermal strain after raising SLA crystal (pulled along „c”-axis) from the melt. $t=0$ denotes maximum of strain just before crystal extraction from the melt.

zlokalizowane jest w pobliżu frontu krystalizacji. Kilka sekund po separacji kryształu od cieczy następuje szok cieplny, wywołany gwałtownym przeniesieniem kryształu do strefy o temperaturze niższej o $\sim 50\text{K}$. Operacji tej towarzyszy wzrost naprężeń cieplnych średnio o rząd wielkości, których maksimum maleje bardzo szyb-

ko w czasie, i po ~ 30 sekundach osiągają one wartość zbliżoną do wartości przed oderwaniem kryształu od cieczy. Wraz ze zmianami temperatury po oderwaniu kryształu od cieczy, maksimum naprężeń przesuwają się w kierunku środka długości kryształu. Po ustaleniu się temperatury w kryształach SLA naprężenia cieplne również przyjmują stan ustalony. Kryształy SLA mają płaszczyznę łupliwości prostopadłą do osi „c”, co znacznie zmniejsza krytyczną wartość naprężenia w tym kierunku. Biorąc pod uwagę fakt, że największe naprężenia cieplne wywołane są krzywizną radialnego rozkładu temperatury (co jest porównywalne z rozkładem RTD), kryształy SLA wyciągane w kierunku osi „c” będą bardziej podatne na pęknięcia, niż kryształy wyciągane w kierunku osi „a”. Jest to całkowicie zgodne z danymi doświadczalnymi przeprowadzonymi w ITME, według których kryształy SLA wyciągane w kierunku osi „c” częściej ulegały pęknięciom niż kryształy wyciągane w kierunku osi „a” w identycznych warunkach wzrostu i przy identycznych parametrach wzrostu.

Znajomość rozkładu naprężeń cieplnych w kryształach SLA w czasie wzrostu, jak również po oderwaniu od cieczy, pozwala na dostosowanie optymalnych warunków i parametrów wzrostu w zależności od średnicy kryształu, jak również od orientacji. Obliczenia numeryczne pozwalają także na oszacowanie skali naprężeń cieplnych i czasu ich relaksacji podczas gwałtownego odrywania kryształów od cieczy. Na bazie obliczeń numerycznych, opracowany został nowy sposób odrywania kryształów SLA od cieczy (rozdział 7), umożliwiający uzyskiwanie tych kryształów bez pęknięć o znacznych średnicach.

6.2. Rozkład naprężeń cieplnych w kryształach tlenkowych

Rozkład składowych naprężeń cieplnych jest istotny, jeżeli pod wpływem niejednorodności rozkładu temperatury generowane są w kryształach dyslokacje. Wspomniano wcześniej, że w kryształach posiadających strefę plastycznej deformacji, nadmiarowe naprężenia relaksują się poprzez generację dyslokacji lub zbliźniczeń. Do takich kryształów należy stosowany szeroko w optoelektronice między innymi LiNbO_3 (LNO). Konieczność wytwarzania tych kryształów o wysokiej jakości optycznej, wymaga oceny naprężeń cieplnych, i określenia ich udziału w całkowitym rozkładzie naprężeń resztkowych. Z tych powodów, obliczenia rozkładu naprężeń cieplnych wykonano dla kryształów LiNbO_3 . Do obliczeń wykorzystane zostały przedstawione w Tabeli 4 właściwości termofizyczne i parametry wzrostu kryształów LNO o średnicy 55 mm.

W trakcie wzrostu kryształu LNO, pod wpływem nadmiarowych naprężeń cieplnych wytwarzane są w pobliżu frontu krystalizacji dyslokacje. Po wystudzeniu kryształu do temperatury pokojowej, kiedy rozkład temperatury w kryształach jest jednorodny, wokół dyslokacji powstaje pole naprężeń, tworząc naprężenia resztkowe. Naprężenia resztkowe wywołują dwójłomność wymuszoną kryształu, będącą wartością mierzalną, proporcjonalną do wartości bezwzględnej różnicy naprężeń głównych: $|\sigma_r - \sigma_\theta|$ i $|\sigma_r - \sigma_z|$. Obliczenia naprężeń cieplnych wykonane są więc dla

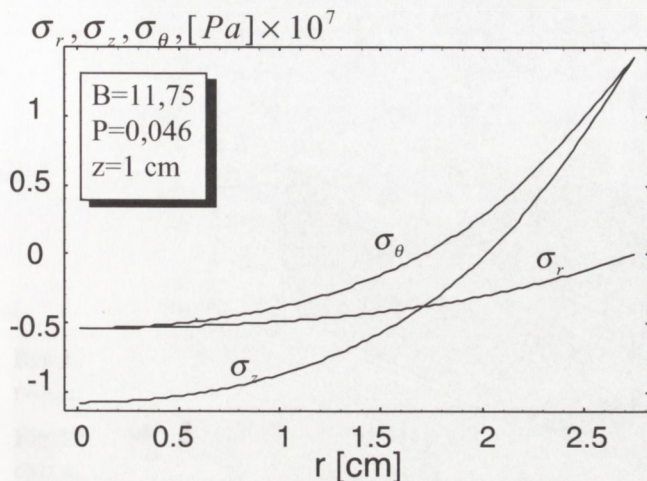
tych różnic naprężeń głównych, które następnie są porównane ze zmierzonymi wartościami dwójłomności wymuszonej i naprężeń resztkowych (rozdz. 7).

Tabela 4. Właściwości termofizyczne i mechaniczne oraz parametry wzrostu kryształów LNO o średnicy 55 mm.

Table 4. Thermophysical and mechanical properties of the LiNbO_3 crystal (55 mm in diameter) and operating parameters.

Właściwość / parametr (jednostka)	Symbol	Wartość	Odnosnik
Gęstość (g cm^{-3})	ρ	4,65	[91]
Ciepło właściwe ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	c_p	0,6	obliczona
Temperatura topnienia ($^{\circ}\text{C}$)	T_m	1253	[91]
Przewodność cieplna ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	k	$1,1 \cdot 10^{-2}$	[91]
Emisyjność	ε	0,1	[92]
Temperaturowy wsp. rozszerzalności liniowej (K^{-1})	α_c α_a	$2 \cdot 10^{-6}$ $16 \cdot 10^{-6}$	[6]
Naprężenie pęknięć	ε_b	$2 \cdot 10^{-4}$	[6]
Moduł Younga (Pa)	E	$2,32 \cdot 10^{11}$	[38]
Wsp. Poissona	ν	0,26	[38]
Konwekcyjny wsp. wymiany ciepła ($\text{W cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)	h_{con}	$4,0 \cdot 10^{-2}$	oszacowana
Radiacyjny wsp. Wymiany ciepła ($\text{W cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)	h_{rad}	$0,7 \cdot 10^{-2}$	oszacowana
Całkowity wsp. wymiany ciepła ($\text{W cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)	h	$4,7 \cdot 10^{-2}$	obliczona
Długość kryształu (cm)	l	8	ustawiona
Promień kryształu (cm)	a	2,75	ustawiona
Szybkość wzrostu (cm h^{-1})	f	0,36	ustawiona
Temp. nad powierzchnią cieczy (K)	T_0	1243	zmierzona
Temp. w zimnym końcu kryształu (K)	T_c	1493	zmierzona
Kierunek wzrostu „Z”, „Y”	[00.1], [12.0]		
Liczba Biota	$B=a h / k$	11,75	obliczona
Liczba Pecleta	$P=a f \rho c_p / k$	0,046	obliczona

Na Rys.14 przedstawiony jest przykładowy radialny rozkład głównych składowych naprężeń cieplnych: radialnego, stycznego i osiowego, dla kryształu LNO o średnicy 55 mm. W osi cylindrycznego kryształu, radialna i styczna składowe naprężeń są zawsze równe, zaś na powierzchni bocznej - składowa styczna i osiowa.

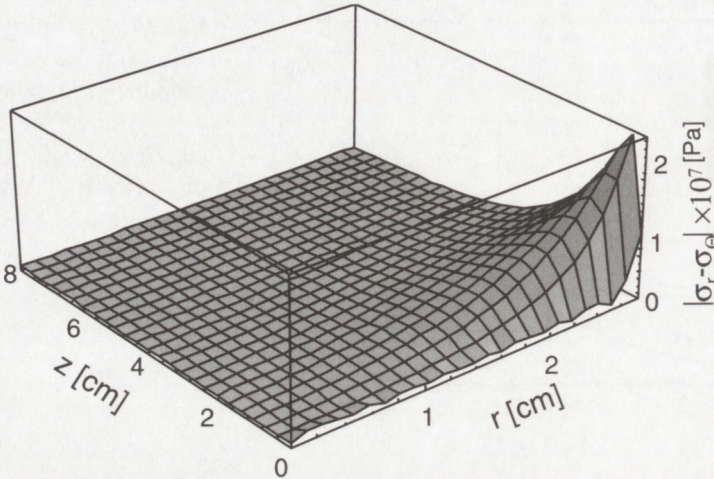


Rys.14. Radialny rozkład głównych komponentów: radialnego, stycznego i osiowego tensora naprężeń cieplnych, w odległości 1 cm od frontu krystalizacji kryształu LNO.

Fig. 14. Radial distribution of principal stress components 1 cm from the interface.

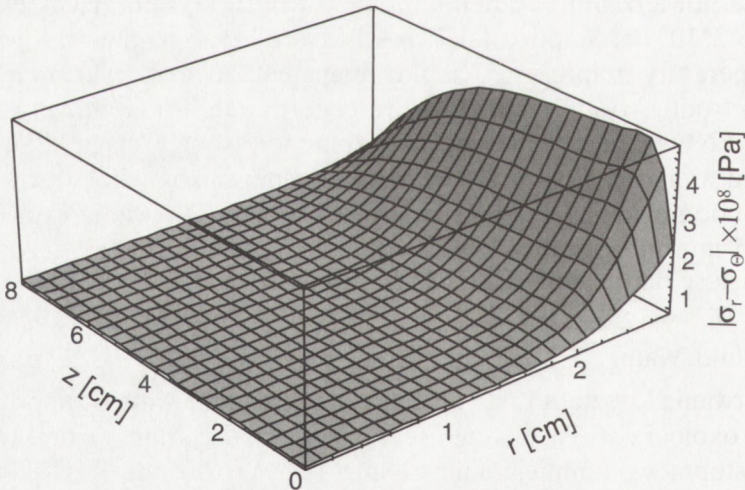
Na Rys. 15, 16 i 17, przedstawiony jest rozkład różnicy składowej radialnej i stycznej składowej naprężeń cieplnych w kryształach LNO przed oderwaniem kryształu od cieczy oraz w kolejnych momentach czasowych po oderwaniu od cieczy. W czasie wzrostu kryształu LNO (Rys.15), maksymalne naprężenia cieplne zlokalizowane są na powierzchni bocznej, w pobliżu frontu krystalizacji, a ich wartość wynosi około $2 \cdot 10^7$ Pa. W pozostałej części kryształu, ze względu na jednorodny rozkład temperatury, naprężenia cieplne mają bardzo małą wartość. W strefie przyległej do frontu krystalizacji mogą być generowane. Po gwałtownym oderwaniu kryształu LNO od cieczy, naprężenia cieplne wzrastają w ciągu kilkadziesiąt sekund o rząd wielkości (Rys.16), a ich maksymalne wartości zlokalizowane są na powierzchni bocznej kryształu. Taki gwałtowny sposób odrywania kryształu LNO o średnicy 55 mm może spowodować jego pęknięcie, gdyż przekroczona została krytyczna wartość naprężenia pęknięć. Warunek uzyskania kryształu bez pęknięć wymaga, aby $\sigma_i < \varepsilon_b$, gdzie $i=r, z, \theta$, a ε_b jest naprężeniem pęknięć (wyrażonym w wartości modułu Younga E), tak więc $\sigma_i < \varepsilon_b \times E = 4,6 \times 10^7$ Pa. W trakcie gwałtownego oderwania kryształu LNO od cieczy, maksymalna wartość naprężeń cieplnych wynosi około 5×10^8 Pa, dlatego też, odrywanie kryształu w praktyce winno odbywać się stopniowo (zmniejszanie średnicy) i być rozłożone w czasie ($\sim 0,5$ do 1 h). W trakcie następnych kilku minut po oderwaniu kryształu od cieczy, naprężenia cieplne maleją stopniowo, aby po ~ 15 min osiągnąć maksymalną wartość zbliżoną do wartości przed oderwaniem kryształu, lecz o innym rozkładzie, gdzie maksimum zlokalizowane jest w połowie długości powierzchni bocznej kryształu.

W trakcie dalszego upływu czasu, rozkład temperatury ulega ujednorodnieniu i naprężenia cieplne zanikają. Jeżeli dwójłomność wymuszona, wywołana jest naprężeniami reszkowymi pochodzącymi od naprężeń cieplnych, to jej rozkład w płytkach wyciętych z kryształu LNO prostopadle do osi wzrostu powinien być zbliżony do wykresów przedstawionych na Rys.15 do 17.



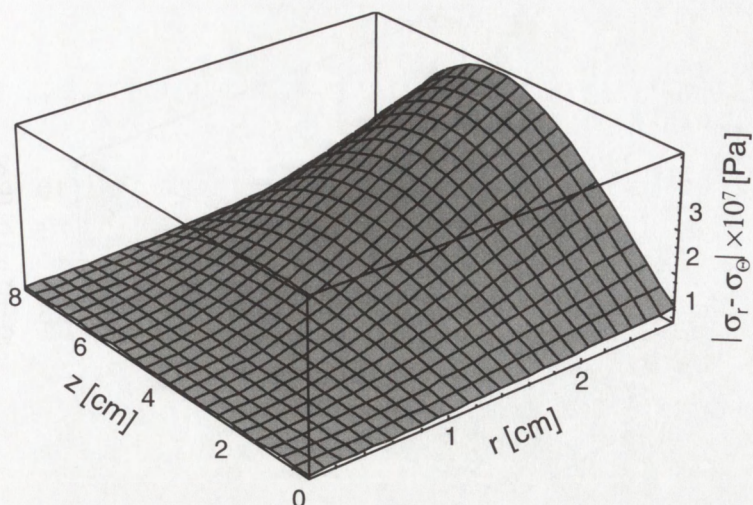
Rys.15. Rozkład różnicy radialnej i stycznej składowej naprężeń cieplnych przed oderwaniem kryształu LNO od cieczy.

Fig.15. Difference of the radial and azimuthal stress distribution just before LNO crystal extraction from the melt.



Rys.16. Rozkład różnicy radialnej i stycznej składowej naprężeń cieplnych 0,5 min po oderwaniu kryształu LNO od cieczy.

Fig.16. Difference of the radial and azimuthal stress distribution 0.5 min after LNO crystal extraction from the melt. <http://rcin.org.pl>

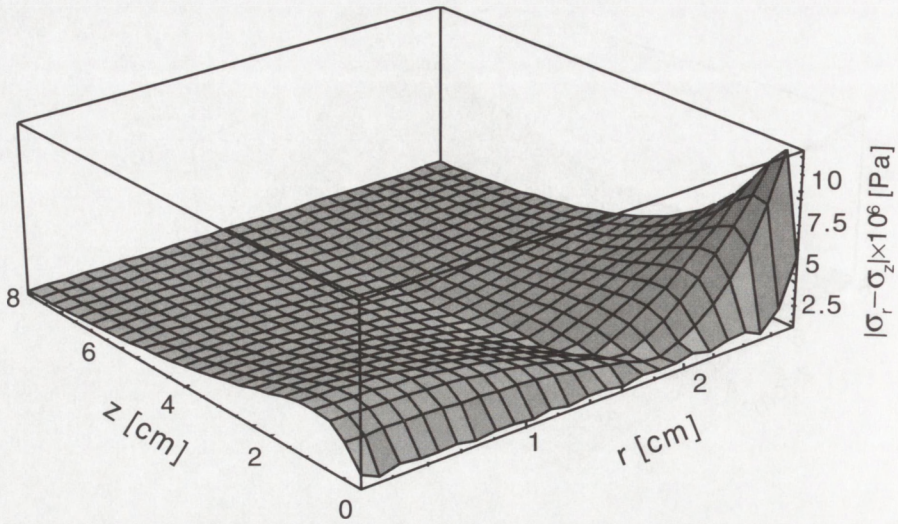


Rys.17. Rozkład różnicy radialnej i stycznej składowej naprężeń cieplnych 15 min po oderwaniu kryształu LNO od cieczy.

Fig.17. Difference of the radial and azimuthal stress distribution 15 min after LNO crystal extraction from the melt.

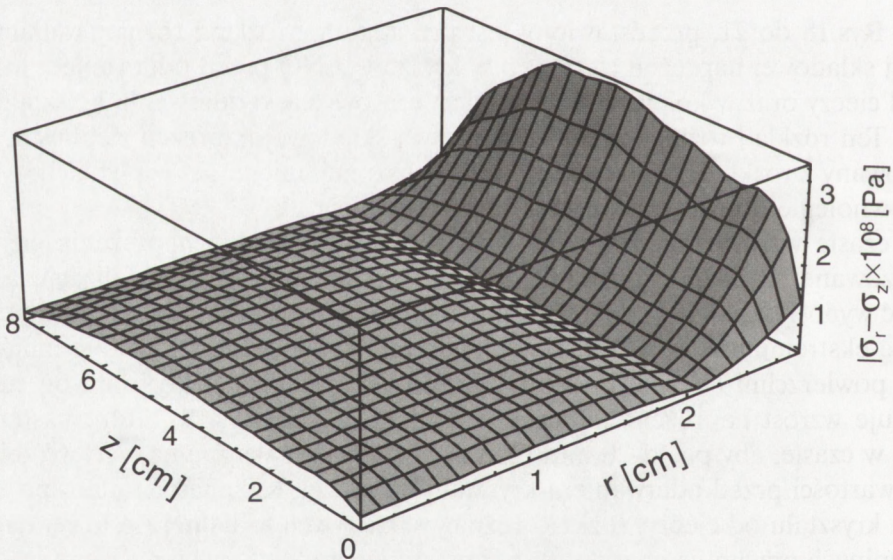
Na Rys.18 do 21, przedstawiony jest przestrzenny rozkład różnicy radialnej i osiowej składowej naprężeń cieplnych w kryształach LNO przed oderwaniem kryształu od cieczy oraz w kolejnych momentach czasowych po oderwaniu kryształu od cieczy. Ten rozkład różnicy radialnej i osiowej składowej naprężeń cieplnych, jest skorelowany z rozkładem dwójłomności wymuszonej, mierzonej w płytkach wyciętych równoległe do osi wzrostu kryształu (orientacja „Y”).

W czasie wzrostu kryształu LNO (Rys.18), maksymalne naprężenia cieplne zlokalizowane są na powierzchni bocznej, w pobliżu frontu krystalizacji, a ich wartość wynosi około 10^7 Pa. W tym przypadku, również w środku kryształu znajduje się ekstremum rozkładu naprężeń, lecz ich wartość jest trzykrotnie mniejsza niż na powierzchni bocznej kryształu. Gwałtowne oderwanie kryształu od cieczy powoduje wzrost naprężeń cieplnych o rząd wielkości (Rys.19), które następnie maleją w czasie, aby po 15-20 min (Rys.20) osiągnąć maksymalną wartość zbliżoną do wartości przed oderwaniem kryształu od cieczy. Kilkanaście minut po oderwaniu kryształu od cieczy, rozkład różnicy składowych radialnej i osiowej naprężeń cieplnych przyjmuje charakterystyczny kształt siodła. Pojawienie się w środkowej części kryształu znacznych naprężeń może być przyczyną generacji dyslokacji w tych regionach.



Rys.18. Rozkład różnicy radialnej i osiowej składowej naprężeń cieplnych przed oderwaniem kryształu LNO od cieczy.

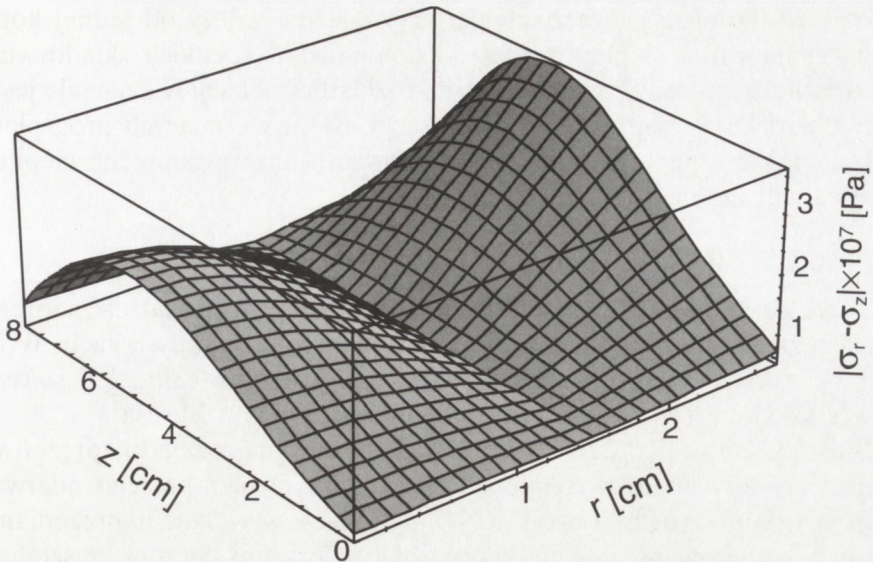
Fig.18. Difference of the radial and axial stress distribution just before LNO crystal extraction from the melt.



Rys.19. Rozkład różnicy radialnej i osiowej składowej naprężeń cieplnych 0,5 min po oderwaniu kryształu LNO od cieczy.

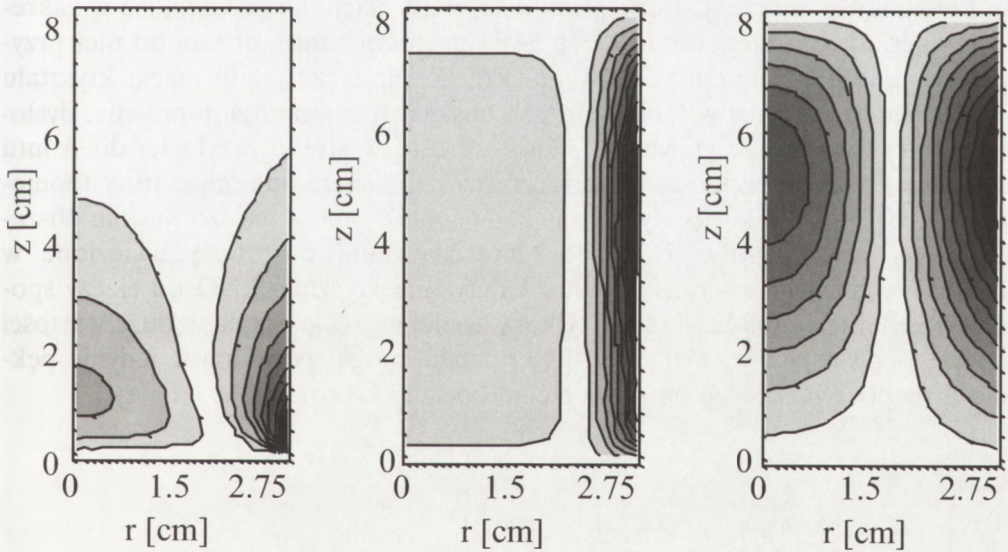
Fig.19. Difference of the radial and axial stress distribution 0.5 min after LNO crystal extraction from the melt.

<http://rcin.org.pl>



Rys.20. Rozkład różnicy radialnej i osiowej składowej naprężeń cieplnych 15 min po oderwaniu kryształu LNO od cieczy.

Fig.20. Difference of the radial and axial stress distribution 15 min after LNO crystal extraction from the melt.



Rys.21. Kontur rozkładu różnicy radialnej i osiowej składowej naprężeń cieplnych przed oderwaniem oraz 0,5 i 15 min po oderwaniu kryształu LNO od cieczy.

Fig.21. Contour plots of difference of radial and axial stress components before, 0.5 min and 15 min after LNO crystal extraction from the melt.

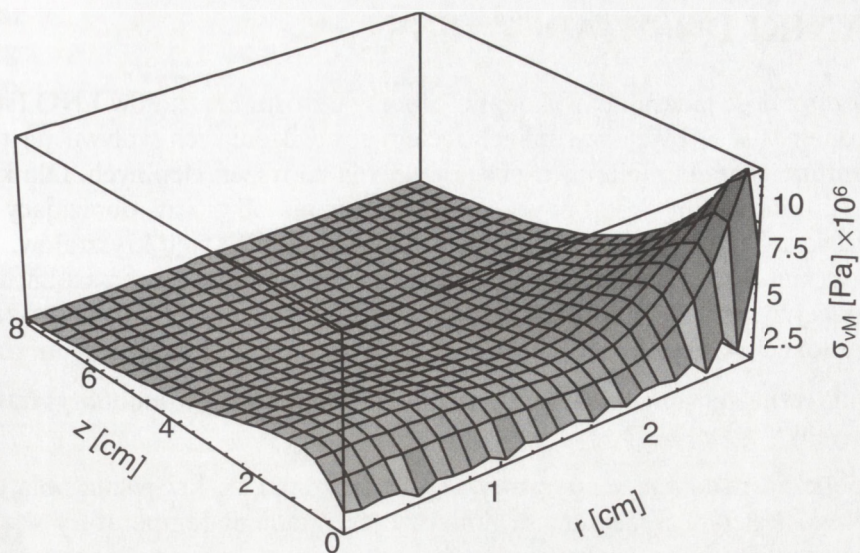
<http://rcin.org.pl>

Rozkład dyslokacji w otrzymanym kryształcie nie zależy od jednej konkretnej składowej naprężeń cieplnych, lecz od kombinacji wszystkich składowych głównych tensora naprężeń. Przyjmuje się, że rozkład dyslokacji w kryształcie jest analogiczny do rozkładu naprężeń von Misesa [4, 84], określających próg plastycznej deformacji, który powiązany jest ze składowymi tensora naprężeń cieplnych następującą zależnością [93]:

$$\sigma_{vM} = \sqrt{(\sigma_r - \sigma_z)^2 + (\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_z - \sigma_\theta)^2} / \sqrt{2} \quad (30)$$

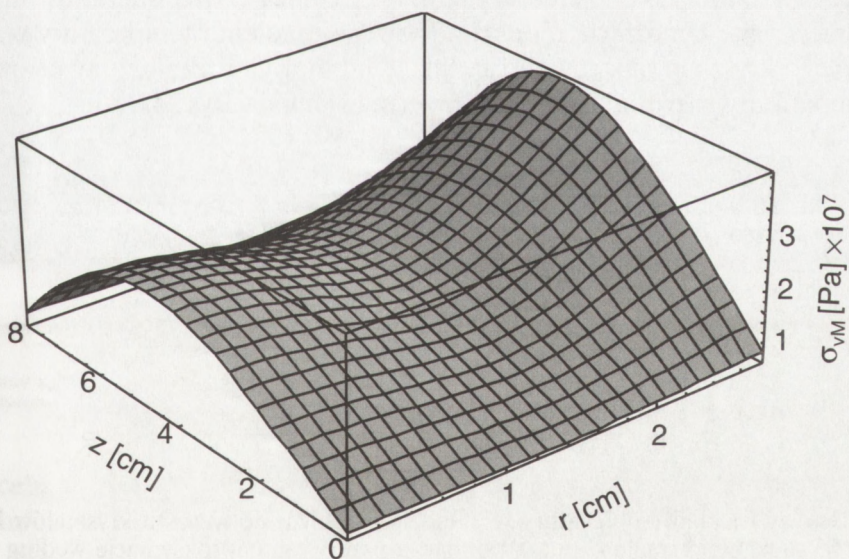
Dla każdego materiału, charakterystyczna jest krytyczna wartość naprężeń (wymagająca zmierzenia) powyżej której, następuje generacja dyslokacji. W literaturze, ta krytyczna wartość naprężeń określana jest jako *Critical Resolved Shear Stress* (CRSS) i związana jest z rozkładem naprężeń von Misesa.

Zilustrowane na Rys.22 i 23 wykresy przedstawiają rozkład naprężeń von Misesa przed oderwaniem kryształu od cieczy, jak również po jego oderwaniu od cieczy. W czasie wzrostu kryształu LNO, dyslokacje wywołane naprężeniami cieplnymi będą generowane głównie w pobliżu powierzchni bocznej kryształu oraz w środkowej jego części, lecz o mniejszej gęstości. Kilkanaście minut po oderwaniu kryształu od cieczy, rozkład dyslokacji przyjmuje kształt siodła, przy czym w środku kryształu gęstość dyslokacji nie będzie się znacząco różniła od gęstości w pobliżu powierzchni bocznej kryształu. Taka sytuacja nastąpi jedynie w przypadku wzrostu kryształów o znacznej strefie plastycznej deformacji, mieszczącej się w zakresie temperatur od temperatury krzepnięcia do temperatury niższej od niej przynajmniej o 100 K. Biorąc pod uwagę fakt, że plastyczna deformacja kryształu LNO, zachodzi głównie w temperaturach bliskich temperaturze topnienia, dyslokacje będą wytwarzane głównie w czasie wzrostu w strefie przyległej do frontu krystalizacji, gdzie temperatura jest nieznacznie mniejsza od temperatury topnienia (o $\sim 10-20$ K). Tak więc dyslokacje będą generowane w bardzo wąskim obszarze (w warstwach o grubości od 1 do 2 mm) kryształu i pozostaną „uwięzione” w kolejnych warstwach podczas wzrostu. Oderwanie kryształu LNO od cieczy spowoduje generację dyslokacji raczej tylko w dolnej części kryształu, a duże wartości naprężeń powstające w całej objętości kryształu, mogą spowodować jedynie pęknięcia, rozpoczynające się od powierzchni bocznej kryształu.



Rys.22. Rozkład naprężeń cieplnych von Misesa przed oderwaniem kryształu LNO od cieczy.

Fig.22. Von Mises stress distribution before LNO crystal extraction from the melt.



Rys.23. Rozkład naprężeń cieplnych von Misesa 15 min po oderwaniu kryształu LNO od cieczy.

Fig.23. Von Mises stress distribution 15 min after LNO crystal extraction from the melt.

<http://rcin.org.pl>

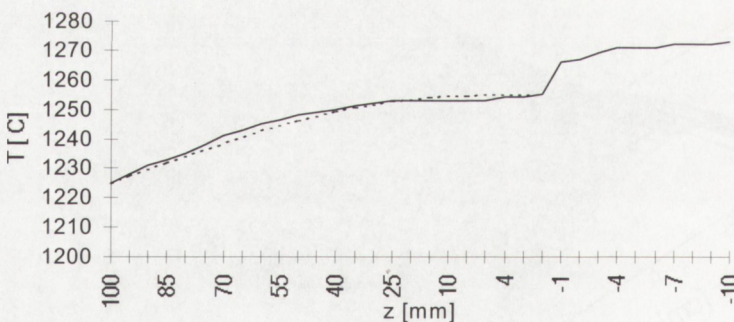
7. WYNIKI DOŚWIADCZALNE

W części doświadczalnej wykonano procesy wzrostu kryształów LNO (struktura trygonalna) w różnych warunkach, celem sprawdzenia ich wpływu na rozkład temperatury, którego nieliniowości są przyczyną naprężeń cieplnych. Dla kryształów SLA, opracowany został nowy sposób odrywania od cieczy, obniżający znacznie wartość szoku cieplnego, będącego przyczyną pęknięć tych kryształów.

Wykonano badania polaryskopowe rozkładu dwójłomności w kryształach LNO, wynikającej z rozkładu naprężeń reszkowych, jak również obliczona została gęstość dyslokacji w kryształach LNO o różnych średnicach i orientacjach.

7.1. Praktyczne sposoby linearyzacji rozkładu temperatury w monokryształach tlenkowych

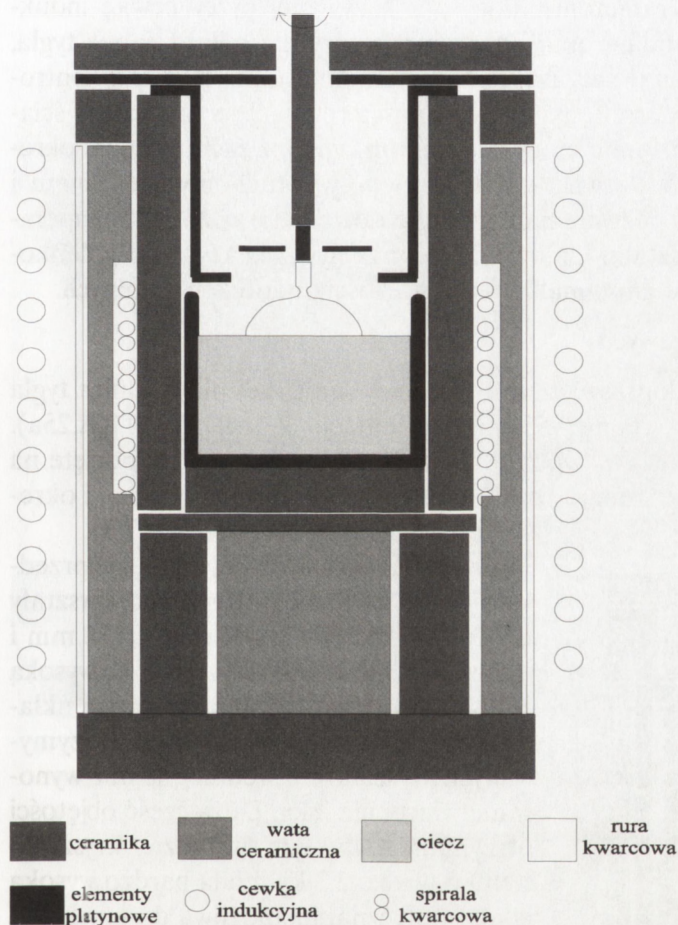
Z obliczeń rozkładu temperatury wynika (rozdz.6), że krzywizna pola temperaturowego jest tym mniejsza, im mniejszy jest gradient temperatury w pobliżu frontu krystalizacji. Korzystny rozkład temperatury w komorze wzrostu metodą Czochralskiego uzyskuje się poprzez konstrukcję układu cieplnego, złożonego z odpowiednich ceramik i usytuowanego nad tygłem dogrzewacza czynnego lub biernego oraz poprzez odpowiednie usytuowanie cewki indukcyjnej względem tygla i dogrzewacza. W przykładowym układzie cieplnym, dostosowanym do otrzymywania kryształów LNO o średnicy 55 mm, średnica dogrzewacza jest mniejsza od średnicy tygla. Umożliwia redukcję osiowego gradientu temperatury w strefie wyciąganego kryształu, jak również redukcję liczby Biota. Zmierzony osiowy rozkład temperatury w tym układzie jest przedstawiony na Rys.24.



Rys.24. Osiowy rozkład temperatury w układzie cieplnym do wzrostu kryształów LNO o średnicy 55 mm. Linia ciągła oznacza pomiar, a przerywana aproksymację według wzoru: $T_a = (T_m - T_{a0}) \cos[\text{Pi} * z / (2 * L)] + T_{a0}$, gdzie $T_m = 1255^\circ\text{C}$, $T_{a0} = 1225^\circ\text{C}$, $L = 10$ cm (długość kryształu), $z = 0$ oznacza powierzchnię cieczy.

Fig.24. Axial ambient temperature profile in the assembly during growth of LNO crystal (55 mm in diameter). Solid line denotes measurement and dot-line denotes approximation according to the expression: $T_a = (T_m - T_{a0}) \cos[\text{Pi} * z / (2 * L)] + T_{a0}$, where $T_m = 1255^\circ\text{C}$, $T_{a0} = 1225^\circ\text{C}$, $L = 10$ cm (crystal length), $z = 0$ denotes melt surface.

Wraz ze wzrostem średnicy kryształu, wzrasta średnica wewnętrzna układu cieplnego, co wiąże się ze znacznymi stratami ciepła, a uzyskanie małego gradientu temperatury w takim układzie wymaga modyfikacji standardowej geometrii układu. Przykład takiego zmodyfikowanego układu cieplnego, zastosowanego w urządzeniu do wzrostu kryształów LNO metodą Czochralskiego [94] o średnicy powyżej 80 mm, przedstawiony jest na Rys.25.



Rys.25. Układ cieplny do otrzymywania kryształów LNO metodą Czochralskiego o średnicy powyżej 80 mm.

Fig.25. Czochralski growth assembly for growth of LNO crystals having diameter over 80 mm.

W celu ograniczenia strat ciepła, na platynowej rurce z zamocowanym zarodkiem umieszczony jest platynowy ekran, który w początkowej fazie wzrostu usytuowany jest na poziomie wystających do środka krawędzi dogrzewacza [95]. W czasie wzrostu, platynowy ekran przesuwają się do góry, umożliwiając odprowadzenie ciepła z frontu krystalizacji kiedy kryształ jest silnie ogrzewany przez tygiel. W końcowej fazie wzrostu, ruchomy platynowy ekran wychodzi poza obszar bezpośredniego oddziaływania cewki indukcyjnej. Dzięki takiemu rozwiązaniu, podczas

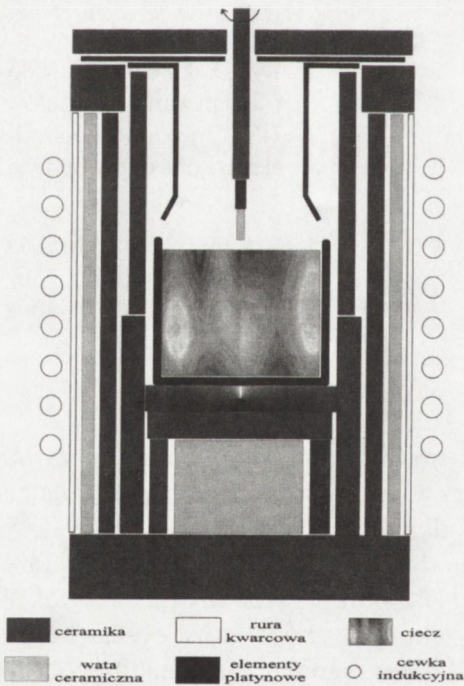
<http://rcin.org.pl>

całego procesu wzrostu utrzymywany jest prawie niezmienny gradient temperatury. Dalsza modyfikacja układu cieplnego, polega na zastosowaniu w obszarze tygla podwójnej spirali kwarcowej, przez którą przepuszczany jest z regulowaną szybkością i temperaturą gaz [94]. Wraz ze spadkiem poziomu cieczy w tyglu, rośnie udział gorących ścianek tygla w wymianie ciepła, co wyraźnie obniża odprowadzenie ciepła z frontu krystalizacji. Aby utrzymać stałą średnicę kryształu, konieczne jest stopniowe ograniczenie mocy przekazywanej przez cewkę indukcyjną. Spadek tej mocy powoduje obniżenie temperatury nie tylko ścianek tygla, ale również temperatury dogrzewacza. Zastosowanie podwójnej spirali z kontrolowanym przepływem gazu w strefie tygla, pozwala na regulację temperatury ścianek tygla, przy ustalonym poziomie mocy cewki indukcyjnej, z zachowaniem określonej, stałej temperatury dogrzewacza. Układ cieplny z ruchomym ekranem i podwójną spiralą kwarcową, pozwala na uzyskanie dowolnego rozkładu temperatury w obszarze wzrostu kryształu. Umożliwia to otrzymywanie kryształów tlenkowych o dużych średnicach ze zminimalizowaną wartością naprężeń cieplnych.

7.2. Wzrost kryształów tlenkowych

W układzie cieplnym z dogrzewaczem o średnicy mniejszej niż średnica tygla otrzymano kryształy LNO o średnicy 55 mm i orientacji "Z" oraz "Y" (Rys.25a). Dwa z otrzymanych kryształów (o dwóch różnych orientacjach) zostały pocięte na płytki, na których wykonano pomiary rozkładu dwójłomności wymuszonej, i określono gęstość dyslokacji (rozdz.7.3).

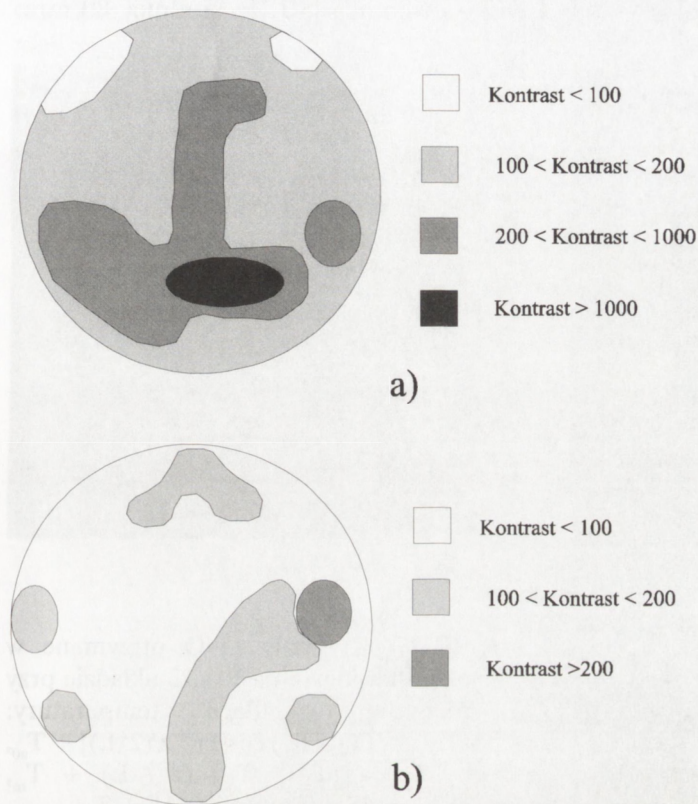
Jak wspomniano na s.47 w układzie przedstawionym na Rys.25 otrzymano kryształy LNO o orientacji "Z", o średnicy 80 mm i wadze do 3 kg, charakteryzujące się wysoką jakością optyczną. W standardowym układzie wzrostu, maksymalna waga otrzymywanych kryształów o średnicy 80 mm wynosi nie więcej niż 2 kg. Duża część objętości otrzymanego w tym układzie kryształu LNO o wadze 2,3 kg miała bardzo wysoką jakość optyczną, niemożliwą do uzyskania



Rys.25 a. Układ cieplny do otrzymywania kryształów LNO o średnicy 55 mm metodą Czochralskiego.

Fig.25 a. Czochralski growth assembly for growth of LNO crystals having diameter 55 mm.

w tradycyjnych układach wzrostu. Na Rys.26 przedstawione są mapki rozkładu kontrastu (kontrast jest stosunkiem maksymalnego sygnału analizatora konoskopu przy prostopadłych osiach polaryzatora, do minimalnego sygnału tego analizatora przy równoległych osiach polaryzatora) górnej (Rys.26a) i dolnej (Rys.26b) części tego



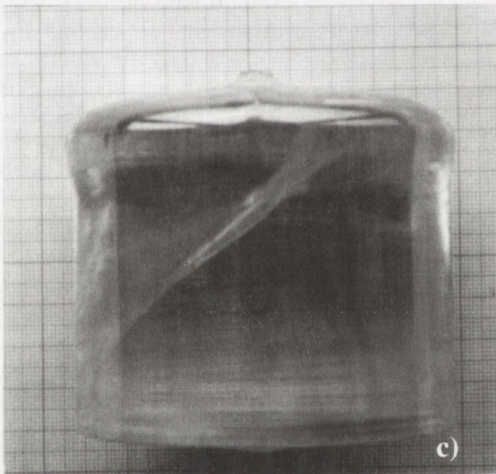
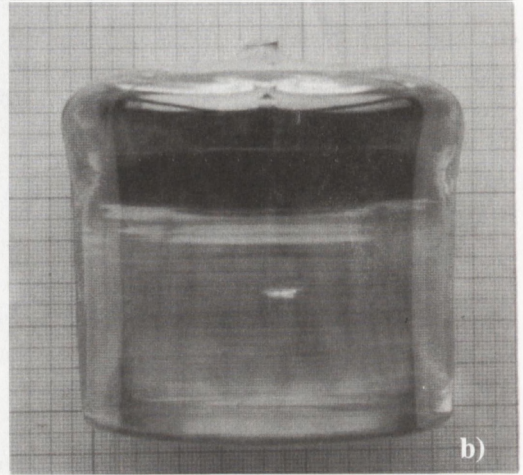
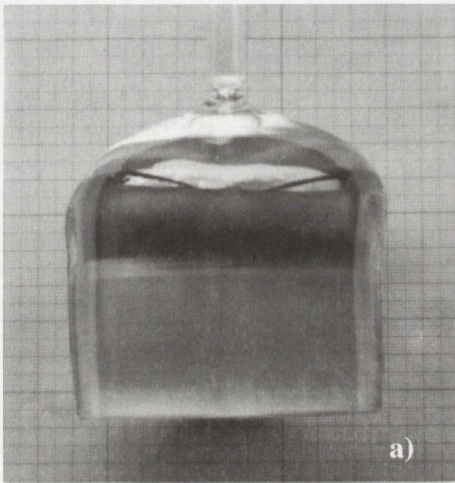
Rys.26. Rozkład kontrastu w objętości kryształu LNO o średnicy 80 mm i wadze 2,3 kg, otrzymanego w układzie przedstawionym na Rys.25. a) rozkład kontrastu górnej części kryształu o grubości 26,1 mm, b) rozkład kontrastu dolnej części kryształu o grubości 33,1 mm.

Fig.26. An extension ratio distribution in LNO crystal (80 mm in diameter and 2.3 kg weight) which was obtained in the assembly shown in fig.25. a) An extension ratio distribution in the upper part of the crystal (thickness 26.1 mm), b) An extension ratio distribution in the lower part of the crystal (thickness 33.1 mm).

kryształu. Obszary kryształu o kontraście większym od 200 mogą być użyte na elementy optyczne. Kryształy LNO o orientacji „Z”, uzyskiwane w tradycyjnych układach wzrostu charakteryzowały się maksymalnym kontrastem nie przekraczającym wartości 500, podczas gdy maksymalny kontrast kryształu uzyskanego w układzie na Rys.26 wynosił ponad 1600. Mniejszy kontrast dolnej części kryształu wynika głównie z większych naprężeń cieplnych powstałych w wyniku odrywania kryształu od cieczy oraz z większej grubości próbki.

Poprzez usytuowanie ruchomego ekranu w odpowiedniej odległości od powierzchni cieczy, możliwe jest uzyskanie odpowiedniego rozkładu temperatury w obszarze wzrostu kryształu. Zastosowanie ruchomego ekranu pozwoliło na uzy-

skanie rozkładu temperatury otoczenia kryształu aproksymowanego funkcją liniową $T_{a2} = (T_m - T_{a0}) (z/L) + T_m$ oraz harmoniczną: $T_{a1} = (T_m - T_{a0}) \cos[\text{Pi} * z/(2*L)] + T_{a0}$, gdzie $T_m = 1255^\circ\text{C}$, $T_{a0} = 1225^\circ\text{C}$, $L = 10 \text{ cm}$ (długość kryształu) (T_{a1} i T_{a2} na Rys.9), i bez ruchomego ekranu, o aproksymowanej funkcji rozkładu temperatury: $T_{a3} = (T_m - T_{a0}) [(z/L) - 1]^2 + T_{a0}$, (T_{a3} na Rys.9). W tych warunkach otrzymano przedstawione na Rys.27 kryształy LNO o orientacji [10.4] i średnicy 80 mm.



Rys.27. Kryształy LNO otrzymane w przedstawionym na Rys.25 układzie przy różnych rozkładach temperatury: a) $T_{a1} = (T_m - T_{a0}) \cos[\text{Pi} * z/(2*L)] + T_{a0}$, b) $T_{a2} = (T_m - T_{a0}) (z / L) + T_m$, c) $T_{a3} = (T_m - T_{a0}) [(z/L) - 1]^2 + T_{a0}$.

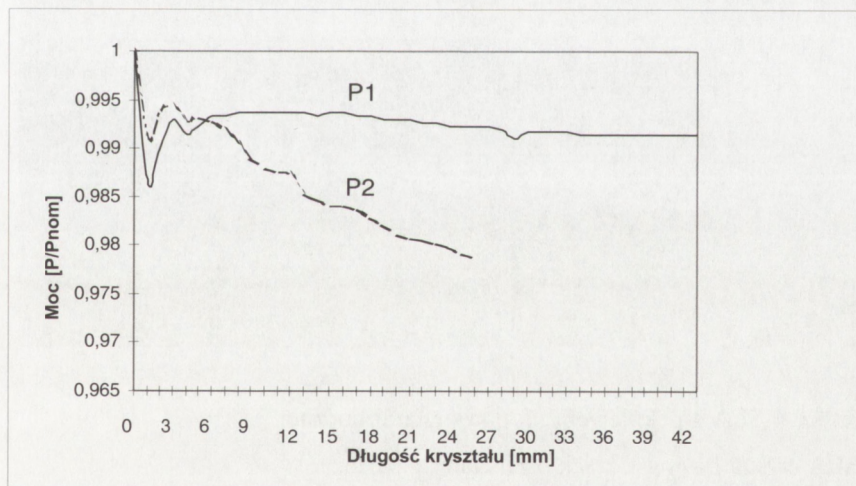
Fig.27. LNO crystals obtained in the assembly shown in fig.25 under different ambient temperature profiles: a) $T_{a1} = (T_m - T_{a0}) \cos[\text{Pi} * z/(2*L)] + T_{a0}$, b) $T_{a2} = (T_m - T_{a0}) (z / L) + T_m$, c) $T_{a3} = (T_m - T_{a0}) [(z/L) - 1]^2 + T_{a0}$.

Przedstawiony na Rys.27a kryształ nie posiada żadnych pęknięć, na Rys.27b - ma małe pęknięcie na powierzchni bocznej, zaś na Rys.27c - rozległe pęknięcie idące od dolnej części kryształu do górnej jego części. Uzyskane wyniki są całkowicie zgodne z wynikami teoretycznymi, przedstawionymi na Rys.9 (rozdz.6). Mały

gradient temperatury w pobliżu frontu krystalizacji sprawia, że rozkład temperatury w kryształach jest w miarę jednorodny i nie wywołuje większych naprężeń cieplnych. Zwiększenie gradientu temperatury (Rys.27b) zmienia rozkład temperatury w kryształach, przy którym generowane naprężenia osiągają wartość krytyczną, powodującą pękanie. Dalsze zwiększenie gradientu temperatury (Rys.27c) jest przyczyną znacznych naprężeń cieplnych, przy których uzyskanie kryształów bez pęknięć nie jest możliwe. W przypadku większego gradientu temperatury w pobliżu frontu krystalizacji, pęknięcie rozpoczyna się na powierzchni bocznej w sąsiedztwie frontu krystalizacji. Przesunięcie się miejsca początku pęknięcia wraz ze wzrostem gradientu temperatury, jest dobrze widoczne na Rys.27c.

Na podstawie rozkładu RTD, możliwe jest więc teoretyczne określenie właściwego gradientu temperatury, gwarantującego uzyskanie kryształów bez pęknięć o dużych średnicach.

Na Rys.28 przedstawione są dwie przykładowe, znormalizowane charakterystyki mocy zasilającej cewkę indukcyjną w czasie procesu wzrostu kryształów LNO o średnicy 80 mm. Charakterystykę mocy P1 uzyskano w układzie przedstawionym na Rys.25, a charakterystykę P2 - w układzie tradycyjnym. W czasie wzrostu części walcowej kryształu LNO w układzie z Rys.25 moc P1 jest funkcją prawie stałą, umożliwiając utrzymanie wysokiej temperatury dogrzewacza, a tym samym zminimalizowanie naprężeń cieplnych.

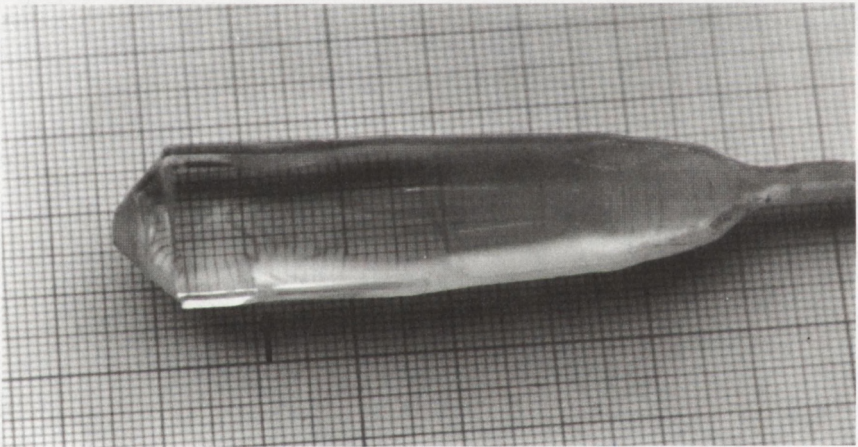


Rys.28. Rozkład mocy zasilającej cewkę indukcyjną w czasie wzrostu kryształu LNO o średnicy 80 mm.

Fig.28. RF coil power distribution during growth of LNO crystal (80 mm in diameter) in different growth assemblies.

Przeprowadzone doświadczenia mające na celu określenie wpływu szybkości wzrostu na generację pęknięć wykazały, że zmiany szybkości wzrostu w zakresie $\pm 100\%$ nie wpływały zasadniczo na generację pęknięć. Jest to wytłumaczone tym, że liczba Pecleta (która jest proporcjonalna do szybkości wzrostu, i określa udział konwekcji spowodowanej ruchem kryształu w przewodnictwie ciepła) jest bardzo mała dla kryształów tlenkowych i nie wywiera istotnego wpływu na rozkład temperatury. Natomiast szybkość wzrostu ma duży wpływ na rozkład składników głównych w kryształach, których niejednorodny rozkład może być źródłem naprężeń spowodowanych zmianą składu chemicznego.

Na Rys.29 przedstawiony jest kryształ SrLaAlO_4 (SLA), po szybkim oderwaniu od cieczy. W dolnej części kryształu widoczne jest pęknięcie na powierzchni bocznej, będące wynikiem nadmiarowych naprężeń cieplnych. Odrywanie od cieczy kryształów SLA wyciąganych w kierunku [100] przez zwiększanie temperatury cieczy, aż do momentu utraty całkowitego kontaktu kryształu z cieczą powoduje, że na dolnej powierzchni zostaje polikrystaliczna kropla cieczy, powodująca podłużne pęknięcie kryształu wzdłuż płaszczyzny łupliwości. Z drugiej strony, raptowne odciążenie kryształu od cieczy powoduje często pęknięcie poprzeczne, wywołane naprężeniami cieplnymi.



Rys.29. Kryształ SLA z pęknięciem na powierzchni bocznej.

Fig.29. SLA crystal having a crack on its lateral surface.

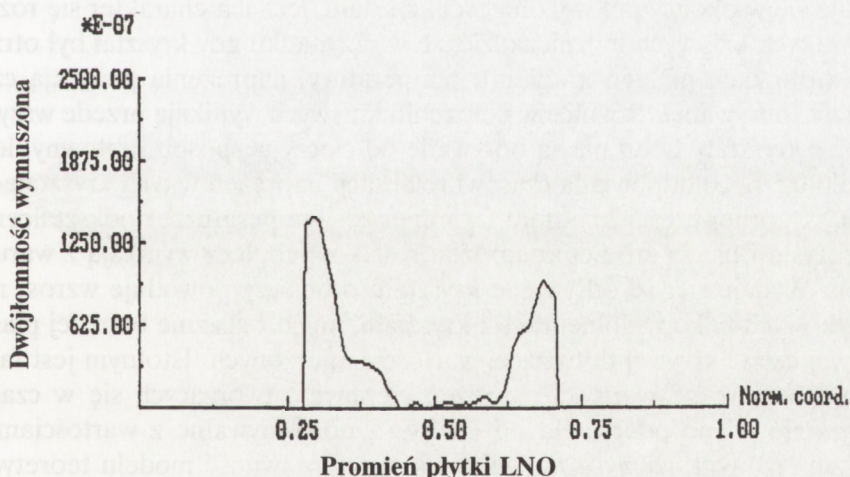
Uwzględniając przedstawione w poprzednim rozdziale wyniki obliczeń teoretycznych, dotyczących rozkładu temperatury w kryształach SLA, opracowano nowy sposób odrywania tych kryształów od cieczy, umożliwiający otrzymywanie ich bez pęknięć. W kryształach SLA maksymalna wartość rozkładu naprężeń po raptownym oderwaniu od cieczy, osiąga wartość porównywalną z wartością przed ode-

rwaniami po około 30 sekundach (Rys.13). Zakładając, że czas ten jest czasem relaksacji naprężeń do wartości mniejszej od wartości naprężenia wywołującego pękanie, odrywanie kryształu wykonywane jest (będącego końcową częścią całej fazy odrywania) w dwóch fazach: w pierwszej kryształ wyciąga się z umiarkowaną szybkością (znacznie mniejszą od szybkości przy raptownym oderwaniu) przez czas około 10 - 20 s, w drugiej, kiedy tylko końcówka wypukłej części kryształu jest zanurzona w cieczy, następuje raptowne podniesienie kryształu. Taki sposób odrywania pozwala na minimalizację szoku cieplnego, który po całkowitej utracie kontaktu kryształu z cieczą ma mniejszą wartość napięcia prawie o rząd wielkości, w wyniku częściowej relaksacji w trakcie pierwszej fazy.

7.3. Badania kryształów tlenkowych

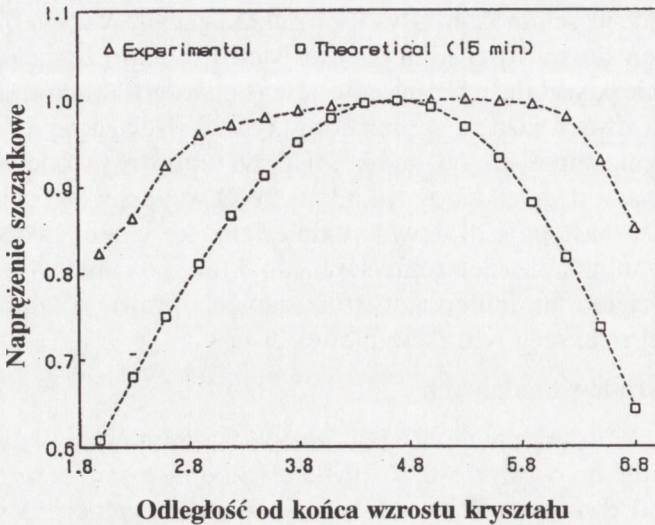
Z kryształu LNO o orientacji „Z” i średnicy 55 mm wycięto płytki o grubości 1,8 mm, prostopadle do osi wzrostu. W płytkach po obustronnym wypolerowaniu, zmierzono rozkład dwójłomności wymuszonej, proporcjonalnej do różnicy składowych: radialnej i stycznej naprężeń cieplnych oraz rozkład naprężeń resztkowych.

Przykładowy, radialny rozkład dwójłomności jednej z płytek, przedstawiony jest na Rys.30. W środku płytki, dwójłomność jest równa zero i osiąga wartość maksymalną na krawędzi. Jest to całkowicie zgodne z obliczonym w poprzednim rozdziale rozkładem. Na Rys.31, przedstawiono zmierzony rozkład naprężeń resztkowych i obliczony rozkład naprężeń cieplnych na powierzchni bocznej kryształu.



Rys.30. Radialny rozkład dwójłomności wymuszonej w płytce kryształu LNO.

Fig.30. Radial distribution of the forced birefringence in LNO wafer.



Rys.31. Rozkład naprężeń resztkowych na krawędziach płytek kryształu LNO.

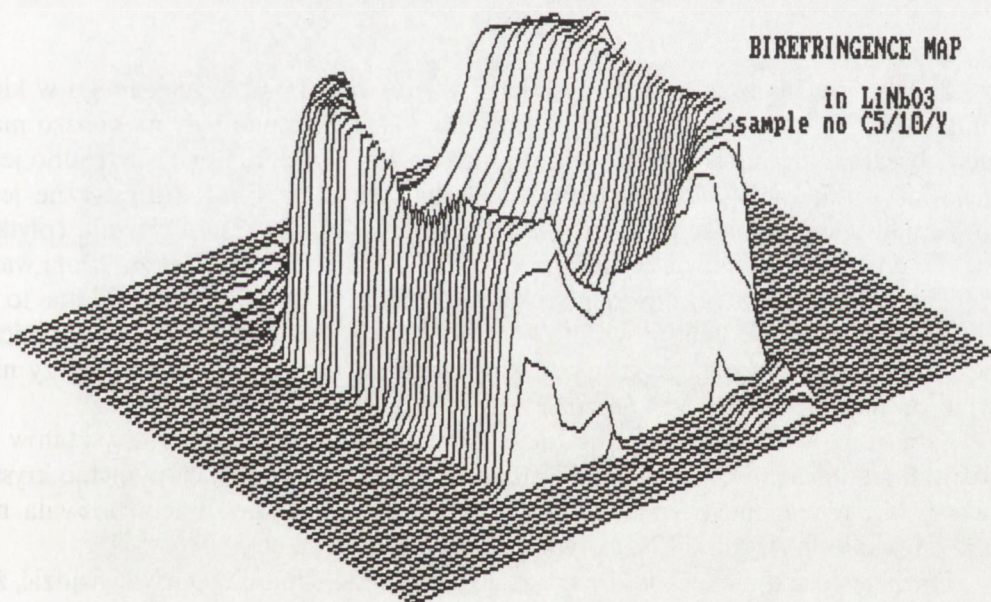
Fig.31. Comparison of the experimental stress distribution and theoretical stress distribution at edges of LNO wafers.

Krzywa teoretyczna odnosi się do naprężeń występujących po 15 min od chwili oderwania kryształu od cieczy, zaś krzywa zmierzona, do naprężeń na krawędziach kolejnych płytek. Maksimum naprężeń resztkowych w obydwu przypadkach znajduje się w okolicy połowy długości kryształu, lecz ich charakter się różni. Na podstawie tych krzywych można sądzić, że w przypadku gdy kryształ był otrzymywany w warunkach małego gradientu temperatury, naprężenia powstają częściowo w czasie odrywania. Różnice w położeniu krzywych wynikają przede wszystkim z tego, że kryształy LNO nie są odrywane od cieczy w sposób raptowny, lecz w ciągu około 0,5 h, co odpowiada czasowi relaksacji naprężeń w tych kryształach. Dodatkowo, w górnej części kryształu (o mniejszej temperaturze) odkształcenia są tylko sprężyste i nie są źródłem naprężeń resztkowych, lecz wynikają z warunków wzrostu. Wydaje się, że odrywanie kryształu od cieczy powoduje wzrost naprężeń resztkowych tylko w dolnej części kryształu, na co wskazuje bardziej płaski przebieg lewej części krzywej dotyczącej wartości zmierzonych. Istotnym jest fakt, że obliczone teoretyczne wartości naprężeń cieplnych, tworzących się w czasie wzrostu kryształów i po oderwaniu od cieczy są porównywalne z wartościami i rozkładem zmierzonym, co wyraźnie wskazuje na poprawność modelu teoretycznego.

Na Rys.32 jest przedstawiony przestrzenny rozkład dwójłomności wymuszonej, obserwowanej w płycie wyciętej równolegle do osi wzrostu kryształu LNO, wyciąganego w kierunku osi "Y". Rozkład dwójłomności w tej płycie jest propor-

cyjonalny do różnicy radialnej i osiowej składowej naprężeń cieplnych. Wyniki teoretyczne wskazują na lokalne maksimum naprężeń w osi w czasie wzrostu kryształu, znacznie mniejsze od maksimum na powierzchni bocznej, zaś po odrywaniu - tylko nieznacznie mniejsze. Zmierzone krzywe ujawniają analogiczny rozkład naprężeń resztkowych jak dla kryształu wyciąganego w kierunku osi "Z", co różni się od wyników teoretycznych. Przypuszcza się, że różnice w rozkładzie naprężeń cieplnych (teoretycznych) i resztkowych (zmiierzonych) wynikają w tym przypadku przede wszystkim z udziału naprężeń powodowanych nierównomiernym rozkładem składników głównych wzdłuż kryształu, nie uwzględnionym w modelu.

Przedstawione wyniki obliczone i zmierzone wskazują na dużą rolę naprężeń cieplnych w generacji naprężeń resztkowych. Radialny rozkład naprężeń resztkowych w płytkach, wyciętych prostopadłe do osi wzrostu kryształu LNO pozwala wnioskować, że powstały one w wyniku naprężeń cieplnych, częściowo w czasie wzrostu kryształu, i częściowo w trakcie odrywania kryształu od cieczy. Z kolei osiowy rozkład naprężeń resztkowych jest wynikiem naprężeń cieplnych, zwłaszcza w pobliżu powierzchni bocznej kryształu, jak również (prawdopodobnie) nierównomiernego rozkładu składników głównych.



Rys.32. Przestrzenny rozkład dwójłomności wymuszonej w płytce wyciętej równoległe do osi wzrostu kryształu LNO, wyciąganego wzdłuż osi "Y".

Fig.32. 3D distribution of the residual birefringence in LNO wafer parallel cut to "Y" axis pulled direction.

Używane do pomiarów płytki, wycięte z kryształów LNO wyciąganych w kierunku osi "Z" i "Y" zostały wytrawione, w celu ujawnienia gęstości dyslokacji. Dyslokacje liczone były w trzech punktach każdej płytki: w środku, w pobliżu krawędzi oraz w połowie promienia. Gęstość dyslokacji w wybranych, kolejnych płytkach, wyciętych z jednego kryształu, ilustruje Tabela 5.

Tabela 5. Rozkład gęstości dyslokacji w kryształach LiNbO₃ o średnicy 55 mm (C/14/Z).

Table 5. Etch pit density in LiNbO₃ crystal 55 mm in diameter (C/14/Z).

C/14/Z Nr Płytki	1/cm ² , (*10 ⁴) Środek płytki	1/cm ² , (*10 ⁴) Połowa promienia	1/cm ² , (*10 ⁴) Krawędź boczna
2	4,3	3,2	3,5
6	1,6	3,5	1,3
10	2,4	3,0	4,4
15	5,3	5,9	2,1

Z Tab. 5 wynika, że gęstość dyslokacji w kryształach LNO, wyciąganego w kierunku osi "Z" jest znaczna, rzędu 10⁴/cm². Dyslokacje liczone były na bardzo małych obszarach oraz tylko w trzech punktach każdej płytki, dlatego też trudno jest uogólnić i wskazać właściwą krzywą rozkładu dyslokacji. Charakterystyczne jest to, że największa gęstość dyslokacji znajduje się w dolnej części kryształu (płytki nr 15), co jest niewątpliwie wywołane odrywaniem kryształu od cieczy. Mała wartość na krawędziach bocznych płytek jest znacznie mniejsza niż wynika to z obliczeń. Prawdopodobnie powstaje z ich relaksacji w czasie obróbki mechanicznej powierzchni bocznej kryształu. Przepuszczalnie rozkład dyslokacji zależy nie tylko od naprężeń cieplnych (rozdz.2).

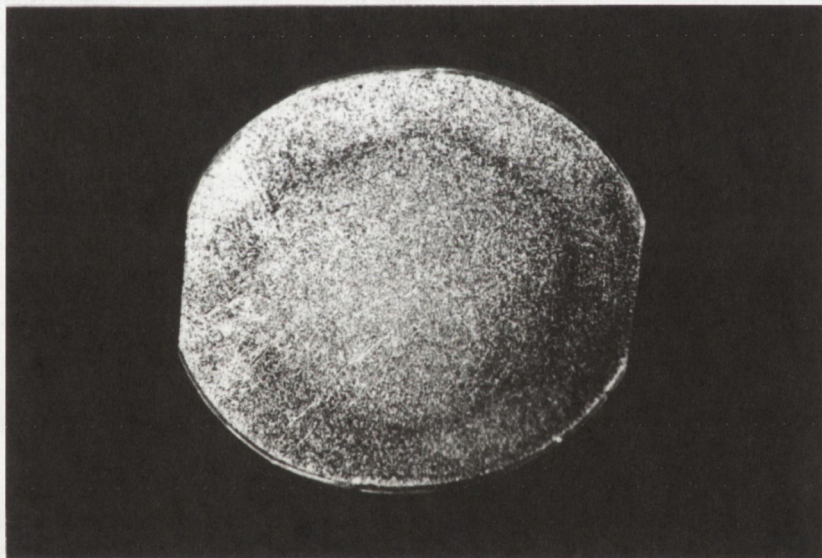
Tabela 6 ilustruje rozkład dyslokacji na płytkach wyciętych z kryształów o różnych średnicach i orientacjach. Bardzo mała gęstość dyslokacji w płytce kryształu LNO, wyciąganego wzdłuż osi "Y" wskazuje, że ta orientacja pozwala na otrzymywanie kryształów LNO o wysokiej jakości optycznej.

Duża gęstość dyslokacji w osi kryształu o dowolnej średnicy pozwala sądzić, że są one wynikiem zmian frontu krystalizacji podczas wzrostu.

Tabela 6. Rozkład gęstości dyslokacji w kryształach LiNbO_3 o różnej średnicy i orientacji.
Table 6. Etch pit density in LiNbO_3 crystals having different diameter and orientation.

Średnica kryształu [mm]	$1/\text{cm}^2, (*10^4)$ Środek płytki	$1/\text{cm}^2, (*10^4)$ Połowa promienia	$1/\text{cm}^2, (*10^4)$ Krawędź boczna
40 "Z"	4,7	2,3	2,5
55 "Z"	4,3	3,2	3,5
100 "Z"	4,5	1,6	2,5
55 "Y"	0,083	0,077	0,096

Przedstawiony na Rys.33 rozkład dyslokacji w płytce wyciętej prostopadle do osi wzrostu "Z" kryształu LNO uwidacznia wąski pierścień o znacznie mniejszej gęstości dyslokacji niż na pozostałym obszarze płytki. Taki pierścień o małej gęstości dyslokacji wynika również z obliczeń teoretycznych, co by wskazywało na naprężenia cieplne jako źródło ich generacji (Rys.22 i 23). Pierścienie o mniejszej gęstości dyslokacji, chociaż o różnej szerokości, obserwowane były na każdej płytce wyciętej prostopadle do osi wzrostu kryształu LNO.



Rys.33. Rozkład dyslokacji w płytce wyciętej prostopadle do osi wzrostu kryształu LNO, wyciąganego wzdłuż osi "Z".

Fig.33. Etch pit density distribution in LNO wafer cut perpendicular to „Z” growth axis.

8. PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań teoretycznych i doświadczalnych wynika, że teoretyczny model rozkładu radialnej różnicy temperatur RTD między osią, a powierzchnią boczną kryształu, może być użyty do określenia maksymalnych naprężeń w czasie wzrostu kryształu, jak również do określenia warunków wzrostu, w szczególności osiowego gradientu temperatury w otoczeniu kryształu, umożliwiającego wytwarzanie kryształów bez pęknięć. Znając krytyczną wartość naprężenia wywołującego pęknięcie, można teoretycznie obliczyć maksymalny, dopuszczalny gradient temperatury dla założonej średnicy kryształu. Ma to istotne znaczenie dla kryształów tlenkowych wymagających stosowania dużych gradientów temperatury.

Rozkład naprężeń cieplnych w kryształach tlenkowych, silnie zależy od rozkładu temperatury w otoczeniu kryształu, w pobliżu jego frontu krystalizacji oraz od parametrów wzrostu i własności kryształu, scharakteryzowanych przez bezwymiarową liczbę Biota. Gradient temperatury w obszarze oddalonym od frontu krystalizacji nie wpływa znacząco na wielkość naprężeń cieplnych i w rozważaniach może być pomijany.

W trakcie gwałtownego odrywania kryształów tlenkowych od cieczy, wartość naprężeń cieplnych wzrasta o rząd wielkości, które relaksują się do wartości przed oderwaniem w czasie od kilkudziesięciu sekund do kilkudziesięciu minut, w zależności od rodzaju i średnicy kryształu. Znając czas relaksacji maksymalnych naprężeń cieplnych, można odpowiednio zaprojektować sposób odrywania kryształów od cieczy, umożliwiając ich uzyskanie bez pęknięć.

W kryształach tlenkowych, posiadających pewną strefę plastycznej deformacji w temperaturach bliskich temperaturze topnienia, nadmiarowe naprężenia relaksują się głównie przez generację dyslokacji w pobliżu frontu krystalizacji, a ich rozkład i gęstość zależy od orientacji kryształu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Baumann I., Rudolph P., Krabe D., Schalge R.: J. Crystal Growth 128, 1993, 903-908
- [2] Brice J.C.: Acta Electronica 16, 1973, (4), 291-301
- [3] Kobayashi N., Iwaki T.: J. Crystal Growth 73, 1985, 96-110
- [4] Iwaki T., Kobayashi N.: Int. J. Solids Struct. 22, 1986, 3, 307-314
- [5] Jordan A.S., Von Neida A.R., Caruso R.: J. Crystal Growth 70, 1984, 555-573
- [6] Brice J.C.: J. Crystal Growth 42, 1977, 427-430

- [7] Hurlle D. T. J.: Handbook of Crystal Growth (Bulk Crystal Growth 2a, Bacis Techniques), North - Holland, 1994
- [8] Tiller W. A., Uda S.: J. Crystal Growth 129, 1993, 341-361
- [9] Uda S., Shimamura K., Fukuda T.: J. Crystal Growth 155, 1995, 229-239
- [10] Hirata A., Tachibana M., Sugimoto T., Okano Y., Fukuda T.: J. Crystal Growth 131, 1993, 145-152
- [11] Gevelber M. A.: J. Crystal Growth 139, 1994, 271-285
- [12] Trauth J., Grabmaier B. C.: J. Crystal Growth 112, 1991, 451-457
- [13] Derby J.J., Atherton L.J., Gresho P.M.: J. Crystal Growth 97, 1989, 792-826
- [14] Xiao Q., Derby J.J.: J. Crystal Growth 139, 1994, 147-157
- [15] Derby J.J., Xiao Q.: J. Crystal Growth 112, 1991, 451-457
- [16] Kopetch H.: J. Crystal Growth 88, 1988, 71-86
- [17] Dornberger E., Von Ammon W., Van den Bogaert N., Dupert F.: J. Crystal Growth 166, 1996, 452-457
- [18] Van den Bogaert N., Dupert F.: J. Crystal Growth 166, 1996, 452-457
- [19] Santoz M.T., Rojo J.C., Cintaz A., Arizmendi L., Dieguez E.: J. Crystal Growth 156, 1995, 413-420
- [20] Krishnamurthy D. et al.: J. Crystal Growth 141, 1994, 371-375
- [21] Carruthers J.R.: J. Crystal Growth 36, 1976, 212-214
- [22] Whiffin P. A. C., Bruton T. M., Brice J. C.: J. Crystal Growth 32, 1976, 205-210
- [23] Brice J.C., Whiffin P. A. C.: J. Crystal Growth 38, 1977, 245-248
- [24] Brandle C.D., J. Crystal Growth 57, 1982, 65-70
- [25] Berkowski M.: Wzrost Kryształów. Redakcja K. Sangwala, WSP, 1990
- [26] Lee S.H., Kim J.K., Cho S.H., Yoon E.P.: J. Crystal Growth 125, 1992, 175-180
- [27] Miller D.C., Valentino A.J., Shick L.K.: J. Crystal Growth 44, 1978, 121-134
- [28] Muller G.: J. Crystal Growth 128, 1993, 26-36
- [29] Kitamura K. et al: J. Crystal Growth 62, 1983, 351-359
- [30] Gloubokov A.: Ph. D. Thesis (Advisor: A. Pajączkowska), Warszawa, 1996, 46-48
- [31] Cockayne B.: J. Crystal Growth 3, 4, 1968, 60-70
- [32] Reiche P., Uecker R., Gančov S.: wystąpienie na konferencji ICSC-F'96, Jaszowiec, Polska, 1996
- [33] Stacy W.T.: J. Crystal Growth 24/25, 1974, 137-143
- [34] Carruthers J.R.: J. Crystal Growth 32, 1976, 13-26
- [35] Vere A.W.: J. Materials Science 3, 1968, 617-621
- [36] Uecker R. et al: J. Crystal Growth 137, 1994, 278-282
- [37] Schezov C.E., Samarasekera I.V, Weinberg F.: J. Crystal Growth 85, 1987, 142-147
- [38] Miyazaki N., Uchida H., Tsukada T., Fukuda T.: J. Crystal Growth 162, 1996, 83-88

- [39] Tang D.Y., et al: *J. Crystal Growth* 123, 1992, 445-450
- [40] Billig E.: *Proc. Roy. Soc. A* 235, 1958, 37-55
- [41] Penning P.: *Philips Res. Repts* 13, 1958, 79-97
- [42] Hornstra J., Penning P.: *Philips Res. Repts* 14, 1959, 237-249
- [43] Indenbom V.L., Osvensky V.B.: *Growth of Crystals* 13, 1986, 279-290
- [44] Vakhrameev S.S., Mil'vidskii M.G., Osvensky V.B., Smirnov V.A., Yu. Schelkin F.: *Growth of Crystals* 12, 1984, 296-301
- [45] Szabó G.: *J. Crystal Growth* 73, 1985, 131-141
- [46] Van Der Hart A., Uelhoff W.: *J. Crystal Growth* 51, 1981, 251-266
- [47] Kim K., Smetana P.: *J. Crystal Growth* 100, 1990, 527-528
- [48] Kelly K.W., Koai K., Motakef S., (part I) *J. Crystal Growth* 113, 1991, 254-264
- [49] Kelly K.W., Motakef S., Koai K. (part II) *J. Crystal Growth* 113, 1991, 265-278
- [50] Lambropoulos J.C.: *J. Crystal Growth* 80, 1987, 245-256
- [51] Hwang C.C., Lin S.: *J. Crystal Growth* 149, 1995, 147-152
- [52] Zou Y.F., Zhang H., Prasad V.: *J. Crystal Growth* 166, 1996, 476-482
- [53] Armstrong R.W., Ruff A.W., Shin H.: *Materials Science and Engineering A209*, 1996, 91-96
- [54] Brice J.C.: *J. Crystal Growth* 2, 1968, 395-401
- [55] Rea S.N.: *J. Crystal Growth* 54, 1981, 267-274
- [56] Derby J.J., Brown R.A., Geyling F.T., Jordan A.S., Nikolakopoulou G.A.: *J. Electrochem. Soc.* 132, 2, 1985, 470-482
- [57] Derby J.J., Brown R.A.: *J. Crystal Growth* 74, 1986, 605-624
- [58] Xiao Q., Derby J.J.: *J. Crystal Growth* 129, 1993, 593-609
- [59] Yi K.W., Chung H.T., Lee H.W., Yoon J.K.: *J. Crystal Growth* 129, 1993, 593-609
- [60] Kobayashi N.: *J. Crystal Growth* 147, 1995, 382-389
- [61] Kobayashi N., Arizumi T.: *Japanese J. Applied Physics* 9, 1970, 4, 361-367
- [62] Kobayashi N., Arizumi T.: *Japanese Journal of Applied Physics* 9, 1970, 10, 1255-1259
- [63] Kobayashi N., Arizumi T.: *J. Crystal Growth* 49, 1980, 419-425
- [64] Arizumi T., Kobayashi N.: *J. Crystal Growth* 13/14, 1972, 615-618
- [65] Atherton L.J., Derby J.J., Brown R.A.: *J. Crystal Growth* 84, 1987, 57-78
- [66] Derby J.J., Brown R.A.: *J. Crystal Growth* 87, 1988, 251-260
- [67] Dupert F., Ryckmans Y., Wouters P., Crochet M.J.: *J. Crystal Growth* 79, 1986, 84-91
- [68] Michelčić M., Wingerath K.: *J. Crystal Growth* 97, 1989, 42-49
- [69] Bottaro A., Zebib A.: *J. Crystal Growth* 97, 1989, 50-58
- [70] Zalewski E., Żmija J.: *Acta Physica Polonica A51*, 6, 1977, 807-817
- [71] Zalewski E., Żmija J.: *Acta Physica Polonica A51*, 6, 1977, 819-826

- [72] Okano Y., Fukuda T., Hirata A., Takano N., Tsukada T., Hozawa N., Imaishi N.: J. Crystal Growth 109, 1991, 94-98
- [73] Derby J.J., Xiao Q.: J. Crystal Growth 13/14, 1972, 615-618
- [74] Xiao Q., Derby J.J.: J. Crystal Growth 87, 1988, 251-260
- [75] Xiao Q., Derby J.J.: J. Crystal Growth 128, 1993, 188-194
- [76] Korpela S.A., Ni J., Chait A., Kassemi M.: J. Crystal Growth 165, 1996, 455-462
- [77] Brandon S., Derby J.J.: J. Crystal Growth 110, 1991, 481-500
- [78] Vizman D., Nicoara I., Nicoara D.: J. Crystal Growth 169, 1996, 161-169
- [79] Antonov P.I., Bakholdin S.I., Tropp E.A., Yuferev V.S.: J. Crystal Growth 50, 1980, 62-68
- [80] Yuferev V.S., Vasil'ev M.G.: J. Crystal Growth 82, 1987, 31-38
- [81] Yuferev V.S., Vasil'ev M.G., Stefanova L.A., Kolesnikova E.N.: J. Crystal Growth 128, 1993, 144-151
- [82] Blumenthal W.R., Philips D.S.: J. Am. Ceram. Soc. 79, 1996, 1047-1052
- [83] Deng S.: J. Materials Science 31, 1996, 6077-6083
- [84] Nicoara I., Vizman D., Nicoara D.: J. Crystal Growth 169, 1996, 102-109
- [85] Gansheng L., Zhenzhu S., Xibin G., Jinhua W., Ying C., Jifeng C.: J. Crystal Growth 106, 1990, 524-530
- [86] Matsumura S.: J. Crystal Growth 51,1, 1981, 41-46
- [87] Hobler T.: Ruch ciepła i wymienniki, Warszawa, WNT, 1971
- [88] Muller G.: International Summer School on Growth and Characterization of Crystals, Cracow-Krynica, Poland, 1994, (wykład)
- [89] Gevelber M.A., Stephanopoulos G.: J. Crystal Growth 84, 1987, 647-668
- [90] Naprężenia cieplne, pod redakcją Z. Orłosa, Warszawa, PWN, 1991
- [91] Satunkin G.A., Rossolenko S.N.: Crystal Research and Technology 21, 1986, 1125-1138
- [92] Rossolenko S.N., (rozmowa prywatna)
- [93] Bednarski T.: Mechanika plastycznego płynięcia. Warszawa, PWN, 1995
- [94] Gałązka Z., Zator W.: Urządzenie do monokryształizacji metodą Czochralskiego, zgłoszenie patentowe nr P. 303 374
- [95] Gałązka Z., Zator W.: Urządzenie do monokryształizacji metodą Czochralskiego, patent nr. PL 171737
- [96] Kalejs J.P., Ettouney H.M., Brown R.A.: J. Crystal Growth 65, 1983, 316-323

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THERMAL AND RESIDUAL STRESSES IN SOME OXIDE SINGLE CRYSTALS

SUMMARY

Mathematical model of temperature distribution and forming of thermal stresses in growing crystal by Czochralski technique was worked out. Model includes anisotropic of heat conductions of crystal and heat exchange by radiation taking into consideration, cylindrical and rectangular shape of crystal. Dynamical changes of temperature and their influence on thermal stresses while finish of growth process were considered. Measurement of stresses in LiNbO_3 crystals were done and results confirmed theoretical calculations.

Condition of formation conical part of crystal in the begining stage of the growth and their influence on further growth were theoretically considered.

Similar calculations concerning of the growth conditions and thermal stresses were done for SrLaAlO_4 (SLA) and SrLaGaO_4 (SLG) crystals used as substrates for HTC films.

Wykaz stosowanych skrótów

- CRSS - Critical Resolved Shear Stress
 - (naprężenia krytyczne powyżej których generowane są dyslokacje)
- EFG - Edge-Defined Film-fed Growth
 - (wzrost kryształów o założonych kształtach)
- HT-CM - Hydrodynamic Thermal-Capillary Model
 - (model uwzględniający transport ciepła na drodze konwekcji i przewodnictwa)
- QSSM - Quasi Steady State Model
 - (model prawie stacjonarny)
- RTD - Radial temperature Difference Distribution
 - (rozkład radialnej różnicy temperatur)
- SSM - Steady State Model
 - (model stacjonarny)
- TCM - Thermal-Capillary Model
 - (model uwzględniający transport ciepła na drodze przewodnictwa)
- USM - Unsteady State Model
 - (model niestacjonarny)

*Składam serdeczne podziękowania
promotorowi doc. dr hab. inż. Tadeuszowi Łukasiewiczowi
za okazaną pomoc, opiekę naukową i cenne uwagi dotyczące
niniejszej pracy.*

*Dziękuję bardzo T. Szejnikie
za pomoc w realizacji obliczeń numerycznych,*

*mgr inż. Andrzejowi Bajorowi
za pomoc w realizacji pomiarów optycznych*

*oraz prof. dr hab. Annie Pajczkowskiej, inż. Wacławowi Zatorowi,
mgr Markowi Świrkowiczowi, inż. Jarosławowi Kisielewskiemu,
mgr Andrzejowi Kłosowi, mgr Izabeli Prackiej,
mgr inż. Waldemarowi Gierszowi, mgr inż. Włodzimierzowi Szyrskiemu,
mgr inż. Barbarze Kaczmarek, Danucie Wenskiej,
mgr Zygmuntowi Frukaczowi, mgr Zygmuntowi Weydmanowi i
Tadeuszowi Telakowi
za cenne wskazówki i okazaną pomoc w wykonywaniu pracy.*

*Dziękuję
Dyrekcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych
za stworzenie warunków do realizacji niniejszej pracy.*

OD REDAKCJI

W ramach serii „Prace ITME” ukazały się następujące zeszyty:

- Nr 41 - 1994 Piotr Nagłowski
Matematyczny model filtru z falą powierzchniową
- Nr 42 - 1994 Inżynieria Materiałów - Materiały Elektroniczne
I Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN
- Nr 43 - 1994 Marek Berkowski
Wzrost monokryształów wieloskładnikowych związków tlenkowych
metodą Czochralskiego
- Nr 44 - 1994 Wojciech Wierzchowski
Badania realnej struktury monokryształów i warstw epitaksjalnych
z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego i symulacji
obrazów dyfrakcyjnych
- Nr 45 - 1995 Maria Palczewska
Charakteryzacja defektów paramagnetycznych w związkach pół-
przewodnikowych typu $A^{III}B^V$ metodą ESR
- Nr 46 - 1995 Anna Wehr
Wpływ miedzi na złącza międzyfazowe srebro-nikiel
- Nr 47 - 1996 Andrzej Bajor
Some problems of optical inhomogeneity testing in crystalline
materials by imaging polarimetry
- Nr 48 - 1996 Zbigniew S. Rak
Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki
z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących
- Nr 49 - 1997 Inżynieria Materiałów Elektronicznych
II Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN
- Nr 50 - 1997 Grzegorz Gawlik
Wpływ warunków implantacji i obróbki cieplnej na strukturę stopów
żelaza
- W przygotowaniu:**
- Nr 52 -1998 Agnieszka Grabias
Struktura i własności magnetyczne amorficznych i nanokryształic-
nych stopów $FeZrBCu$
- Nr 53 -1999 Dariusz Kaliński
Opracowanie spoiwa kompozytowego do spajania ceramiki korundo-
wej z metalami

