

# Otrzymywanie i badanie własności elektrycznych monokrystalicznych ciał stałych – wprowadzenie

*George M. Honig*

*Department of Chemistry, Purdue University, USA*

## Część I

### Hodowla monokryształów

Artykuł jest pisemną wersją referatu wygłoszonego przez Profesora Honiga dla uczniów – uczestników Przedszkola Fizyki i uczestników Szkoły Fizyki Teoretycznej w Zakopanem w czerwcu 2000 roku.

#### Wprowadzenie

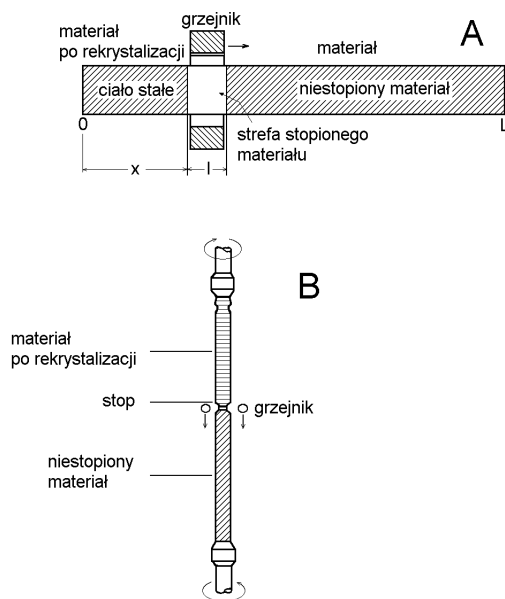
Badania własności fizycznych krystalicznych ciał stałych wymagają często dysponowania nie tylko wysokiej klasy przyrządami pomiarowymi, ale także wysokiej jakości próbkami o ściśle określonych własnościach fizycznych i chemicznych. W wielu przypadkach konieczne jest dysponowanie próbkami monokrystalicznymi o dużych rozmiarach przestrzennych. W przyrodzie kryształy tego typu występują niezwykle rzadko, dlatego konieczne jest sztuczne wytwarzanie próbek monokrystalicznych w warunkach laboratoryjnych. Metody otrzymywania monokryształów rozwijane są od dawna w wielu laboratoriach na całym świecie. Można wręcz mówić o wyodrębnieniu się całej, nowej gałęzi działalności naukowej związanej z produkcją monokryształów.

W tej części artykułu przedstawione zostaną wybrane, dziś najczęściej stosowane metody otrzymywania monokryształów wraz z ich krótką charakterystyką. Z konieczności omówione zostaną jedynie idee, na których opierają się poszczególne metody, bez zagłębiania się w szczegóły techniczne.

#### Różne metody otrzymywania monokryształów

Jedną z najprostszych metod otrzymywania monokryształów (niewymagającą skomplikowanej aparatury technicznej) jest **metoda topnienia strefowego** (zone melting technique). Przed przystąpieniem do właściwego procesu „monokryształizacji” materiału polikrystalicznego za pomocą tej metody, należy wyjściowy materiał polikrystaliczny odpowiednio przygotować. W specjalnych prasach ciśnieniowych należy sprasować materiał polikrystaliczny do postaci wydłużonego

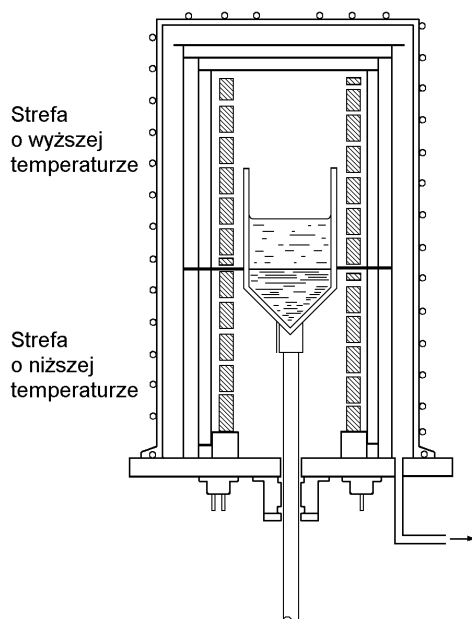
cylindra (pręta). Dopiero tak przygotowaną próbkę można umieścić w aparaturze, za pomocą której przeprowadzana będzie monokryształizacja. Zasadniczym elementem aparatury do monokryształizacji próbki metodą topnienia strefowego jest ruchomy grzejnik w kształcie wydłużonego pierścienia (Rys. 1).



Rys.1. Schemat aparatury do otrzymywania monokryształów: A) metodą topnienia strefowego; B) metodą ruchomych stref

Wyjściowa próbka polikrystaliczna musi być sprasowana do takich rozmiarów, aby mieściła się wewnątrz pierścienia grzewczego. Po umocowaniu próbki w odpowiednich uchwytach wewnątrz pierścienia grzewczego pierścień grzewczy nagrzewa się do temperatury wyższej niż temperatura topnienia materiału, z którego wykonana jest próbka. Następnie bardzo wolno przesuwa się go wzdłuż próbki (Rys. 1). Jak pokazano na rysunku 1, próbka może być ustawiona poziomo lub pionowo względem podłoża, mówimy wówczas odpowiednio: o technice topnienia strefowego (zone melting) lub technice ruchomych stref (floating zone). Jak już wspominaliśmy, pierścień grzewczy ogrzewany jest do temperatury wyższej niż temperatura topnienia materiału, z którego wykonana jest próbka, dlatego obszar próbki znajdujący się w danej chwili wewnątrz pierścienia grzewczego ulega stopieniu. Powstała ciecz utrzymywana jest na swoim miejscu dzięki siłom napięcia powierzchniowego. Przy powolnym ruchu pierścienia grzewczego wzdłuż próbki, strefa stopionego materiału przesuwa się, a w miejscu, w którym uprzednio znajdował się grzejnik, pod wpływem spadku temperatury rozpoczyna-

ją się procesy rekrytalizacji i zaczyna powstawać monokryształ. Jak widać jest to prosta technicznie metoda, co więcej, nie jest tu konieczne stosowanie żadnych naczynek czy specjalnych tygli. Jej stosowanie ograniczone jest jednak do materiałów o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia.

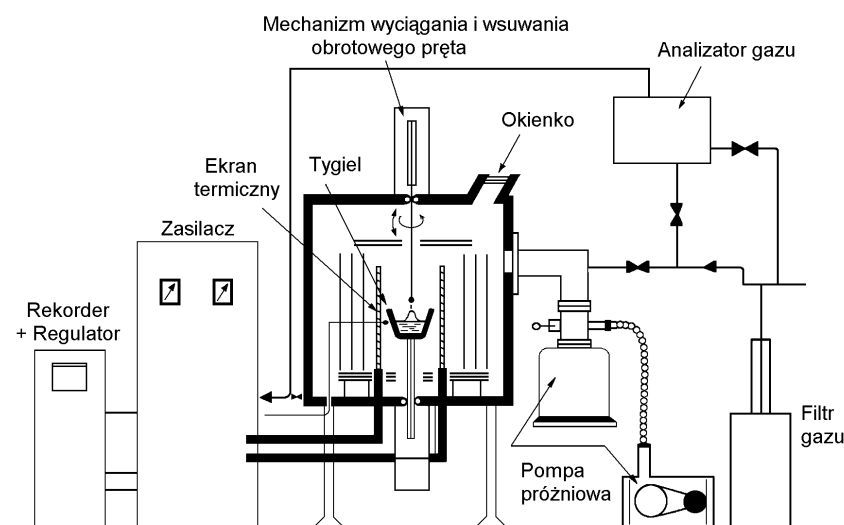


Rys. 2. Schemat aparatury do otrzymywania monokryształów metodą Bridgmana

Bardziej zaawansowaną metodą otrzymywania monokryształów jest **metoda Bridgmana**. Na rysunku 2 przedstawiony został schemat aparatury służącej do produkcji monokryształów tą metodą. Wyjściowy materiał polikrystaliczny umieszczony jest tu w specjalnym tyglu. Tygiel ten może się przesuwac wewnątrz grzejnika w górę lub w dół. W górnym położeniu tygiel ogrzewany jest najmocniej, aż do stopienia znajdującego się w nim materiału, po czym bardzo wolno przesuwany jest w dół. Część materiału, znajdująca się najbliżej denka tygla schładzana zostaje najwcześniej. Tworzą się w ten sposób zarodki krystalizacji, które w miarę obniżania temperatury w coraz większych partiach tygla narastają, tworząc monokryształy. W tej metodzie bardzo często stosuje się specjalne tygle, których denko ma kształt stożka. Zmniejsza to bowiem liczbę powstających zarodków krystalizacji. Idealną sytuacją jest powstanie tylko jednego centrum wzrostu i w efekcie jednego monokryształu.

Alternatywą do metody Bridgmana jest **metoda Czochralskiego-Kyro-poulusa**. Na rysunku 3 przedstawiony został schemat aparatury przeznaczonej do

otrzymywania monokryształów tą metodą. W przeciwieństwie do metody Bridgmana w metodzie Czochralskiego-Kyropoulusa tygiel ze stopionym materiałem polikrystalicznym jest nieruchomy. Do tygla wsuwany jest specjalny, wirujący pręt, chłodzony wodą. Ciecz znajdująca się w tyglu wciągana jest na wsuwany pręt siłami napięcia powierzchniowego i zaczyna na tym pręcie krystalizować. Powstałe zarodki krystalizacji podczas powolnego wyciągania pręta z tygla ze stopionym materiałem polikrystalicznym zaczynają rosnąć, tworząc monokryształy.

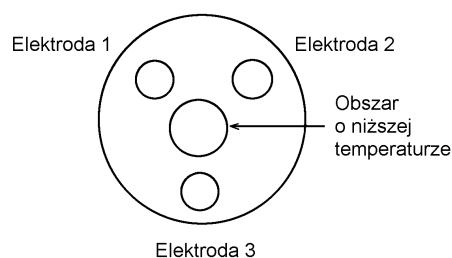


Rys. 3. Schemat aparatury do otrzymywania monokryształów metodą Czochralskiego-Kyropoulusa

Metoda ta ma dodatkowo tę zaletę, iż możliwe jest kontrolowanie atmosfery gazów znajdujących się tuż nad powierzchnią stopionego materiału polikrystalicznego, co z kolei pozwala na kontrolowanie składu chemicznego powstających monokryształów. Jej ograniczeniem jest jednak to, iż niektóre związki chemiczne wchodzące w skład stopionego materiału mogą reagować z naczynkiem (ściślej, z materiałem, z którego wykonano tygiel).

Inną, często stosowaną „rodziną” metod otrzymywania monokryształów, są metody, w których próbki stapiane są poprzez **ogrzewanie w łuku elektrycznym**. W najprostszym przypadku próbka umieszczona na anodzie paruje, a wytworzone w ten sposób pary reagują z atmosferą plazmy w łuku elektrycznym, po czym osiadają na katodzie tworząc monokryształy. Najczęściej spotykaną odmianą tej metody jest metoda trójlukowa Reeda. Jak widać na rysunku 4, trzy wytworzone łuki elektryczne penetrują obszary peryferyjne grafitowego tygla, co powoduje, że

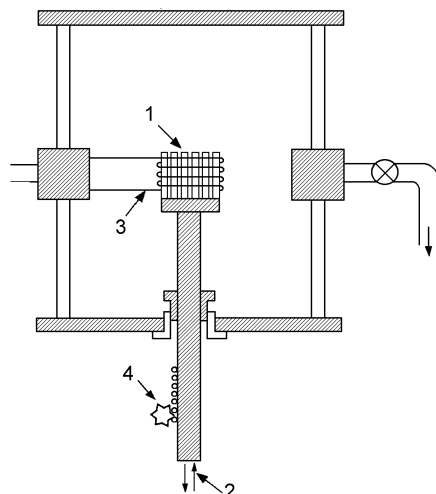
topnieje znajdujący się w nim materiał. Grafitowy tygiel umieszczony jest wewnątrz miedzianego cylindra chłodzonego wodą. Po stopieniu materiału znajdującego się w tyglu, do tygla wsuwany jest specjalny pręt chłodzony wodą. Wsuwany on jest do środkowego obszaru tygla (Rys. 4), gdyż jest to obszar o stosunkowo najniższej temperaturze, bowiem łuki elektryczne, jak wspomniano, penetrują wyłącznie obszary peryferyjne, co widać na rysunku 4 (widok z góry). Po zetknięciu pręta ze stopionym materiałem pręt jest wysuwany i następuje na nim krystalizacja – wzrost monokryształu. Doświadczony technik laboratoryjny potrafi w ten sposób uzyskać („wyciągnąć”) monokryształ o wielkości cienkiego wkładu do ołówka automatycznego. Metoda ta ma jednak dwa ograniczenia. Po pierwsze, w atmosferze nad stopionym materiałem nie może znajdować się tlen (stosowana jest atmosfera gazów szlachetnych), gdyż mógłby on powodować szybką korozję rozgrzanych do wysokiej temperatury elektrod, a ponadto stopiony materiał musi pozostawać w atmosferze gazów szlachetnych w stałym składzie chemicznym. Po drugie, łuk elektryczny jest permanentnie niestabilny i dlatego nie jest możliwe utrzymywanie ciągłości pracy takiego układu przez dłuższy czas.



Rys. 4. Urządzenie do otrzymywania monokryształu trójłukową metodą Reeda (widok z góry)

Ostatnią metodą otrzymywania monokryształów, jaką w tym artykule zaprezentujemy, jest metoda nazywana metodą topnienia materiału z wykorzystaniem naturalnej osłony w postaci zimnego tygla utworzonego z niestopionego materiału. Schemat aparatury przedstawiony został na rysunku 5. Zasadniczym elementem tego przyrządu jest zespół prętów (1) umocowanych blisko siebie na metalowym podłożu. Pręty te są umieszczone względem siebie na okręgu w jednakowych odległościach, tworząc coś w rodzaju cylindrycznej klatki. Wraz z metalicznym podłożem są one chłodzone wodą (2) – muszą być bowiem cały czas zimne. Zarówno pręty jak i metaliczne podłoże mogą być przesuwane w górę lub w dół i w ten sposób wsuwane lub wysuwane ze zwojnicy (3), do której podłącza się generator prądu o wysokiej częstotliwości. Przez zwojnicę może płynąć prąd o częstotliwościach do 3 MHz i o mocy do 50 kW. Łuki pomiędzy prętami pozwalają wnikać do wnętrza falam elektromagnetycznym wytwarzanym przez zwojnicę. Sproszkowany materiał, z którego otrzymane mają być monokryształy,

umieszczany jest wewnątrz cylindrycznej klatki utworzonej przez opisane wcześniej pręty. Częstki tego materiału, które znajdują się blisko dna (metalowej podstawy) i brzegów (prętów) cylindrycznej klatki (po wsunięciu ich do zwojnicy), pozostają cały czas w temperaturze bliskiej temperatury pokojowej, gdyż mają na ogół zbyt duży opór właściwy, aby móc roztopić się pod wpływem pola elektromagnetycznego wytworzonego przez zwojnicę.



Rys. 5. Schemat aparatury do otrzymywania monokryształów metodą topnienia materiału z wykorzystaniem naturalnej osłony

Natomiast cząstki sproszkowanego materiału, które znajdują się w środku klatki (daleko od ścianek) oddziałują z promieniowaniem elektromagnetycznym i zaczynają topnieć. Uzyskana w ten sposób ciecz znajduje się w odległości zaledwie 20 mikrometrów od ścianek klatki, ale jest od nich oddzielona warstwą sproszkowanego materiału, który nie uległ stopieniu, gdyż jak wspomnieliśmy wcześniej, nie oddziaływał z polem elektromagnetycznym. Ta niestopiona warstwa materiału tworzy naturalną osłonę dla części stopionej, oddzielając ją od ścianek klatki; dlatego też czasem mówi się o niej jako o naturalnym, zimnym tyglu (naczyniu). Ciecz powstała po stopieniu części sproszkowanego materiału znajduje się zatem wewnątrz warstwy materiału (w „naczyniu”) o tym samym składzie chemicznym. Po zakończeniu procesu ogrzewania sproszkowanego materiału cylindryczna klatka jest powoli opuszczana i usuwana z wnętrza zwojnicy za pomocą odpowiedniego układu mechanicznego (4). Stopiona część sproszkowanego materiału wyjściowego zaczyna powoli krystalizować, tworząc zbiór monokryształów. Dodatkową cechą tej metody jest możliwość kontrolowania atmosfery

znajdującej się nad stopionym materiałem. Pozwala to utrzymywać stały skład chemiczny próbki podczas krystalizacji.

Niewątpliwą korzyścią płynącą ze stosowania tej metody jest możliwość otrzymywania dużej liczby monokryształów podczas jednego przebiegu całego procesu ich wytwarzania. Metoda ta ma jednak jeszcze inną, dużo ważniejszą zaletę. Monokryształy uzyskane za pomocą tej metody są chemicznie czyste. Ze względu na to, iż tylko część próbki ulega stopnieniu, wewnątrz naczynka (tygla) tworzy się naturalna warstwa niestopionego materiału, która izoluje stop od ścianek naczynka. Warstwa ta uniemożliwia kontakt stopu z materiałem, z którego został wykonany tygiel, eliminując tym samym możliwość zajścia niepożądanych procesów chemicznych między materiałem, z którego wykonany został tygiel i stopem. Ponadto krystalizacja prowadzona jest na niestopionej warstwie próbki, czyli na podłożu o tym samym składzie chemicznym co produkowane monokryształy. Takie warunki eksperymentalne gwarantują wysoką czystość chemiczną otrzymywanych monokryształów. Jednak i ta metoda ma swoje ograniczenia. Po pierwsze, materiał, z którego chcemy uzyskać monokryształy, musi mieć w pokojowej temperaturze stosunkowo dużą oporność właściwą, tak aby utworzona naturalna osłona z niestopionego materiału była odporna na działanie pola elektromagnetycznego. Po drugie, stopiona część materiału musi być stabilna w atmosferze utrzymywanej nad próbką. Z tego powodu, metoda ta na przykład nie nadaje się do krystalizacji tlenków, gdyż wymagają one stosowania dużych ciśnień w celu zapewnienia stabilności swoich stopów.

Monokryształy otrzymane jedną z opisanych wyżej metod mogą być wykorzystywane w badaniach własności fizycznych krystalicznych ciał stałych (np. własności elektrycznych, magnetycznych, optycznych itp.). W drugiej części tego artykułu (w następnym *Fotonie*) opisane zostaną pokrótce, na bardzo elementarnym poziomie, niektóre własności elektryczne materiałów krystalicznych. Pomiar tych własności (wielkości, które je charakteryzują) i porównanie z przewidywaniami teoretycznymi były możliwe dzięki wytworzeniu odpowiednich monokryształów.

Tłumaczył: Robert Podsiadły  
Instytut Fizyki UJ

J.M. Honig  
Department of Chemistry, Purdue University  
West Lafayette, IN 47907, USA  
e-mail: jmh@purdue.edu