

Modelowanie zmian prędkości wzrostu monokryształów kwarcu

1. WSTĘP

Podobnie do innych technologii monokrystalizacji również w metodzie hydrotermalnej istnieje potrzeba prowadzenia wzrostu brył kwarcu ze stałą prędkością. Potrzeba ta uzasadniona jest dwoma względami. Po pierwsze w warunkach jednostajnie stałej krystalizacji dobranie właściwego czasu trwania procesu, parametru który decyduje o uzysku brył wymiarowych, jest proste a po drugie zachowanie stałej prędkości ułatwia otrzymanie materiału bardziej jednorodnego o mniejszych nierównomiernościach w rozkładach domieszek i atomów zanieczyszczeń. Rozkłady te mają istotny wpływ na możliwości aplikacyjne wyrobu. Wiadomo na przykład, że w przypadku wodoru zawężenia zmian koncentracji jonów H^+ w Z-owych sektorach kryształu wyraźnie ogranicza przedział zmienności wartości dobroci elektrycznej rezonatorów wykonanych z takich obszarów [1].

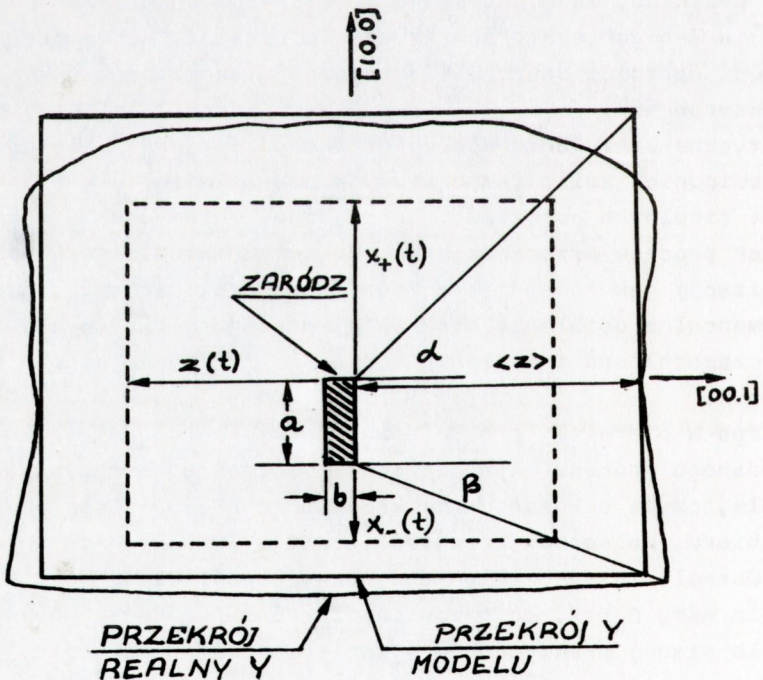
Praktyczne utrzymanie stałej prędkości sprowadza się do programowania odpowiednich zmian temperatury w czasie wzrostu w obu lub jednej ze stref cieplnych autoklawu. Wprowadzane zmiany muszą w odpowiednich momentach procesu przeciwdziałać tym mechanizmom, które spowalniają krystalizację jak również tym które mogą przyspieszać jej przebieg. Eksperymentalne ustalenie efektywnej procedury dla takich zmian jest bardzo czasochłonne i szalenie kosztowne /wartość jednego procesu ok. 3 mln zł./.

Dlatego w pierwszej próbie poznania niektórych własności fizycznych badanego procesu należało ocenić bezpośredni wpływ rozwoju monokryształu, czyli osadzaniu się krzemionki na coraz większej powierzchni odbioru, na spadek prędkości wzrostu wybranych ścian hodowanej bryły. Określenie tych zmian dla różnych postaci funkcji szybkości osadzania masy δ_k/t , po przeprowadzeniu weryfikacji doświadczalnej, stwarzało szansę praktycznego ujawnienia tendencji dominującej tzn: powiększania się, stałości czy też zmniejszania się ilości masy monokrystalizowanej na jednostkę czasu w trakcie ubywania rozpuszczonego wsadu. Poznanie prawidłowości w tym zakresie stanowiło główny cel wy-

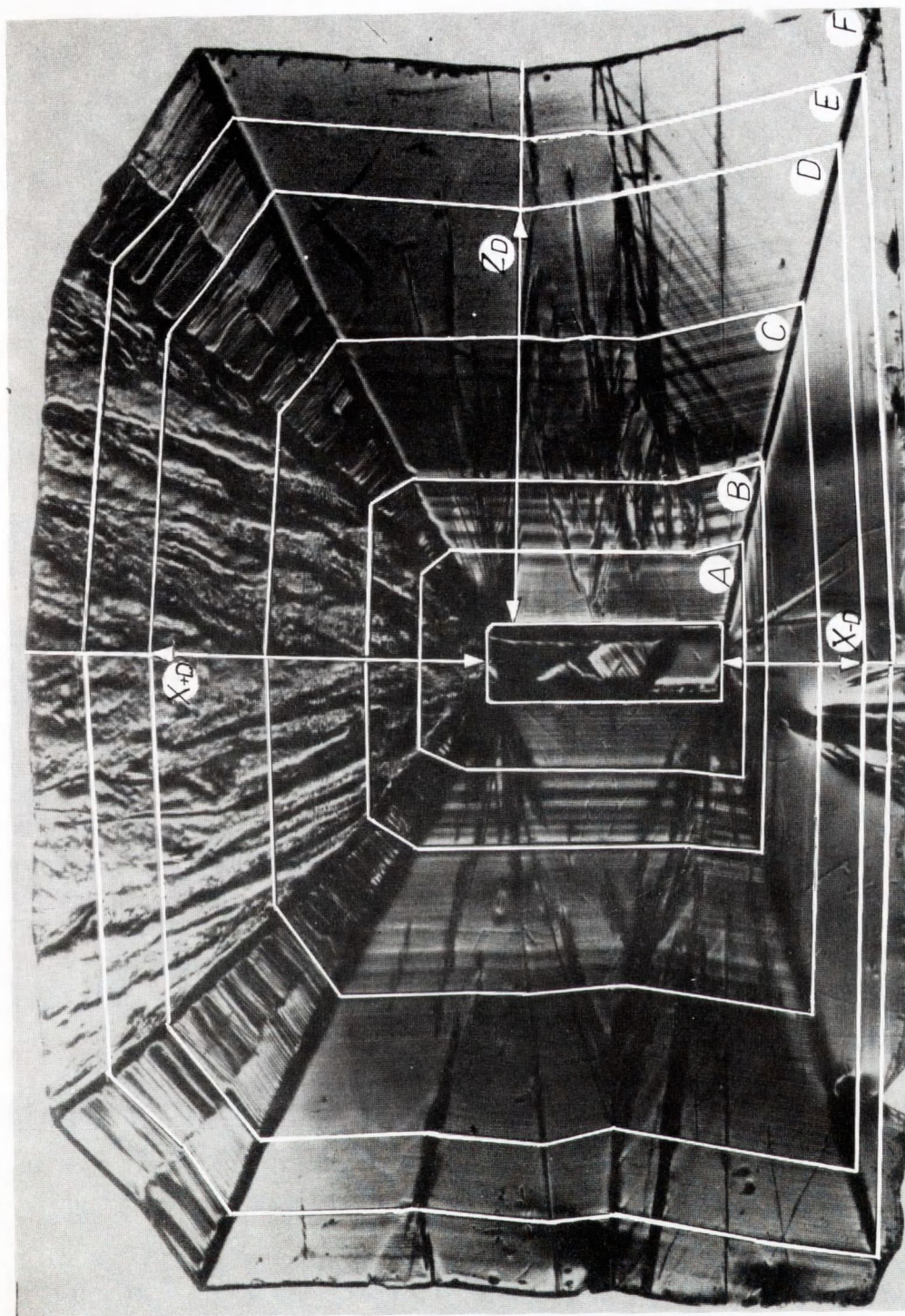
konanych badań. Trafna ocena tych zjawisk powinna właściwie ukierunkować dalsze prace nad doбором i optymalizacją oczekiwanych programów zmian temperaturowych tzn. takich zmian, które zapewniałyby odpowiednią stabilizację prędkości wzrostu monokryształów kwarcu.

2. ZAŁOŻENIA KONSTRUKCYJNE GEOMETRII MODELU KRYSZTAŁU ORAZ JFGO ROZWOJU

Konstrukcja modelu opiera się na dobraniu odpowiedniego pokroju kryształu zastępczego /modelowego/, który w obliczeniach zastępuje kryształ rzeczywisty. Dobór ten należy optymalizować pod kątem uzyskania poprawnego opisu zmian objętości bryły w funkcji zmian jej efektywnych wymiarów. Innymi słowy chodzi o takie zdefiniowanie modelu, który możliwie wiernie oddaje realny przebieg zmian objętości rosnącego monokryształu w funkcji zmian jego określonych wymiarów liniowych. W przypadku syntetycznego monokryształu kwarcu istotne są tylko dwa kierunki wzrostu: $[00.1]$ wzdłuż osi optycznej, /ozn. Z/ i $[10.0]$ wzdłuż osi elektrycznej, /ozn. X, rys. 1/. Wzrost w pierwszym kierunku



Rys. 1. Nałożone przekroje Y kryształu realnego i modelowego



Rys. 2. Rentgenowski topogram Langa przekroju Y monokryształu kwarcu, /białą kreską po grubiono pasma wzrostu ograniczające obszary, których powierzchni korelowano ze wzorem /6//

ku jest prawie izotropowy tzn. że z lewej i prawej strony zarodzi występują porównywalne przyrosty masy, natomiast w drugim kierunku, występuje silna anizotropia prędkości krystalizacji tzn. rozwój bryły z dodatnim zwrotem osi elektrycznej jest zdecydowanie szybszy niż w stronę przeciwną.

Z powyższych wyjaśnień wynika, że rozpatrywany kryształ zmienia swoją objętość głównie przez rozwój przekroju prostopadłego do osi mechanicznej Y /przekrój Y/, którego typowy kształt pokazano na rys. 1. Własność ta upraszcza konstruowanie modelu, sprowadzając zagadnienie do problemu płaskiego, przynajmniej dla użytecznego obszaru bryły tzn. obszaru słupa w którym pokazany przekrój Y pozostaje prawie niezmienniczy. Skokowa modyfikacja kształtu i stopniowy spadek powierzchni przekroju Y występuje jedynie w bezpośrednim sąsiedztwie obu zakończeń zarodzi. W tych obszarach proces krystalizacji ograniczony jest przez płaski rozrost sąsiadujących ze sobą ścian: słupa heksagonalnego /2 ściany/, romboedru dodatniego /3 ściany/, romboedru ujemnego /2 ściany/ i Y-wej ściany zarodzi.

W praktyce obszary zakończeń obejmują nie więcej niż 10% całej masy monokryształu. Uzasadnia to możliwość zastąpienia ich bardziej regularnymi wielościanami bez narażenia się na znaczące błędy. Rozwój dobranego wielościanu polegałby na przesuwaniu się tylko jednej ściany /podstawy/ która stykając się z podstawą graniastosłupa powiększałaby swoją powierzchnię zgodnie z zmianą przekroju Y. Przy takim rozwoju konstruowany model zachowywałby cechy rozwoju naturalnego. W celu określenia prędkości wzrostu realnych ścian kryształu w obu kierunkach krystalizacji [00.1] i [10.0] należało zaproponować taki kształt i przebieg zmian przekroju Y kryształu modelowego, który spełniałby równocześnie dwa warunki:

I. dostatecznie dokładnie odzwierciedlał rzeczywistą zależność $V=V/z/$ tzn. objętości bryły od jej efektywnej połówkowej szerokości z /rys. 1/.

II. dostatecznie dokładnie oddawał realną zależność zachodzącą pomiędzy zmianą wysokości $x/x = x_+ + x_-/$ a zmianą szerokości połówkowej z kryształu /rys. 1/.

Powyższe wymogi stanowiły podstawowe kryteria selekcji w procesie dokonywania wyboru modelowego przekroju Y.

3. WYBÓR KRYSZTAŁU MODELOWEGO

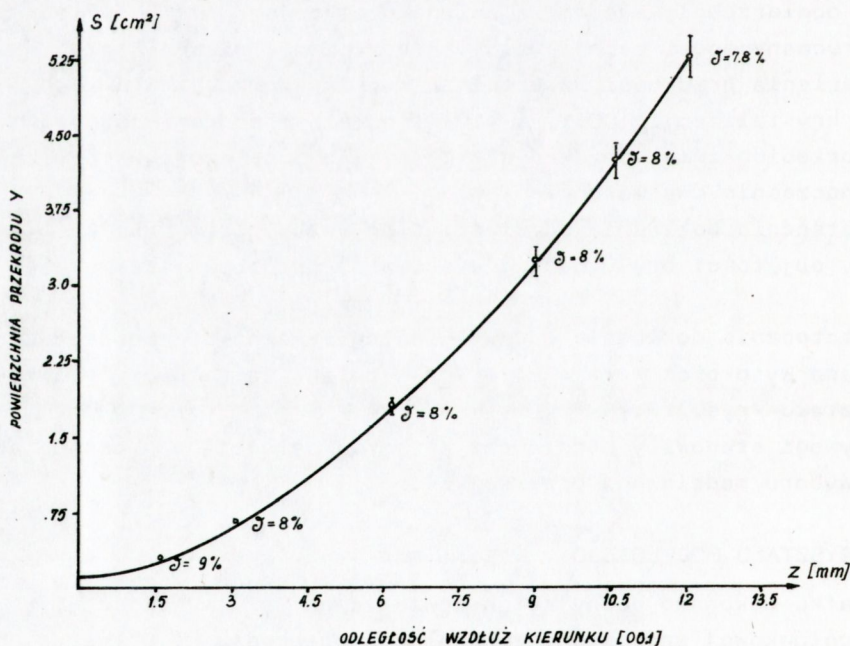
Na początku dokonano oceny zmian powierzchni S_1 i wysokość x_1 w funkcji połówkowej szerokości z_1 realnego przekroju Y. W tym celu posłużono się topogramami rentgenowskimi płytek Y wyciętych z kilku kryształów kwarcu typu $Y_0 -25$ i $Y_0 -35$.

Wyniki dla jednego z analizowanych krwstzałów pokazują rysunki: 2, 3 i 4. W przedstawionym przykładzie S_i i x_i oceniono dla przekrojów /A,B,C,D,E i F/, których kontury dość wyraźnie odwzorowują pasma wzrostu. Powierzchnie przekrojów wyznaczono ze wzoru

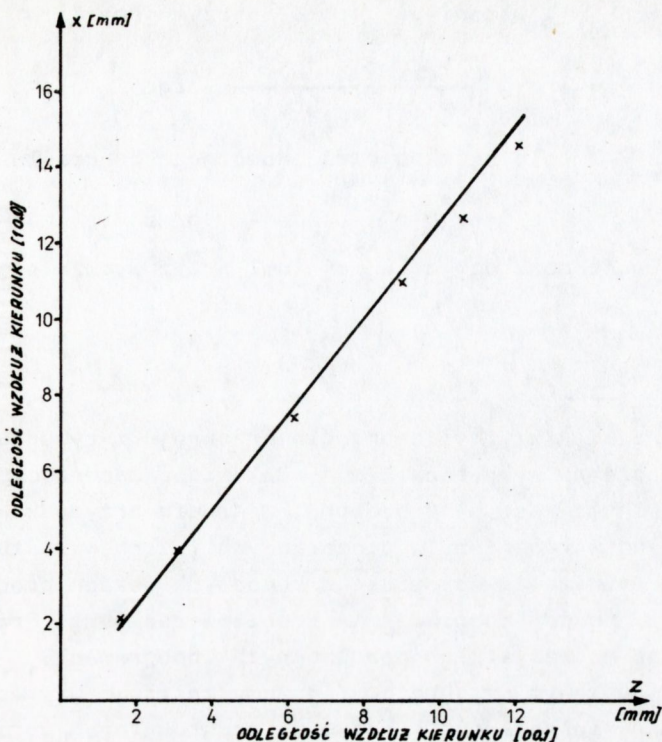
$$S = \frac{m_p}{\rho_p g_p} \quad /1/$$

gdzie: m_p odpowiadało masie przekroju wyciętego z odbitki fotograficznej /pomiar z dokładnością ± 01 g/, ρ_p odpowiadało średniej gęstości papieru fotograficznego wyznaczonej z błędem ± 05 g/cm³ a g_p określało grubość papieru mierzoną z dokładnością ± 001 cm. Błędy średnie powierzchni liczone w przybliżeniu różniczki zupełnej zaznaczono na rysunku 3, a odpowiednie wartości względne podano obok punktów, Odległości: z , x_+ i x_- mierzono wzdłuż linii wykreślonych na topogramie. Dodatkowo zaznaczono na zdjęciu przykładowe odległości: z_D , x_{+D} i x_{-D} dla przekroju D. Zebrane relacje x_i i z_i wyznaczają punkty oznaczone krzyżykami na rys. 4.

Porównując wartości pomiarowe z_i , S_i i x_i określone na podstawie kilku topogramów, z analitycznymi zależnościami funkcyjnymi $S/z/$ i $x/z/$ przetestowanymi dla szeregu rozpatrywanych modeli przekonano się, że bardzo dobre spełnienie kryterium I przy równocześnie dobrym spełnieniu kryterium II osiąga się wybierając przekrój modelu w kształcie



Rys. 3. Zmiany powierzchni $S/z/$ przekroju Y monokryształu modelowego w funkcji efektywnej połówkowej grubości z brzoły /wzdłuż krzywej zaznaczono punkty pomiarowe określone dla realnych przekrojów: A,B,C,D,E i F/



Rys. 4. Zmiany efektywnej wysokości x w funkcji efektywnej połówkowej grubości z modelu bryły /krzyżykami oznaczono punkty pomiarowe dla kryształu realnego z rys. 2/

tańcie prostokąta. Podczas rozwoju prostokąta jego boczne krawędzie pozostają równoległe do analogicznych krawędzi zarodki przemieszczając się wzdłuż kierunku $[00.1]$ zgodnie ze wzrostem obu połówkowych szerokości z /rys. 1/. Ruch dolnej krawędzi prostokąta wiąże zależność

$$x_- = z \operatorname{tg} \beta / \quad /2/$$

gdzie β odpowiada nachyleniu granicy międzysektorowej $Z/-X$ do osi optycznej, natomiast ruch górnej krawędzi prostokąta opisuje zależność

$$x_+ = z \operatorname{tg} \alpha / \quad /3/$$

gdzie kąt α wyznacza się z warunku równości powierzchni obu przekrojów rzeczywistego i modelowego po procesie. Efektywne pole przekroju po procesie tzn. pole prostokąta bez zarodki można wyrazić wzorem

$$S \langle z \rangle = 2 p \langle z \rangle^2 + /2 a + b p / \langle z \rangle \quad /4/$$

przyjmując, że $p = \operatorname{tg} \alpha / + \operatorname{tg} \beta / m$, a i b odpowiadają wymiarom zarodki $a \langle z \rangle$ jest średnią połówkową grubością bryły uzyskaną w badanym procesie /rys. 1/.

Mierząc wartość $S_{\langle z \rangle}$ i wstawiając do /4/ otrzymujemy kąt α

$$\alpha = \arctg \left(\frac{S_{\langle z \rangle} - 2 a \langle z \rangle}{2 \langle z \rangle^2 + b \langle z \rangle} - \text{tg}/\beta/ \right) \quad /5/$$

Analogicznie do /4/ pole przekroju dla dowolnego z określa wzór

$$S/z/ = 2 p z^2 + /2 a + b p/ z \quad /6/$$

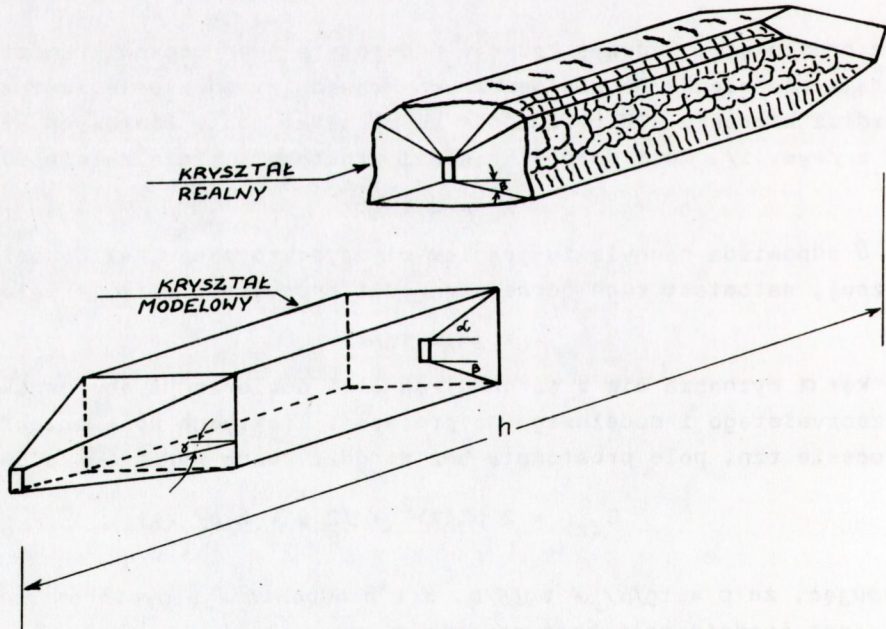
natomiast zależność pomiędzy odległościami x i z wyraża się prostym związkiem

$$x = p z \quad /7/$$

o ile za x podstawimy $x_- + x_+$.

Przebiegi $S/z/$ i $x/z/$, wyliczone dla przekroju z rysunku 2, zaznaczono linią ciągłą na wykresach 3 i 4. Jak widać zgodność $S/z/$ z punktami doświadczalnymi jest bardzo dobra. W drugim przypadku zgodność wyników zależy od wartości z . W początkowych fazach wzrostu otrzymujemy nieznaczne zawyżenie natomiast w końcowych fazach procesu zaniżenie wysokości x w porównaniu z wartościami realnymi. Prawdliwość tę zaobserwowano na wszystkich przebadanych topogramach.

Dysponując modelowym przekrojem Y możemy zastąpić użyteczny obszar monokryształu graniastosłupem opartym na prostokątnych podstawach tego przekroju. Pełne zmodelowanie rozwoju całego monokryształu wymaga uwzględnienia modyfikacji przekroju Y w pobliżu obu zakończeń zarodki.



Rys. 5. Zestawienie pokroju kryształu rzeczywistego i modelowego.

Problem ten rozwiązano zgodnie z sugestiami podanymi w rozdziale 2 zastępując wspomniane obszary identycznymi pryzmami, których mniejsze podstawy odpowiadały przekrojowi zarodźci, a podstawy większe odpowiadały podstawom graniastostłupa. Przy takim wyborze całkowitą objętość modelu udaje się wyrazić jedynie w zależności od z

$$V/z/ = - \left(\frac{10}{3} p \operatorname{tg} \gamma / \right) z^3 - \left(3a \operatorname{tg} \gamma / + \frac{3}{2} pb \operatorname{tg} \gamma / - 2ph \right) z^2 + /2ah + bph/ z \quad /8/$$

przy czym kąt dwusieczny γ pryzm wyznacza się przyjmując równość średniej masy /ozn. $\langle m \rangle$ / monokryształu i modelu po procesie, tzn.:

$$\gamma = \arctg \left(\frac{2ph \langle z \rangle^2 + /2a + bp/h \langle z \rangle - \frac{\langle m \rangle}{\rho}}{\frac{10}{3} p \langle z \rangle^3 + /3a + \frac{3}{2} pb / \langle z \rangle^2} \right) \quad /9/$$

W powyższym wzorze h jest stałą długością brył /rys. 5/ a ρ jest gęstością kwarcu. Wyrażając objętość V/z/ jako czasową funkcję zmiany masy kryształu, tzn.:

$$V/z/ = \frac{m/t/}{\rho} \quad /10/$$

otrzymujemy uwikłane równanie na zmiany szerokości z uzależnione od czasu wzrostu t

$$- \left(\frac{10}{3} p \operatorname{tg} \gamma / \right) z^3 + \left(3a \operatorname{tg} \gamma / + \frac{3}{2} pb \operatorname{tg} \gamma / - 2ph \right) z^2 + /2ah + bph/z = \frac{m/t/}{\rho} \quad /11/$$

Spośród trzech funkcji reprezentujących rozwiązanie powyższego wielomianu sens fizyczny ma jedynie rozwiązanie następującej postaci:

$$z/t/ = 10^{-1} \left(X - 2Y \cos \left(\frac{\pi}{3} + \frac{1}{3} \arccos \left(\frac{\left(z - \frac{m/t/}{\rho} \right)}{Y^3} \right) \right) \right) \quad /12/$$

gdzie

$$X = 2u - 3w$$

$$Y = \left(/2u/ ^2 + /3w/ ^2 + 8uw \right)^{1/2}$$

$$Z = /2u/ ^3 - /3w/ ^3 + 12uw /2u - 3w/$$

$$u = \frac{h}{\operatorname{tg} \gamma /}, \quad w = \frac{a}{p} + \frac{b}{2}$$

Korzystając z /12/ możemy wyznaczyć prędkość wzrostu płaszczyzn (00.1) ponieważ

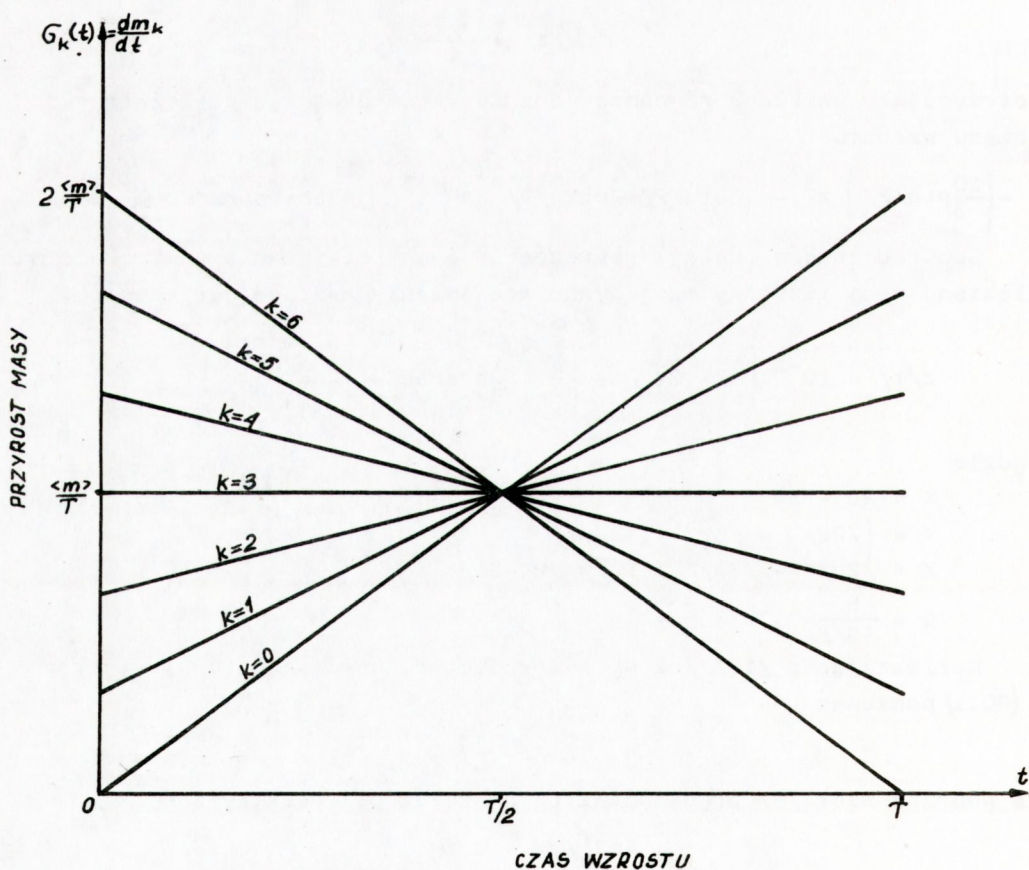
$$v_z/t/ = \frac{dz}{dt} \quad /13/$$

a poprzez wzór /8/ prędkość wzrostu wzdłuż osi elektrycznej x

$$v_x/t/ = p v_z \quad /14/$$

4. WPŁYW POSTACI m/t NA KSZTAŁT KRZYWYCH δ_k/t

W przedstawionej metodzie kluczową rolę odgrywa funkcja m/t . Poznanie tej zależności jest niezbędne do pełniejszej oceny mechanizmów fizycznych występujących podczas hydrotermalnej syntezy. Niestety do chwili obecnej brak jest teorii określającej zmiany m/t nawet dla najbardziej popularnych monokryształów otrzymywanych w typowych warunkach wzrostu. Brak jest również publikacji danych eksperymentalnych w tym zakresie. Przedstawiona sytuacja odzwierciedla trudności związane z praktyczną niemożliwością realizacji pomiaru m/t w warunkach wysokociśnieniowych. Jedynym rozwiązaniem wydaje się być metoda pośrednia, polegająca na generacji pasm wzrostu [2, 3]. Rozwiązanie to opiera się na znacznikowaniu aktualnych położenia frontu krystalizacji poprzez celowe wprowadzanie krótkookresowych zmian temperatury roztworu. Przydatność tej techniki istotnie zależy od umiejętności inicjowania pasm tzn. takiego chwilowego zaburzenia wzrostu, które nie wpływa na zmiany średniej szybkości krystalizacji. Spełnienie tego wymogu



Rys. 6. Pek prostych δ_k/t przyjęty dla określenia analitycznych postaci czasowych zależności przyrostów masy krwstzału

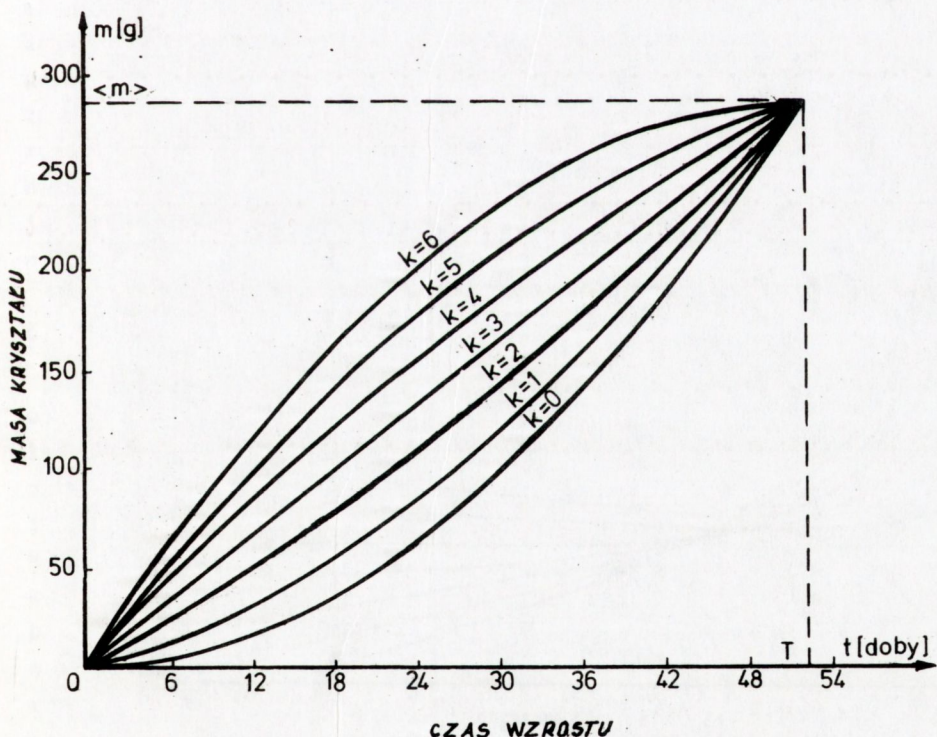
nie jest łatwe zwłaszcza w przypadku dużych autoklawów, wolno reagujących na generowane zmiany mocy układów grzewczych. Prace eksperymentalne prowadzone w powyższym zakresie w Pracowni Monokryształizacji Hydrotermalnej ITME nie zostały jeszcze zakończone.

W tej sytuacji, dysponując niepełnym kompletem danych, zdecydowano się przebadać wpływ postaci funkcji m/t , definiowanej arbitralnie, na przebiegi \dot{m}_k/t dla modelu typowego monokryształu kwarcu $Y_0 - 35$. Analizę ograniczono dla przypadku takich funkcji m_k/t dla których dm_k/dt /ozn. \dot{m}_k / mogą być wyrażone jako liniowo zależne od czasu. W interpretacji fizycznej odpowiada to występowaniu jednostajnych przyrostów lub ubytków krystalizującej masy w trakcie procesu. Przy wyborze \dot{m}_k/t uwzględniono obie sytuacje krańcowe: maksymalnych przyrostów i maksymalnych spadków dla których $d\dot{m}_k/dt$ wynoszą odpowiednio $2\langle m \rangle/T^2$ i $-2\langle m \rangle/T^2$.

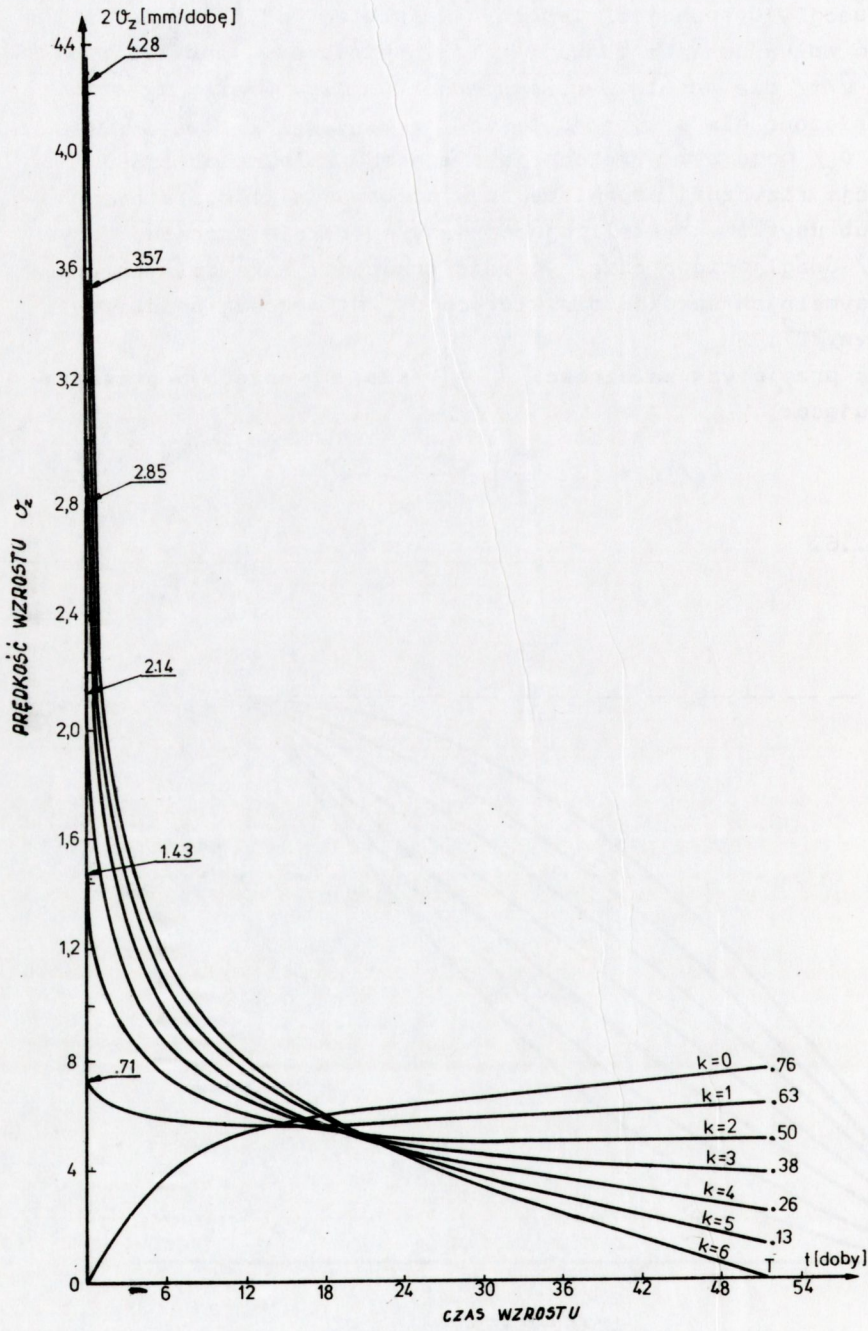
Ogólna postać przyjętych zależności \dot{m}_k/t /rys. 6/ może być przedstawiona następująco:

$$\dot{m}_k/t = \left(2 - \frac{2}{3}k\right) \frac{\langle m \rangle t}{T^2} + \frac{k\langle m \rangle}{3T} \quad /15/$$

dla $k = 0.1 \dots 6$.



Rys. 7. Przebiegi czasowych zależności m_k/t zmian masy kryształu obliczone dla modelu bryły $Y_0 - 35$ uzyskanej w jednym z wykonanych procesów



Rys. 8. Przebiegi zmian prędkości wzrostu ścian typu /00.1/ w funkcji czasu procesu dla przyjętych krzywych m_k/t .

co odpowiada następującym postaciom funkcji $m_k/t/$ /rys. 7/:

$$m_k/t/ = \left(1 - \frac{k}{3}\right) \frac{\langle m \rangle t^2}{T^2} + \frac{k \langle m \rangle t}{3T} \quad /16/$$

dla analogicznych wartości parametru k .

Podstawiając powyższy wzór do /12/ i różniczkując otrzymaną zależność względem czasu uzyskujemy poszukiwane postacie $v_z/t/$ dla odpowiednich wartości k .

Obliczenia pochodnych prowadzono metodą numeryczną zgodnie z procedurą zamieszczoną w pracy [4]. W rachunkach uwzględniono następujące parametry kryształów uzyskane w jednym z procesów hodowli brył $Y_0 -35$: $a=5$ mm, $b=1,5$ mm, $h=160$ mm $\alpha = 43,6^\circ$, $\beta = 22,5^\circ$, $\gamma = 50,2^\circ$, $\rho=00265$ g/mm³, $\langle m \rangle = 284,3$ g, $\langle z \rangle = 15,3$ mm, $\langle S \rangle = 835,9$ mm², $T = 52$ doby czyli $2\langle v_z \rangle = 0,59$ mm/dobę. Podczas wzrostu brył stosowano typowe warunki hydrotermalne tzn. ciśnienie wynosiło 1400 barów, temperatura krystalizacji 354°C, a temperatura rozpuszczania 392°C. Program obliczeń wartości $v_z/t/$, połączony z automatycznym wykreślaniem krzywych, przygotowany w języku BASIC 2, którego interpretator opracowany przez firmę Locomotive Software wchodzi w skład standardowego oprogramowania mikrokomputera Amstrad PC 1512. Wykreślając poszczególne funkcje dobierano krok czasowy dla około 1000 punktów wykresu. Wartości v_z /wzór 13/ podwajano uwzględniając w ten sposób przyrosty Δz z obu stron zarodki. Kształt otrzymanych krzywych pokazuje rys. 8. Jak łatwo zauważyć dla $k \geq 2$ wszystkie krzywe charakteryzują się szybkim spadkiem prędkości w pierwszej fazie wzrostu i powolnym, prawie monotonicznym spadkiem w drugiej fazie krystalizacji. Tę jakościową prawidłowość potwierdzają obserwacje doświadczalne uzyskiwane w toku normalnej produkcji monokryształów $Y_0 -25$ i $Y_0 -35$.

5. POMIARY PRĘDKOŚCI WZROSTU

Bliższe sprecyzowanie ilościowych zmian prędkości wymaga wykonania odpowiedniej serii procesów znacznikowanych. Próby te trwają i w chwili obecnej możliwe jest tylko wstępne omówienie wyników dla monokryształów $Y_0 -35$. Udało się znacznikowanie wzrostu tych brył osiągnięto metodą szybkiego wyrównywania temperatur w obu strefach cieplnych autoklawu, stopniowego schłodzenia zbiornika do zaniku ciśnienia, utrzymania układu w tych warunkach przez jedną dobę i ponownego rozgrzewu przerywanego szybką generacją międzysektorowej różnicy temperatur w ostatniej fazie powracania do parametrów wyjściowych. Powyższą operację powtórzono czterokrotnie w równych 10,9 -o dobowych odstępach czasowych. W okresach stabilnego wzrostu odtwarzano warunki hydrotermalne stosowane poprzednio. W efekcie wprowadzonych zaburzeń nastąpiło uformowanie czterech cienkich pasm mikrowtrąceń znacznikują-

cych bieżące usytuowania kolejnych powierzchni krystalizacji. Lokalizację pasm wykonywano przy pomocy mikroskopu optycznego wyposażonego w ruchomy stolik przesuwany z dokładnością do .05 mm. Mierząc odstęp między pasmami, oraz znając odpowiadające im relacje czasowe, określono średnie prędkości krystalizacji dla kolejnych pięciu przedziałów wzrostu. Uzyskane wartości podano w ostatnim wierszu tabeli 1. W celu wstępnego skorelowania otrzymanych wyników obliczono średnie wartości prędkości dla analogicznych 10.9 - o dobowych przedziałów czasowych dla krzywych $2\dot{v}_z/t$ odnoszących się do modelu przekrojowego kryształu uzyskanego w procesie znacznikowanym. Model ten uwzględniał następujące parametry tego kryształu: $a=5$ mm, $b=1,5$ mm, $h=160$ mm, $\alpha=45,2^\circ$, $\beta=19,5^\circ$, $\gamma=39,4^\circ$, $\langle z \rangle=15,6$ mm, $\langle m \rangle=314$ g, $T=54,66$ doby. Wartości średnie rachowano korzystając bezpośrednio ze wzoru:

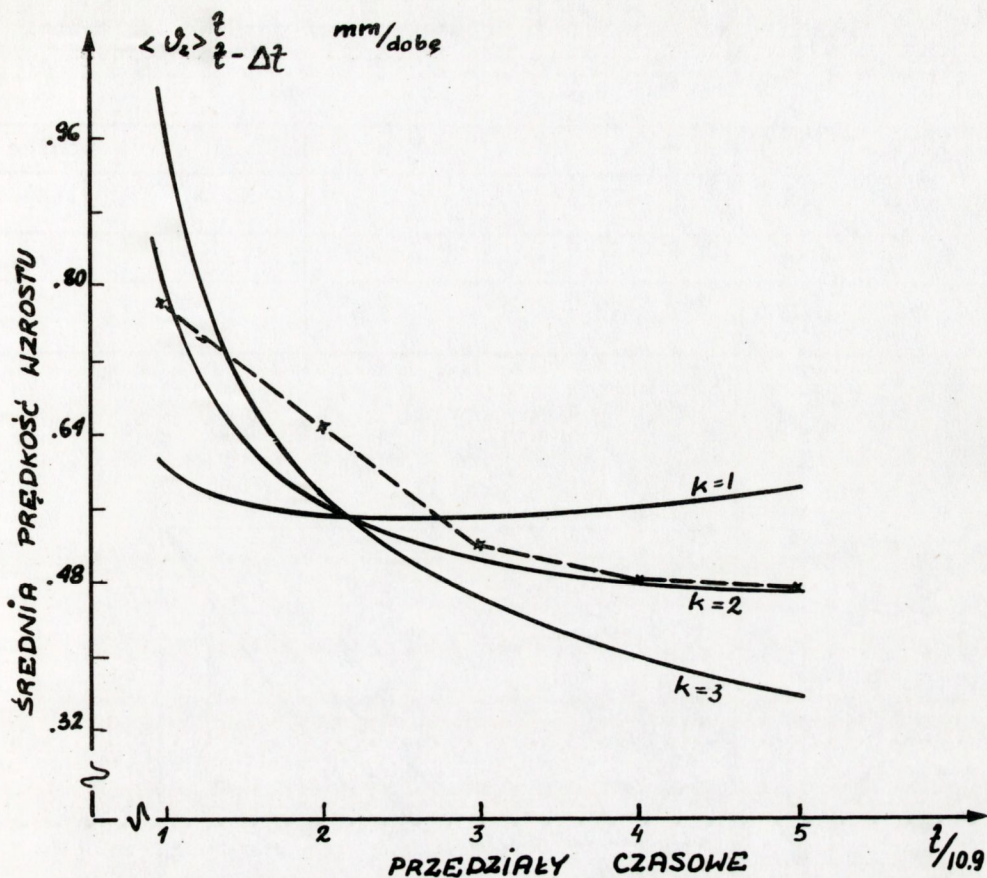
$$\langle \dot{v}_z \rangle_{t-\Delta t}^t = \frac{1}{\Delta t} \int_{t-\Delta t}^t 2\dot{v}_z/t/dt = \frac{2}{\Delta t} (z/t - z/t-\Delta t) \quad /17/$$

przy $\Delta t = 10,9$ doby oraz $t = 10,9 * n$ dla $n=1,2,3,4,5$.

Tabela 1. Zestawienie średnich prędkości wzrostu $\langle \dot{v}_z \rangle$ /mm/dobę/ w kolejnych /n/ interwałach czasowych dla poszczególnych krzywych /k/. W ostatnim wierszu podano wyniki doświadczalne

k \ n	1	2	3	4	5
0	.32	.56	.62	.65	.68
1	.61	.55	.55	.56	.58
2	.84	.56	.50	.48	.47
3	1.04	.58	.47	.40	.37
4	1.21	.61	.44	.34	.26
5	1.37	.63	.42	.28	.16
6	1.52	.66	.40	.22	.07
pomiar	.78	.65	.52	.49	.48

Zestawienie otrzymanych prędkości zawiera tabela 1. Dla graficznej prezentacji zmian $\langle \dot{v}_z \rangle_{t-\Delta t}^t$ obliczono średnie prędkości odpowiadające ciągłej zmianie t w przedziale czasowym /10.9-54.66/ doby. Na rysunku 9 pokazano tylko trzy wyliczone krzywe /linie ciągłe/ najbliższej usytuowane względem krzywej pomiarowej, którą zaznaczono linią przerywaną.



Rys. 9. Zmiany średniej prędkości wzrostu obliczone dla krzywych $v_z/t/$ przy $k=1,2,3$ dla modelu bryły $Y_0 -35$ uzyskanej w procesie znacznikowanym /linią przerywaną połączono punkty doświadczalne/

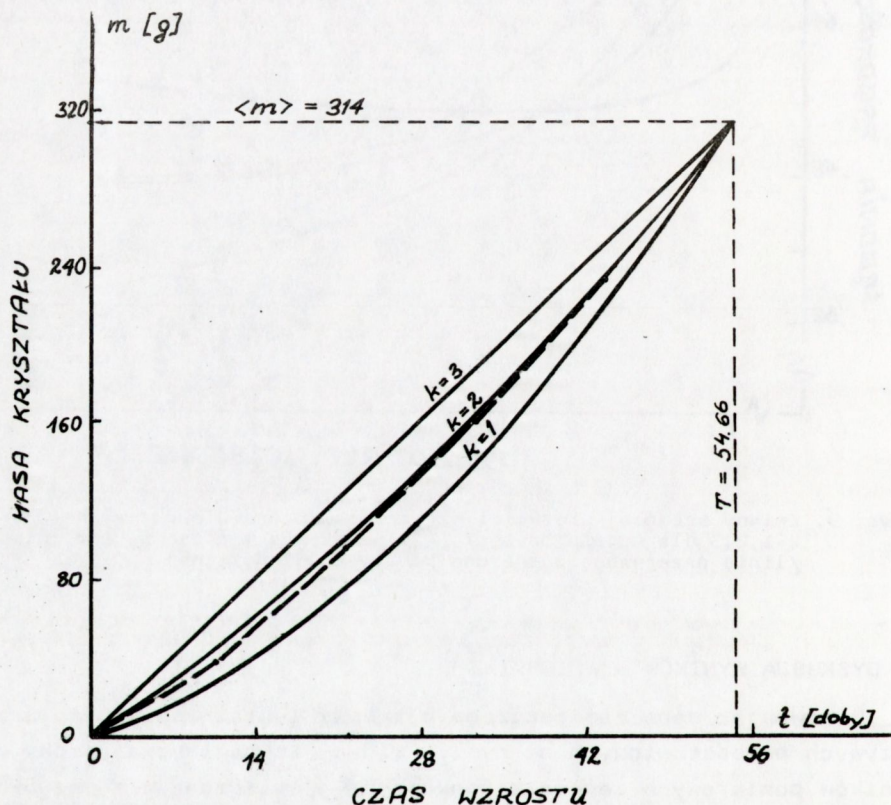
6. DYSKUSJA WYNIKÓW - WNIOSKI

Porównując dane zamieszczone w tabeli 1 oraz analizując przebiegi krzywych przedstawionych na rys. 9 widać, że najlepszą aproksymację wyników pomiarowych zapewnia funkcja $\langle v_z \rangle$ obliczona przy szybkości osadzenia masy odpowiadającej zależności $\sigma_2/t/$. Wprowadzie w pierwszych dwóch przedziałach czasowych odstępstwa sięgają 15% ale w drugiej połowie procesu różnice nie przekraczają 5% wartości pomiarowych. Oczywiście należy zdawać sobie sprawę, że ocena ta dotyczy jednego procesu i tylko pięciu wartości prędkości.

Pomimo skąpej ilości danych interesujące jest ustalenie jaki przebieg zmian odbieranej masy wznaczą powyższe wyniki pomiarowe. W tym celu dla znanvch par $z,t/$ należało obliczyć $m/t/$ korzystając z przyjętego modelu bryły /wzór 11/. Zestawienie otrzymanych wartości mas z wartościami zgodnymi z $m_2/t/$ podano w tabeli 2. Usytuowanie

Tabela 2. Zmiany masy kryształu zgodne z $m_2/t/$ porównane z masami wyliczonymi ze wzoru /11/ dla końca procesu oraz dla kolejnych położenia pasm wtrąceń /rys. 10/

	początek	1	2	3	4	koniec
$m_2/t/$	0 [g]	45.2	99.9	162.5	234.6	314
$m /t/$	0	38.3	95.9	160.2	233.3	314
$m_2 - m/m_2$		15%	4%	1%	.5%	0%



Rys. 10. Usytuowanie doświadczalnej krzywej $m/t/$ /linia przerywana/ względem sąsiednich krzywych $m_k/t/$ odpowiadających procesowi znacznikowanemu

krzywej doświadczalnej $m/t/$ względem sąsiadujących z nią przebiegów $m_1/t/$ i $m_2/t/$ zobrazowano na rysunku 10. Jak widać wykres $m_2/t/$ majorzuje od góry krzywą pomiarową zbliżając się do niej wraz z upływem czasu syntezy. Na tej podstawie można twierdzić, że wśród przyjętych

zależności, realne przyrosty masy kryształu, zwłaszcza w końcowej fazie procesu, najlepiej oddaje funkcja:

$$\delta_2/t/ = \frac{2\langle m \rangle}{3T} \left(\frac{t}{T} + 1 \right) \quad /18/$$

która jak widać jest funkcją rosnącą.

Łatwo zauważyć, że na końcu procesu wartość $\delta_2/t/$ jest dwukrotnie większa niż na początku wzrostu.

Jednoznaczna interpretacja fizyczna takiego charakteru zmian nie jest możliwa z racji bardzo ograniczonej znajomości roli i udziału poszczególnych mechanizmów występujących w procesie wysokociśnieniowej syntezy kwarcu. Niemniej można wskazać na szereg czynników, które w tym wypadku powinny mieć istotne znaczenie. Okazuje się, że w dużych autoklawach wzrost kryształów jest kontrolowany przez wewnątrzstrefowy konwekcyjny transport masy. Coraz więcej obserwacji przemawia za tym typem kontroli prędkości wzrostu. Do najpoważniejszych argumentów należy zaliczyć:

- a. silną, zgodną zależność prędkości od zmian międzysektorowej różnicy temperatur przy stałej temperaturze krystalizacji,
- b. zgodną zależność prędkości od wielkości otwarcia przegrody i rozmiarów powierzchni rozpuszczanego wsadu,
- c. odwrotną zależność od rozmiarów powierzchni krystalizacji,
- d. bardzo silną zależność prędkości od rozmiarów autoklawu /procesy produkcyjne powtarzane w małym autoklawie są 3-4-krotnie szybsze/.

Ogólnie wiadomo, że prędkość konwekcji roztworu jest uzależniona od radialnych gradientów temperaturowych i oporów przepływu istniejących w danej strefie pieca. Podejrzewa się, że w strefie rozpuszczania gradienty temperaturowe są mniejsze, a średnie opory większe dla powszechnie stosowanych układów wewnętrznej zabudowy autoklawu. Dlatego najwolniejszy etap określający prędkości wzrostu hydrotermalnego należy lokalizować właśnie w tej strefie urządzenia.

Korzystając z tych ustaleń można zaproponować następujący przebieg zdarzeń tłumaczących stopniowy wzrost szybkości krystalizacji w czasie procesu. Na skutek sukcesywnego rozrostu kryształów następuje nasilenie przepływu stężeniowego oraz wzrost radialnych gradientów temperaturowych w obszarach strumieni konwekcyjnych roztworu w strefie krystalizacji. Czynniki te zwiększają średnią prędkość cyrkulacji krzemionki w tej strefie autoklawu. Automatycznie powinno wystąpić zintensyfikowanie konwekcji w strefie rozpuszczania, ponieważ szybsza cyrkulacja w górnej strefie przyspieszy odprowadzanie ciepła z dołu. Dodatkowo w miarę ubywania wsadu maleją opory przepływu a wzrasta ilość krążącego roztworu w dolnej połowie zbiornika. W takiej sytuacji rozpuszczanie polikrystalicznego wsadu powinno być szybsze.

7. PODSUMOWANIE

1. Zaproponowano prostą metodę modelowania rozrostu monokryształów kwarcu syntetycznego. W zastosowanym podejściu objętość kryształu można opisać poprzez zmiany jego szerokości uzyskując zadawalającą zgodność obliczeń z pomiarami.
2. Przeanalizowano wpływ postaci wybranych funkcji szybkości osadzania masy na zmiany prędkości wzrostu zachodzące wzdłuż kierunku $[00.1]$.
3. Stosując metodę znacznikowanego wzrostu, określono realne wartości masy kryształu w wybranych momentach procesu. Stwierdzono, że dla badanego procesu szybkość krystalizacji $/6/t//$ rośnie z czasem trwania próby. Zaproponowano wytłumaczenie tego efektu.

LITERATURA

1. "Selecting quartz for resonators": proposal of the Netherlands National Committee, 74 /1987/ April.
2. Lefaucheny. F., Robert. M.C., Authier. A.: J. Crystal Growth 19 /1973/ 329-337.
3. Hofman. W.: Elektroniczne podzespoły bierne 6 /1982/ 63-67.
4. Tatarkiewicz J., Witowski A.: 2⁵ numerycznych programów w języku BASIC, SIGMA /1987/ 73.

Tekst dostarczono 1988.02.10