

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA  
im. Jarosława Dąbrowskiego

---



## ROZPRAWA DOKTORSKA

mjr mgr inż. Sławomir Kaczmarek

**WPŁYW ZJAWISKA DYFUZJI I KONWEKЦИИ  
NA STABILNOŚĆ FRONTU KRYSTALIZACJI  
Z FAZY CIEKŁEJ UKŁADÓW DWUSKŁADNIKOWYCH  
O RÓŻNEJ PRĘŻNOŚCI PAR SKŁADNIKÓW**

Promotor  
ppłk doc. dr hab. inż. Mieczysław DEMIANIUK

WARSZAWA – 1984

## S P I S   T R E Ś C I

ROZDZIAŁ I	
1.1. W S T Ę P .....	4
ROZDZIAŁ II	
MONOGRAFIA: WZROST MONOKRYSTAŁÓW METODĄ CZOCHRAJSKIEGO	
2.1. WYMIANA CIEPŁA I MASY W PROCESIE KRYSZTAŁIZACJI Z	
FAZY CIEKŁEJ .....	7
2.1.1. Wstęp .....	7
2.1.2. Podstawowe równania procesu krystalizacji ....	9
2.1.3. Całkowity bilans cieplny procesu krystalizacji metodą Czochralskiego .....	13
2.1.4. Względna postać równań procesu krystalizacji .	18
2.1.5. Kinetyka roztopu .....	20
2.1.6. Proces wymiany ciepła w roztopie .....	27
2.1.7. Symulacja numeryczna przepływu w roztopie pod- czas wzrostu monokryształów metodą Czochrals- kiego .....	33
2.1.8. Front krystalizacji .....	37
2.1.9. Wymiana ciepła i masy w kryształach .....	45
2.2. NAPRĘŻENIA. TEORETYCZNE OSZACOWANIE NAPRĘŻEŃ TER- MICZNYCH POWSTAŁYCH PODCZAS WZROSTU KRYSZTAŁÓW ...	
2.2.1. Wstęp .....	59
2.2.2. Badanie naprężeń termosprężystych przy wzros- cie monokryształów metodą Czochralskiego .....	62
2.3. Problem stabilności powierzchni rozdziału faz przy wzroście monokryształów z roztopu .....	
2.3.1. Wstęp .....	66
2.3.2. Stabilność morfologiczna powierzchni rozdziału kryształ - roztop .....	67

2.3.3. Niestabilność morfologiczna i konwekcyjna ....	76
2.4. SKŁAD STECHIOMETRYCZNY. ZJAWISKO DYSOCJACJI TERMICZNEJ .....	79
2.4.1. Wstęp .....	79
2.4.2. Transport ciepła i masy przy wyciąganiu monokryształów metodą Czochralskiego pod ciśnieniem	81
2.4.3. Wzrost monokryształów spod warstwy topnika ...	85
2.5. SFORMUŁOWANIE CEŁU PRACY .....	86

### ROZDZIAŁ III

#### ROZKŁAD POLI TERMICZNYCH I DYFUZYJNYCH W KRYSZTALE I ROZTOPIE

3.1. Wstęp .....	88
3.2. Krystalizacja roztopu binarnego .....	89
3.3. Rozkład temperatury w piecu. Modelowanie gradientu temperatury przy pomocy zmiany warunków brzegowych dla pola termicznego .....	107
3.4. Wpływ konwekcji w gazie na poosiowy rozkład temperatury w rosnącym kryształach .....	118
3.5. Rozkład temperatury w monokryształach wyciąganym spod warstwy topnika .....	128
3.6. Naprężenia termiczne w monokryształach wyciąganych - metodą Czochralskiego .....	151
3.7. Podsumowanie .....	163

### ROZDZIAŁ IV

#### MAKROSKOPOWA NIESTABILNOŚĆ PŁASKIEGO FRONTU KRYSZTALIZACJI

4.1. Wstęp .....	177
4.2. Pasmowe niejednorodności domieszkowe spowodowane oscylacjami prędkości krystalizacji .....	178

4.3. Komórkowa forma frontu krystalizacji.....	187
4.4. Wzrost dendrytyczny .....	196
4.5. Konwekcyjna niestabilność frontu krystalizacji .....	198
4.6. Podsumowanie .....	214

## ROZDZIAŁ V

### METODY OGRANICZENIA PRĘDKOŚCI STRAT MASY Z ROZTOPU PODCZAS WZROSTU KRYSZTAŁÓW METODĄ CZOCHRALSKIEGO

5.1. Wstęp .....	215
5.2. Trwałość termiczna roztopów molibdenianów .....	216
5.3. Wpływ ciśnienia gazu inercyjnego na trwałość termi- czną .....	218
5.4. Wpływ obecności warstwy topnika na prędkość strat masy z roztopu .....	220
5.5. Podsumowanie .....	226

## ROZDZIAŁ VI

### PODSUMOWANIE I WNIOSKI

6.1. Podsumowanie .....	227
6.2. Wnioski szczegółowe .....	229
6.2.1. Wnioski z rozdziału III .....	229
6.2.2. Wnioski z rozdziału IV .....	231
6.2.3. Wnioski z rozdziału V .....	232
6.3. Wnioski ogólne .....	232
6.4. Literatura .....	233

## L I T E R A T U R A

1. B. Staniszewski, "Wymiana ciepła. Podstawy teoretyczne", PWN Warszawa, 1979
2. J.C. Brice, *Acta Electronica*, 16, 4, 291 /1973/
3. P.K. Konakow, "O zakonach pirenosa massy i energii", *Wysszaja Szkoła*, 1969
4. P.K. Konakow, "Teorija podobija i jejo primienienije w tieplotiechnike", *Gasenergoizdat*, 1959
5. J.P. Konakow, w zbiorze prac MIIT, w.254, Warszawa "Transport", 1967.
6. D. Grahne, *Nachrichten Acad. Wiss, Goringen Math. Phys. Klasse No 12*, 1955, str.961-968.
7. W.E. Welsh, Y.P. Hartnett, *Proc. the third U.S. National Congress of Applied Mechanics*, Brown University, Rhode Island, 1958, str.245-249.
8. E.M. Sparrow, I.L. Gregg, *Trans. of ASME*, C81, August, p.249, 1959.
9. W. Cochran, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 30, pp.365-375, 1934
10. I.R. Carruthers, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 9, pp.959-962, 1967
11. E.R.G. Eckert, A.J. Diagula, *Trans. ASME*, 76, pp.497-504, 1954
12. V.I. Polezhajev, K.G. Dubovik, S.A. Nikitin, A.I. Prostomolotov, A.I. Fedyushkin, *J. Crystal Growth*, 52, 465, /1981/
13. V.I. Gryaznov, V.I. Polezhajev, *Preprint IPM Akad. Nauk SSSR* 81 /1977/
14. V.I. Polezhajev, V.I. Gryaznov, A.G. Dalkowsky, A.I. Fedosejev, in: *Lecture Notes in Physics*, 90, 6th Intern. Conf. on Numerical Methods in Fluid Mechanics, Tbilisi, 1978
15. V.I. Polezhajev, in: *Proc. 3-rd European Symp. on Materials Science in Space*, Grenoble, 1979, ESA SP-142 /June 1979/.
16. N. Kobayashi, T. Arizumi, *Japan J. Appl. Phys.* 9, 361 /1970/
17. N. Kobayashi, T. Arizumi, *Japan J. Appl. Phys.* 9, 1255 /1970/.

18. N.Kobayashi, T.Arizumi, J.Crystal Growth, 30, 174 /1975/.
19. Chang E.Chang, J.Crystal Growth, 44, 168 /1978/.
20. N.Kobayashi, T.Arizumi, J.Crystal Growth, 49, 419 /1980/.
21. Michelcić, Schrock-Pauli, Wingerath, H.Wenzel, W.Uelhoff,  
A.van der Hart, J.Crystal Growth, 57, 300 /1982/.
22. N.Kobayashi, J.Crystal Growth, 43, 357 /1978/.
23. B.Cockayne, M.Chesswas, P.J.Born, J.B.Filly, J.Mater.Sci.,  
4, 236 /1967/.
24. B.Cockayne, J.Crystal Growth, 3/4, 60 /1968/.
25. H.Carslaw, J.Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", Oxford  
Univ.Press, London 1960.
26. H.P.Greensman, "The theory of Rotating Fluids", Cambridge Univ.  
Press, London, 97 /1969/.
27. J.A.Burton, R.C.Prim, U.P.Slichter, J.Chem.Phys. 21, 1987  
/1953/.
28. W.E.Langlois, J.Crystal Growth, 42, 386 /1977/.
29. F.D.Rosi, R.C.A. Review, 19, 3, pp.349 /1958/.
30. R.G.Pohl, J.Appl.Phys., 5, p.25 /1954/.
31. S.W.Ciwinskij, J.F.Ž., 9, p.59 /1962/.
32. T.Surek, S.Coriell, B.Chalmers, Rost Kristałkow, t.XII, 198  
/1980/.
33. W.M.Gkzaw, "Židkije poluprowodniki", wyd."Nauka", /1967/.
34. N.A.Avdonin, B.J.Martuzow, E.N.Pylenkova, A.Fridman, Latw.  
Mat.Ježegodnik, 7, pp.3-15 /1970/.
35. A.van der Hart, W.Uelhoff, J.Crystal Growth 51, 251 /1981/.
36. W.Uelhoff, A.van der Hart, A.Fattoh, G.Stanke, D.Jedomzik,  
B.Knook, G.J.van der Berg, H.Wenzel, Raport of the Kernfors  
chungsanlage, Julich, 1554 /1979/.
37. W.J.Pfann, "Židkije metali i ich zatwierdiewanije", Metažur-  
gizdat, 83-89, /1962/.
38. V.L.Indenbom, W.B.Osswienski, Rost Kristałkow, t.XIII, 240  
/1980/.

39. V.L.Indenbom, J.S.Żitomirski, N.N.Morozowska, T.S.Czebanowa, "Czislleenoje reszenije zadań ob ostatocznych napraženijach woznikajuszczich prã naraszcziwani cilindra"- "Tiepkowyje napraženija w elementach konstrukcij", Kijów, Naukowa Dumka 9, pp.136-148 /1970/.
40. S.S.Wachramiejew, M.G.Milwidskij, W.B.Osswienski, W.A.Smirnow, J.F.Szczokkin, Rost Kristałkow, t.XIII, pp.287-293, Erewań /1977/.
41. V.L.Indenbom, Izw.A.N.SSSR, Ser.Fiz., 37, pp.2258-2267 /1973/.
42. M.G.Milwidskij, W.B.Osswienski, "Problemy sowriemiennoj kristałkografii", Moskwa, "Nauka", pp.79-109, /1975/.
43. J.F.Szczokkin, W.A.Smirnow, I.W.Starszinowa, A.A.Chołodowskaja "Naucznyje trudy giredmieta", Moskwa, "Metałżurgija, 55, pp.29-42 /1974/.
44. M.G.Milwidskij, W.A.Smirnow, I.W.Starszinowa, J.F.Szczokkin, Izw.A.N. SSSR, Ser.Fiz., 40, pp.1444-1451 /1976/.
45. J.F.Szczokkin, W.A.Smirnow, I.W.Starszinowa, A.A.Chołodowskaja, "Naucznyje trudy giredmieta", 55 /1973/.
46. M.G.Milwidskij, W.B.Osswienski, Sacharow, Szifrin, DAN SSSR 207, 5, p.1109 /1972/.
47. W.W.Mullins, R.F.Sekerka, J.Appl.Phys. 35, 444 /1964/.
48. B.I.Birman, in: "Growth of Crystals", 7, Ed. by N.N.Sheftal Consultants Bureau, New York, /1969/.
49. D.T.J.Hurle, J.Crystal Growth 5, 162 /1969/.
50. S.R.Coriell, D.T.J.Hurle, R.F.Sekerka, J.Crystal Growth, 32, 1, /1976/.
51. R.T.Delves, J.Crystal Growth 8, 13 /1971/.
52. S.R.Coriell, M.R.Cordes, W.J.Boettinger, R.F.Sekerka, J.Crystal Growth, 49, 13 /1980/.
53. J.W.Rutter, B.Chalmers, Can.J.Phys. 31, 15 /1953/.
54. W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter, B.Chalmers, Acta Met., 1, 428 /1953/.
55. R.F.Sekerka, J.Crystal Growth, 3/4, 71 /1968/.
56. D.T.J.Hurle, Solid State Electron. 3, 37 /1961/.
57. R.F.Sekerka, "Crystal Growth", Ed.H.S.Peiser, Pergamon, Oxford,

- p.691, /1967/.
58. R.F.Sekerka, J.Appl.Phys. 36, 264 /1965/.
  59. R.F.Sekerka-będzie publikowane.
  60. Ch.S.Bogdasarow, Rost Kristałów, t.XII, 179, /1977/.
  61. M.Chesswas, B.Cockayne, D.T.J.Hurle, E.Jakeman, J.B.Mullin  
J.Crystal Growth, 11, 225 /1971/.
  62. K.E.Torrance, L.Orloff, J.A.Rockett, J.Fluid Mech., 36, 21  
/1969/.
  63. R.M.Goody, J.Fluid Mech., 1, 424 /1956/.
  64. J.Bloem, F.A.Kroger, Z.Phys Chem. 7, 1, /1956/.
  65. L.O.Wilson, J.Crystal Growth, 44, 247 /1978/.
  66. N.A.Avdonin, "matematyczeskoje opisanije processow krista-  
llizacii", Ryga, "Zinatne", 1980.
  67. R.Trivedi, J.Crystal Growth, 49, 219 /1980/.
  68. J.C.Brice, "The growth of crystals from the melt", North-Hol-  
land Publishing Company, Amsterdam, 1965.
  69. L.O.Wilson, N.L.Schryer, J.Fluid Mech., 85, 478 /1978/.
  70. L.O.Wilson, J.Crystal Growth, 44, 371, /1978/.
  71. L.O.Wilson, J.Crystal Growth, 48, 435 /1980/.
  72. L.O.Wilson, J.Crystal Growth, 48, 451 /1980/.
  73. J.J.Favier, Acta Met., 29, 197 /1981/.
  74. R.Courant, D.Hilbert, Methoden der Mathematischen Physik,  
Springer, Berlin, 1968.
  75. H.T.Mindev, J.Crystal Growth, 6, 228 /1970/.
  76. K.A.Jackson, J.Crystal Growth, 24/25, 130 /1974/.
  77. W.Woger, H.Miller, Krumbhaar, J.Crystal Growth, 37, 181 /1977/.
  78. A.Sala, "Radiacyjna wymiana ciepła", WNT, Warszawa, 1982.
  79. E.Zalewski, Biul.Wat, 8, 73 /1969/.
  80. S.Kaczmarek, M.Demianiuk, Biul.WAT, 1, 139 /1983/.
  81. M.Demianiuk, S.Kaczmarek, E.Michalski, J.Żmija, Biul.WAT,  
1, 107 /1983/.



82. I.M.Buckley-Golder, C.J.Humphreys, *Phil.Mag.A*, 39, pp.41-47 /1979/.
83. G.A.Coquin, D.A.Pinnow, A.W.Warner, *J.Appl.Phys.*, 42, 2162, /1971/.
84. W.A.Bonner, G.J.Zydzik, *J.Crystal Growth*, 7, 65 /1970/.
85. S.Timoshenko, J.N.Goodier, "Theory of Elasticity", Mc Graw-Hill, New York, 1951.
86. V.L.Indenbom, W.R. Osswienski, *Rost Kristałów*, t.XIII, 240, /1980/.
87. Ch.Kittel, "Wstęp do fizyki ciała stałego", PWN, Warszawa, 528, /1969/.
88. W.R.Gambill, *Chemical Engineering*, 8, 10 /1959/.
89. W.Trzebiatowski, *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa,
90. A.S.Predwoditielew, *Dokł. A.N. SSSR*, 72, 323, /1950/.
91. M.Demianiuk, S.Kaczmarek, J.Żmija, VII ICGG Stuttgart, 12-16 IX 1983.
92. I.S.Gradstain, I.M.Ryzik, "Tablice całek, sum, szeregów i iloczynów", Moskwa, 1971.
93. J.Barthel, M.Jurish, *J.Crystal Growth*, 11, 293 /1971/.
94. B.I.Birman, "Rost i defekty metalicznych kristałów", "Naukowa Dumka", Kijów, 1972.
95. B.I.Birman, *Rost Kristałów*, t.XI, 272, /1975/.
96. A.M.I.G.van RUN, *J.Crystal Growth*, 47, 680 /1979/.
97. W.W.Woronkow, *Fiz.Tw.Tieła*, 6, 10, 2984 /1964/.
98. B.Billia, H.Ahdout, L.Capella, *J.Crystal Growth*, 51, 81 /1981/.
99. A.Steinchen, A.Sanfeld, "Colloid and Interface science", vol.VII, Ed. M.Kerker, Academic Press, New York, 1976.
100. B.Billia, L.Capella, *J.Crystal Growth*, 44, 235 /1978/.
101. I.Jin, G.G.Purdy, *J.Crystal Growth*, 23, 29, /1974/.
102. W.W.Mullins, R.F.Sekerka, *J.Appl.Phys.* 35, 444 /1964/.
103. B.Billia, H.Ahdout, L.Capella, *J.Crystal Growth*, 49, 431 /1980/.

104. A.L.Coulet, B.Billia, L.Capella, J.Crystal Growth, 51,106 /1981/.
105. R.Trivedi, J.Crystal Growth, 48, 93 /1980/.
106. G.R.Kotler, W.A.Tiller, in: "Crystal Growth", Ed. H.S.Peiser Pergamon, Oxford, 1967.
107. R.Trivedi, H.Franke, R.Lacmann, J.Crystal Growth, 47, 389 /1979/.
108. D.T.J.Hurle, Jakeman, Wheeler, J.Crystal Growth, 58, 163 /1982/.
109. W.A.Kobzar-Jelenko, "Monokrystalły i technika", 7 ,83 Charków, 1972.
110. T.N.Rezuchina, Autoreferat dokt dissertacji, MGU 1968.
111. W.A.Kobzar-Jelenko, "Monokrystalły i technika", 7, 90, Charków, 1972.
112. N.P.Karticz, J.A.Borodehko, "Monokrystalły i technika", 7,43 charków, 1972.