

Anna Pajączkowska, Ewa Talik, Mirosław Nader

# Jan Czochralski prekursor współczesnej elektroniki

*Stulecie odkrycia metody krystalizacji*



Muzeum Politechniki Warszawskiej  
Warszawa 2013



Anna Pajęczkowska, Ewa Talik, Mirosław Nader

# Jan Czochralski prekursor współczesnej elektroniki

*Stulecie odkrycia metody krystalizacji*



Publikacja wydana pod patronatem  
Przewodniczącego Komitetu Honorowego Obchodów Roku  
Jana Czochralskiego – JM Rektora Politechniki Warszawskiej  
Prof. dr. hab. inż. Jana Szmida

Warszawa 2013

*Nakładem Muzeum Politechniki Warszawskiej*

Opracowanie redakcyjne i korekta

*Elżbieta Borysowicz*

Skład komputerowy i okładka

*Andrzej Kowalczyk*

© Copyright by Muzeum Politechniki Warszawskiej

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w Internecie bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

ISBN 978-83-7814-180-8

Oficina Wydawnicza PW, ul. Polna 50, 00-644 Warszawa, Wydanie I, Zam. nr 547/13

Druk i oprawa: Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Warszawskiej, tel. 22 234-55-93

# Spis treści

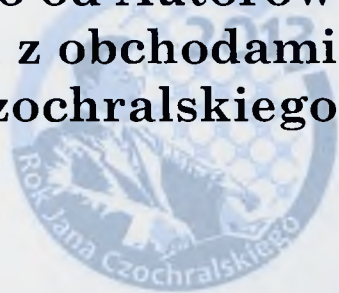


Słowo od Autorów w związku z obchodami Roku Jana Czochralskiego.....	5
Wstęp .....	7
1. Jan Czochralski, jego życie i osiągnięcia.....	9
1.1. Młodość w Kcyni (1885–1904).....	9
1.2. Okres w Berlinie (1904–1917).....	9
1.3. Frankfurt nad Menem (1917–1928).....	10
1.4. Warszawa (1928–1945).....	11
1.5. Powrót do Kcyni (1945–1953).....	12
1.6. Profesor Czochralski Patronem Roku 2013.....	13
2. Proces krystalizacji .....	19
2.1. Poznanie struktury materii.....	19
2.2. Powstawanie kryształu .....	20
2.3. Metoda Czochralskiego wzrostu monokryształów.....	21
3. Współczesne zastosowania metody Czochralskiego .....	27
3.1. Związki międzymetaliczne.....	27
3.2. Monokryształy związków tlenkowych.....	35
3.3. Defekty w kryształach .....	50
Zakończenie.....	55
Literatura.....	57
Biogramy.....	61





# Słowo od Autorów w związku z obchodami Roku Jana Czochralskiego



Obchody przywracające do obiegu nazwisko bohatera niniejszej publikacji zbliżają się do końca. Dzisiaj mamy prawo sądzić, że zagwarantowaliśmy obecność Czochralskiego w horyzoncie naukowym i pamięci historycznej już na stałe. Pośród tematyki, stanowiącej osnowę obchodów można wyróżnić trzy pola. Pierwsze, to dorobek naukowy i jego wpływ na współczesne wdrożenia i dzisiejszą naukę. Drugie pole to problem przywrócenia dobrego imienia Profesorowi. Jak wiadomo, w czasach stalinowskich próbowano niesprawiedliwie obciążyć go odpowiedzialnością za rzekomą współpracę z Niemcami, a w konsekwencji pozbawiono możliwości zatrudnienia na Politechnice Warszawskiej. Ostatnie ustalenia, oparte na szerokiej kwerendzie archiwalnej, skutecznie oddalają te zarzuty. Wreszcie trzecie pole to życiorys Czochralskiego i splot polsko-niemieckich relacji o dużym ciężarze gatunkowym. Nigdy nie zapomniał o polskim pochodzeniu, o czym świadczy powrót na Politechnikę Warszawską właściwie u szczytu kariery, szczerą pracą dla odrodzonej Polski, pozostanie na terenie Uczelni podczas Powstania Warszawskiego oraz podzielenie losu powstańców. I pytanie ogólne, często zadawane przy podobnych okazjach: kto ma „prawa własności” do naukowców pracujących w różnych krajach, szczególnie jeśli dzieli je poziom cywilizacyjnego rozwoju, kiedy pojawia się pokusa akcesji utalentowanego naukowca pod parasol silniejszego państwa?

Spośród wielu publikacji, jakie ukazały się o Czochralskim, warto zachęcić do pochylenia się nad niniejszą pracą. Po pierwsze dlatego, że z dużym znanstwem dotyka omawianych obszarów. Szczególnie warto podkreślić umiejętną popularyzację naukowej metody Czochralskiego, z czego może skorzystać zarówno naukowiec, jak i każdy zainteresowany nauką i historią techniki.

Zachęcamy więc do lektury książki w nadziei, że na rynku wydawniczym pojawią się kolejne prace tego rodzaju, nie tylko w języku polskim, ale również przeznaczone dla zagranicznego odbiorcy, bowiem edukacja o Janie Czochralskim, przywrócenie pamięci oraz Jego dokonań naukowych to proces rozpoczęty i zakrojony na wiele lat.







W 2013 r. obchodzimy sześćdziesiątą rocznicę śmierci Profesora Jana Czochralskiego. Z tej okazji Polski Parlament uhonorował sławnego uczonego dwudziestego wieku i ogłosił Jana Czochralskiego Patronem roku 2013. Równocześnie zbliża się setna rocznica (1916 r.) odkrycia metody wzrostu kryształów nazywanej „metodą Czochralskiego”.

Zorganizowana w 2013 r. Konferencja i Szkoła: 17<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, ICCGE-17 (11–16 sierpnia 2013, Warszawa) i 15<sup>th</sup> International Summer School on Crystal Growth, ISSCG-15 (4–10 sierpnia 2013, Gdańsk), stanowiły doskonałą okazję do przypomnienia postaci i osiągnięć naukowych Profesora Jana Czochralskiego, ze szczególnym podkreśleniem rozwoju metody Czochralskiego w okresie tych blisko stu lat. Oba wydarzenia były organizowane przez Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów PTWK wraz z Niemieckim Towarzystwem DGKK (Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung). Ważne było przy tej okazji przypomnienie społeczności międzynarodowej o polskim pochodzeniu uczonego.

Profesor Czochralski znany jest jako wybitny metalurg, fizykochemik i krystalograf, którego odkrycie pozwoliło na dynamiczny rozwój współczesnej nauki i techniki. Przez wiele lat po II wojnie był w Polsce zapomniany, jedynie jego metoda była i jest szeroko cytowana, gdyż znalazła szerokie zastosowanie do otrzymywania monokryształów na masową skalę dla przemysłu elektronicznego.

Profesor Czochralski zajmował się również konstrukcją urządzeń, adaptacją różnych metod pomiarowych do charakteryzacji metali i ich stopów. Prowadził nie tylko badania nad szybkością krystalizacji metali i ich stopów, ale również wyznaczał wykresy fazowe, prowadził badania metalograficzne, mikroskopowe i rentgenowskie, wykorzystywał trawienie do badania korozji, defektów i wytrażeń innych faz. Był jednym z pionierów, którzy zastosowali metody rentgenowskie do badania metali.



# 1. Jan Czochralski, jego życie i osiągnięcia



## 1.1. Młodość w Kcyni (1885–1904)

Jan Czochralski urodził się w Kcyni, w mieście położonym w centralnej Polsce, 23 października 1885 r. w wielodzietnej rodzinie rzemieślniczej. Uczęszczał do Seminarium Nauczycielskiego w Kcyni. Był otwarty na wiedzę, lubił eksperymentować, fascynowała go chemia. Polska w tym czasie, już od blisko stu lat, była pod zaborami. Kcynia znajdowała się pod zaborem pruskim. Najbliższym ośrodkiem naukowym i kulturowym dla Czochralskiego był wówczas Berlin. W wieku 19 lat wyjechał do Niemiec. W Berlinie i we Frankfurcie przebywał od 1904 do 1928 r. Powrócił do kraju, do Warszawy, w 1928 r. na zaproszenie ówczesnego Prezydenta Polski Ignacego Mościckiego, chemika, profesora Politechniki Warszawskiej.

## 1.2. Okres w Berlinie (1904–1917)

W 1904 r. przeniósł się do Berlina i podjął pracę w aptece Dr. A. Herbranda. Później pracował krótko w laboratorium firmy Kunheim & Co., następnie w Allgemeine Electricitäts-Gesellschaft (AEG) do 1917 r., gdzie w końcu został szefem Laboratorium Metalurgicznego.

W latach 1911–1914 był asystentem Wicharda von Moellendorffa, z którym opublikował pierwszą pracę naukową poświęconą krystalografii metali i obserwacjom defektów [1]. Równocześnie uczestniczył w wykładach na Wydziale Chemii Königliche Technische Hochschule w Charlottenburgu pod Berlinem.

W 1910 r. Czochralski ożenił się z Margaretą Haase, pianistką pochodzenia holenderskiego, z którą miał dwie córki: Leonię i Cecylię oraz syna Borysa. Dzieci Margarety i Jana Czochralskich już nie żyją, natomiast dzieci córek zamieszkują w USA, zaś syna w Polsce i w Niemczech.

Światową sławę przyniosła Czochralskiemu praca opisująca metodę wyciągania materiału krystalicznego z roztopu, w kierunku przeciwnym do sił grawitacji. Praca ta została wysłana do druku w 1916 r., a opublikowana w 1918 r. [2]. Czochralski zastosował tę metodę do badania szybkości krystalizowania metali: ołowiu, cyny i cynku. Była ona cytowana przez wielu autorów przed II wojną światową, jednak stosowano ją głównie do badania szybkości krystalizacji metali. Tylko jedna praca dotyczyła związku binarnego, kryształu jonowego chlorku sodu [3]. Dopiero po wojnie została zastosowana do półprzewodników i innych materiałów jedno i wieloskładnikowych, szczególnie tlenków dla optoelektroniki. Po odkryciu tranzystora w 1947 r. rozwój tej metody był bardzo dynamiczny. Do dzisiaj jest ona szeroko cytowana w literaturze światowej jako „metoda Czochralskiego”.

### 1.3. Frankfurt nad Menem (1917–1928)

W 1917 r. Jan Czochralski przeniósł się do Frankfurtu nad Menem, by zorganizować Laboratorium Metalurgiczne. W 1907 r. aluminium było wprowadzane do elektrotechnologii, dlatego znacznie wzrosło zainteresowanie tym metalem i jego stopami. Czochralski pracował intensywnie w tej dziedzinie w Berlinie i Frankfurcie, gdzie uzyskał liczne patenty. W tym czasie powstało wiele wartościowych prac, m.in. po wieloletnich badaniach opublikował w 1924 r. patent na metal B, czyli pozbawiony cyny stop łożyskowy, stosowany w kolejnictwie, zakupiony przez wiele państw jak USA, Francja czy Anglia. Stop ten zawiera głównie ołów i dodatki małych ilości 0,73% Ca, 0,58% Na, 0,04% Li i 0,02–0,2% Al. Ten wynalazek przyniósł Czochralskiemu duże korzyści majątkowe. Równocześnie prowadził badania dotyczące innych metali i ich stopów:

- badał szybkość krystalizacji i związane z tym efekty cieplne, rekrytalizację i budował diagramy rekrytalizacji dla opisu własności metali, badał korozje, własności mechaniczne – elastyczność, rozszerzalność, stopień zgniatania, łupliwość, siłę zginania oraz własności plastyczne kryształów, płaszczyzny i pasma poślizgu, ruch dyslokacji na płaszczyznach krystalograficznych. Badania metalograficzne wymagały opracowania wielu roztworów do trawienia. Jednym z nich był roztwór do trawienia złota, lepszy niż aqua regia (woda królewska), a mianowicie kwas solny lub mieszanina: 4 części HCl i 1 część H<sub>2</sub>O z bezwodnikiem kwasu chromowego (CrO<sub>3</sub>),
- opracował wiele metod badawczych do badań metalograficznych. Można tu wymienić radiomikroskop z wykorzystaniem detekcji fal elektromagnetycznych [4], metody opornościowe, optyczne, do orientacji i ujawniania defektów kryształów stosował metody trawienia, jak również metody dyfrakcji rentge-



nowskiej. Na początku XX wieku przyznano Nagrody Nobla za odkrycie promieniowania rentgenowskiego i jego zastosowanie do badań kryształów (1901 i 1912 r.). W 1923 r. została opublikowana pierwsza praca Czochralskiego wykorzystująca to promieniowanie do badania naprężeń [5].

W 1919 r. Czochralski wraz z innymi naukowcami założył Niemieckie Towarzystwo Metaloznawcze, a w 1925 r. został jego Prezesem.

#### 1.4. Warszawa (1928–1945)

W 1928 r. prof. Ignacy Mościcki, ówczesny Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej, chemik, profesor Politechniki Warszawskiej, za pośrednictwem prof. Henryka Mierzejewskiego zaproponował Janowi Czochralskiemu powrót do Odrodzonej Ojczyzny i objęcie posady profesora na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. W 1929 r. Czochralski otrzymał tytuł doktora honoris causa a w 1930 r. został mianowany profesorem zwyczajnym i objął Katedrę Metalurgii i Metaloznawstwa na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. Następnie powierzono mu organizację Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa przy Politechnice. Współpracował z wieloma firmami oraz działał w wielu towarzystwach naukowych. Kontynuował badania szybkości krystalizacji metali, badał ich własności elastyczne i odporność na korozję oraz wykorzystywał wcześniej opracowane metody badawcze. Do badania kryształów stosował trawienie kul badanych metali, w celu obserwacji figur trawienia dla wyznaczenia ich orientacji krystalograficznej. Wyniki tych badań mogą zostać przedstawione z okazji Roku Krystalografii w 2014.

Od 1929 r. Czochralski był członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, jak również aktywnym członkiem SIMP. Pierwszy formalny zapis o jego przynależności do Stowarzyszenia pochodzi z 1932 r., kiedy Jan Czochralski pojawia się w składzie Zarządu Głównego na lata 1932–1935.

Prowadził życie towarzyskie, miał zainteresowania humanistyczne, w jego domu odbywały się spotkania znanych ludzi kultury i sztuki. W okresie warszawskim Profesor Czochralski miał konflikty koleżeńskie w pracy (z prof. Witoldem Broniewskim), związane z pomówieniami, a niekiedy sądowymi rozprawami, które zakończyły się na jego korzyść.

W czasie okupacji, za zgodą Niemców, uruchomił Zakład Badań Materiałów, a później ówczesny Rektor PW prof. K. Drewnowski otworzył następne, które dały schronienie pracownikom, a pod parasolem legalnych dokumentów działały komórki Armii Krajowej. Jan Czochralski pomagał ludziom, szczególnie więzionym przez okupanta, współpracował z organizacją podziemną. Na jej zamówienie w jego zakładzie produkowano specjalne fragmenty granatów, elementy uzbro-

jenia, materiały wybuchowe, remontowano broń. Komórką podziemną kierował mgr inż. Ludwik Szenderowski, bliski współpracownik Profesora. W okresie Powstania Warszawskiego przebywał razem z powstańcami na terenie Politechniki Warszawskiej.

### 1.5. Powrót do Kcyni (1945–1953)

Po wojnie, niesłuszne pomówienia i oskarżenia o współpracę z okupantem i nazistami skończyły się wykluczeniem Profesora z uczelni w grudniu 1945 r. Wobec Jana Czochrańskiego władze PRL nie wydały wyroku skazującego i nie znalazły dowodów na współpracę z okupantem. Po śledztwie, trwającym od kwietnia 1945 r., Profesor został zwolniony z Zakładu Karnego w Piotrkowie Trybunalskim w sierpniu 1945 r. Śledztwo umorzono z braku dowodów. Należy podkreślić, że śledztwo to odbywało się zaraz po wojnie, w atmosferze sprzyjającej wymuszaniu fałszywych oskarżeń o kolaborację lub szpiegostwo na rzecz obcych wywiadów. Władze Politechniki Warszawskiej zostały powiadomione o wynikach śledztwa i zwolnieniu z aresztu, ale podczas obrad w grudniu 1945 roku, Senat uchwalił: *„Dr Jan Czochrański od końca 1939 roku przestał być uważany przez grono profesorów za profesora Politechniki Warszawskiej i uchwała dać odpowiedź, że sprawa podjęcia pracy w Politechnice przez Jana Czochrańskiego jest nieaktualna”*. Było to prawdopodobnie pokłosie przedwojennych procesów i niechęć części środowiska akademickiego związanego z oceną kontaktów Profesora z okupantem, nie znano przecież wówczas prawdziwego ich celu. Nie przeprowadzono żadnej rozmowy z Profesorem Czochrańskim, nie dano żadnych szans obrony. W kontekście tych wydarzeń, oceniając działania Senatu PW z grudnia 1945 r. z dzisiejszej perspektywy, nie było żadnych podstaw do odmowy zatrudnienia. Po decyzji Senatu Politechniki Warszawskiej Profesor powrócił do Kcyni i jako człowiek pełen pomysłów i inwencji założył firmę rodzinną o nazwie BION, w której produkował różnego rodzaju wyroby kosmetyczne i drogeryjne. Niestety był ciągle inwigilowany przez służby bezpieczeństwa i ta sytuacja po różnych przeżyciach politycznych doprowadziła do śmierci Profesora 22 kwietnia 1953 roku. Pochowany został w rodzinnej Kcyni.

\* \* \*

W równie niesprzyjających okolicznościach, działania podejmowane przez Senat Politechniki Warszawskiej w 1984 r., w celu przywrócenia dobrego imienia Profesora, nie przyniosły przełomu.

Także w 1993 r., *„Senat Politechniki Warszawskiej po zapoznaniu się z materiałami i opinią Senackiej Komisji ds. Historii i Tradycji oraz stanowiskiem Senackiej Komisji ds. Etyki Zawodowej podjął uchwałę, że:*

- *nie widzi potrzeby ani możliwości reasumpcji uchwały Senatu PW z dnia 19 grudnia 1945 r. w sprawie profesora Jana Czochralskiego,*
- *uważa, że zarówno dorobek naukowy jak i organizacyjny profesora i doktora honoris causa Politechniki Warszawskiej Jana Czochralskiego oraz jego nowoczesne widzenie związków nauki i techniki z praktyką gospodarczą, przynoszą zaszczyt naszej Uczelni i stanowią integralną część jej dziedzictwa”.*

Prof. Zbigniew Jaśkiewicz, wielokrotny przewodniczący Senackiej Komisji ds. Historii i Tradycji, osobiście znający rodzinę Czochralskich, a blisko syna Profesora – Borysa, uznał tę uchwałę jako osobistą porażkę. Sprawa przywrócenia dobrego imienia Profesorowi Janowi Czochralskiemu, które środowisko Uczelni w 1945 r. niesłusznie naruszyło, została ponownie odłożona, mimo przewagi jego zwolenników znajdujących się także wśród wielu członków Senatu, w tym kilku dziekanów i rektorów. Zwyciężył jednak obóz związany z dawnymi oponentami, mający duży wpływ na rozkład sił decyzyjnych w Uczelni w okresie ówczesnej transformacji politycznej.

Przełom w sprawie przywrócenia dobrego imienia Profesorowi Czochralskiemu nastąpił w lutym 2011 r. JM Rektor Politechniki Warszawskiej prof. Włodzimierz Kurnik na spotkaniu z Senacką Komisją ds. Historii i Tradycji (przewodniczący – prof. Henryk Zobel), oraz z Senacką Komisją ds. Etyki Zawodowej (przewodniczący – prof. Roman Barlik) podjął decyzję o przeprowadzeniu naukowej kwerendy w sprawie Profesora Jana Czochralskiego. Rektor Politechniki Warszawskiej wystąpił o przeprowadzenie badań naukowych do Instytutu Pamięci Narodowej, Centralnego Archiwum Wojskowego, Archiwum Muzeum Wojska Polskiego i Archiwum Akt Nowych. Wnioski o pomoc w kwerendzie zostały przygotowane zgodnie z ustawą o Instytucie Pamięci Narodowej art. 36 ust. 1 pkt. 2 i regulaminami obowiązującymi w tych instytucjach w zakresie udostępniania zbiorów archiwalnych. Na bazie tej decyzji powołano zespół składający się z członków Senackich Komisji ds. Historii i Tradycji oraz Komisji ds. Etyki Zawodowej w składzie: prof. Mirosław Nader – przewodniczący, doc. dr inż. Witold Mirski, prof. Jacek Przygodzki, prof. Włodzimierz Zych.

## 1.6. Profesor Czochralski Patronem Roku 2013

Na skutek osobistego zaangażowania JM Rektora PW, prof. Włodzimierza Kurnika oraz prof. Mirosława Nadera, badania archiwalne zostały przeprowadzone przez profesjonalnych pracowników – archiwistów i historyków wskazanych wyżej instytucji, którzy dokonali wspólnej kwerendy i wyboru dokumentów archiwalnych do złożonych wniosków badawczych w sprawie Profesora Jana Czochralskiego. Profesor Zbigniew Jaśkiewicz udostępnił swoje archiwum domowe dotyczące sprawy Czochralskiego. Kwerenda przyniosła pozytywne rezultaty.



Archiwalia dokumentują, że Profesor Jan Czochrański bardzo dobrze służył Rzeczypospolitej, potwierdzają jego współpracę z Oddziałem II Komendy Głównej Armii Krajowej. Są to dokumenty archiwalne, ujawnione w trakcie kwerendy w okresie marzec – czerwiec 2011 r. We wcześniejszych rozmowach na forum Senackiej Komisji ds. Historii i Tradycji pozyskano od świadków szereg relacji o pomocy udzielanej przez Czochrańskiego podczas wojny komórkom AK we własnym zakładzie badawczym (mgr inż. Ludwik Szenderowski i inni), oraz osobom poszukiwanym przez Niemców, często z narażeniem własnego życia.

Z perspektywy dawnych i ostatnich badań archiwalnych Czochrański wyłania się jako postać, która w ekstremalnych warunkach szalejącego terroru okupanta, a w okresie powojennym w atmosferze ścierania się różnych sił politycznych, potrafiła zachować godną postawę. Należy podkreślić, że swoją działalność konspiracyjną prowadził doskonale, nie dając się zdemaskować, co zakończyłoby się śmiercią dla niego i najbliższej rodziny. Podczas okupacji zginął przecież jego brat Kornel Czochrański, zastrzelony przez niemieckich żołnierzy.

Profesor należał do ludzi wrażliwych, kochających sztukę, nie tylko z niej korzystał, ale także sprawował mecenat nad odbudową np.: domu urodzenia Fryderyka Chopina w Żelazowej Woli, wykopaliskami archeologicznymi w Biskupinie, fundował stypendia, ratował z pożogi wojennej zbiory Zachęty, wspierał finansowo artystów w okresie wojny, napisał opublikowane w 2012 r. tomiki poezji.

Profesor Jan Czochrański był patriotą, który po powrocie do Polski z niemieckiej rzeczywistości, jeszcze przed kulminacyjnym rozwojem nazizmu, pragnął szczerze wpisać się w budowę polskiego przemysłu i badań naukowych o użytecznym charakterze, szczególnie ważnych dla obronności Państwa. Dokumenty archiwalne i zeznania świadków tylko umacniają naszą wiarę, że jak wielu innych w okresie powojennym zostali niesłusznie oskarżeni i pokrzywdzeni.

Żadna z wątpliwości, jakie pojawiały się przy dotychczasowych próbach oceny postawy etycznej Profesora Jana Czochrańskiego, nie znalazła potwierdzenia w jakichkolwiek dowodach. W prowadzonym latami publicznym dyskursie akademickim, wszystkie osądzenia miały charakter osobistych odczuć i domniemań, niczym nieudokumentowanych w dostępnych materiałach archiwalnych. Przełom nastąpił dopiero teraz, na podstawie dokumentów archiwalnych z Archiwum Akt Nowych, otrzymanych w wyniku kwerendy w czerwcu 2011 r. i sformułowanych przez Dyrektora AAN dr. Tadeusza Krawczaka informacji o współpracy Jana Czochrańskiego z Oddziałem II Komendy Głównej Armii Krajowej. Profesor Jan Czochrański całym swoim życiem i postawą bardzo dobrze zasłużył się Polsce i społeczności akademickiej, jest zauważany jako patriotą i Polak, którego należy obdarzyć najwyższym uznaniem i szacunkiem. Ze względu na uwarunkowania rodzinne, wysoką pozycję, także w naukowych środowiskach niemieckich, Profesorowi łatwiej było realizować specyficzne zadania wyznaczone przez podziemie.

Wobec braku dowodów winy, Czochralskiego nie skazano, nie można było więc wystąpić do Sądu na podstawie ustawy z dnia 23 lutego 1991 r. „o uznanie za nieważne orzeczeń wydanych wobec osób represjonowanych za działalność na rzecz niepodległego bytu Państwa Polskiego”, gdyż takich orzeczeń w tej sprawie nie było. Z powyższego wynika, że Politechnika Warszawska musiała się z problemem uporać sama, a moralnym obowiązkiem Senatu Uczelni było podjęcie uchwały przywracającej dobre imię i uznanie dla wysoce patriotycznej i etycznej postawy tego wielkiego Polaka i uczonego światowej sławy. Nastąpiło to dopiero 29 czerwca 2011 r., po 66 latach od niesprawiedliwej uchwały Senatu z grudnia 1945 r. Naturalną konsekwencją uchwały było opublikowanie szeregu artykułów, kilku monografi i oraz emisja wielu programów radiowych i telewizyjnych poświęconych sylwetce Profesora. Stało się to również podstawą do inicjatywy Senatu PW, ogłoszenia roku 2013 Rokiem Jana Czochralskiego w Politechnice Warszawskiej.

Należy podkreślić, że środowisko akademickie odwołujące się do dzieła Profesora Czochralskiego silnie odczuwało potrzebę przywrócenia pamięci o Profesorze społeczeństwu, teraz i dla kolejnych pokoleń. Stało się to możliwe dzięki uchwale Sejmu RP z 7 grudnia 2012 r. o ustanowieniu Profesora Jana Czochralskiego Patronem Roku 2013. Tekst przyjętej w grudniu 2012 uchwały Sejmu głosi:

*„W sześćdziesiątą rocznicę śmierci Jana Czochralskiego Sejm Rzeczypospolitej Polskiej postanawia oddać hold jednemu z najwybitniejszych naukowców współczesnej techniki, którego przełomowe odkrycia przyczyniły się do światowego rozwoju nauki. Odkryta przez niego metoda otrzymywania monokryształów, nazwana od jego nazwiska metodą Czochralskiego, wyprzedziła o kilkadziesiąt lat swoją epokę i umożliwiła rozwój elektroniki. Dziś wszelkie urządzenia elektroniczne zawierają układy scalone, diody i inne elementy z monokrystalicznego krzemu, otrzymywanego właśnie metodą Czochralskiego.”*

Przy tego rodzaju okazjach, jak niniejsza publikacja, warto zastanowić się, na czym polega wyjątkowość postaci będącej osią wydawnictwa, nie brakuje bowiem wybitnych naukowców, właścicieli patentów, posiadających wybitne walory na polu nauki, dydaktyki i pracy organizacyjnej. W dniu 7 grudnia 2012 r. Sejm Rzeczypospolitej Polskiej przyjął także uchwałę uznającą rok 2013 Rokiem Witolda Lutosławskiego: *„Jego dzieła, obecne na wszystkich ważnych estradach koncertowych od ponad sześćdziesięciu lat, odkrywają nowe przestrzenie piękna i odsłaniają nieznanne wcześniej możliwości rozumienia i przeżycia współczesnego świata. Związany z tradycją europejską, był jednocześnie w działalności publicznej patriotą, a w twórczości obywatelem świata”*. Rok 2013 jest także rokiem poety Juliana Tuwima: *„Rocznica stanowi okazję do oddania holdu temu wielkiemu Poecie, który kształtował język, wyobraźnię i społeczną wrażliwość wielu pokoleń Polaków. Poezja Juliana Tuwima jest jedną z najważniejszych w XX wieku propozycji uprawiania sztuki słowa.”* Jednakże Witold Lutosławski i Ju-

lian Tuwim, co należy z mocą podkreślić, są zdecydowanie lepiej rozpoznawalni w społeczeństwie, aniżeli „chemik” Jan Czochrański. Aby zapewnić Janowi Czochrańskiemu trwałe miejsce w Panteonie Nauki Polskiej, musimy przekonywająco to uargumentować. Po pierwsze, Czochrański należy do pokolenia tych naukowców, którzy zdobywali wykształcenie i doświadczenie, zanim jeszcze Rzeczpospolita odzyskała niepodległość. Należy do grona tych, którzy do Polski wrócili, dzieląc się jak Gabriel Narutowicz, czy Ignacy Mościcki swym doświadczeniem i przyczyniając się do odbudowy polskiego przemysłu. Czochrański jest autorem wielu wdrożonych w kraju i poza naszymi granicami patentów. Niektóre z nich stosowane są do dziś, inne otworzyły drogę do budowy nowych dziedzin i obszarów komunikacji. Profesor był zarówno eksperymentatorem jak i teoretykiem oraz osobą odpowiedzialną za wdrożenia. Łączył dwie bardzo rzadkie cechy, naukowca i praktyka. Wreszcie, co niezwykle istotne, został brutalnie przez historię potraktowany. W okresie stalinowskim pozbawiono go możliwości pracy naukowej na podstawie nieudokumentowanych i fałszywych oskarżeń. Ostatnim argumentem na rzecz szczególnego formatu obchodów Roku Jana Czochrańskiego jest wpływ jego metody na rozwój wirtualnej sieci, podstawowego narzędzia rozwoju, kluczowego elementu budowy globalnej wioski. Zatem, naszym obowiązkiem, obowiązkiem Nauki Polskiej jest przypomnienie tego faktu, zarówno w kraju, jak i poza granicami. Czochrański idealnie wpisuje się w schemat będący mottem Jego obchodów: Wiedza, Wizja, Wdrożenie.

Powstały Komitety: Organizacyjny i Honorowy obchodów Roku Czochrańskiego; pierwszemu przewodniczy prof. Mirosław Nader – Krajowy Koordynator Obchodów Roku Jana Czochrańskiego z Politechniki Warszawskiej, powołany przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, a drugiemu przewodniczy prof. Jan Szmidt – JM Rektor PW. Do współpracy zaproszono ministerstwa, instytucje naukowe, samorządy, media, a efektem jest szeroki program obchodów, zamykający się w obszarze edukacji, nauki, upamiętnienia i historii. Tytułem przykładu warto wymienić:

- Odsłonięcie tablicy pamiątkowej i nadanie imienia Jana Czochrańskiego audytorium w dawnym jego miejscu pracy, w Gmachu Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, 27.04.2012 r.
- Inauguracja obchodów w 2013 r. – otwarcie wystawy poświęcony Prof. Janowi Czochrańskiemu na terenie Sejmu w dniach 06–11.02.2013 r., zorganizowanej przez UM w Kcyni, PTWK, ITME i Politechnikę Warszawską.
- Wsparcie wydania książki w języku polskim i angielskim pt. „Powrót. Rzecz o Janie Czochrańskim”, autorstwa dr. Pawła Tomaszewskiego.
- Dni Niemieckie w Politechnice Warszawskiej w dniach 04–05.04.2013 r.
- Wystawy w 60 rocznicę śmierci Prof. Jana Czochrańskiego w Politechnice Warszawskiej, w rodzinnej Kcyni, Muzeum Marii Skłodowskiej – Curie i wielu ośrodkach naukowych, 22.04.2013 r.



- Odślonięcie tablicy pamiątkowej na grobie Prof. J. Czochralskiego na cmentarzu w Kcyni oraz na murze Apteki Pod Orłem, 22.04.2013 r.
- Odślonięcie tablic pamiątkowych w dawnym miejscu zamieszkania Prof. przy ul. Nabelaka 4 w Warszawie (obecnie rezydencja Ambasady Republiki Słowacji), 23.04.2013 r.
- Realizacje filmów dokumentalnych o J. Czochralskim oraz audycji radiowych, publikacja artykułów w periodykach o zasięgu ogólnopolskim i lokalnym.
- Wygłoszenie wykładu podczas 123 Sesji Zgromadzenia Ogólnego PAN – Prof. Krzysztof Kurzydłowski, 23.05.2013 r.
- II Światowy Zjazd Inżynierów Polskich, który odbył się w dniach 26–28.06.2013 r. w Warszawie, pod patronatem Prezydenta RP Pana Bronisława Komorowskiego – wystawa, filmy o Janie Czochralskim.
- XXV Międzynarodowa Szkoła Wzrostu Kryształów – organizacja PTWK, 02–10.08.2013 r. w Gdańsku.
- XXVII Światowy Kongres Wzrostu Kryształów zorganizowany przez PTWK 11–16.08.2013 r. w Warszawie – wykład plenarny p.t.: „Jan Czochralski and historical development of the Czochralski method”.
- E- MRS 2013 FALL MEETING September 16–20 Warsaw University of Technology – wręczenie medalu J. Czochralskiego – otrzymał prof. Sylwester Porowski.
- Ustanowienie „Nagrody naukowej MNiSW im. J. Czochralskiego” – wrzesień 2013 r.
- Wystąpienie przez Senat PW do Rady m.st. Warszawy o nadanie nazwy ulicy lub placowi im. Prof. Jana Czochralskiego oraz do innych Senatów Uczelni o podobne działania.
- Utworzenie repozytorium w BG PW z obchodów – ogólnodostępna cyfrowa baza wiedzy o Janie Czochralskim, publikacje okolicznościowe z obchodów.
- Wystąpienie do NBP o wybicie monety pamiątkowej oraz do Poczty Polskiej o uczczenie obchodów Roku Jana Czochralskiego.
- Wygłoszenie wykładów edukacyjnych o Janie Czochralskim w Centrum Nauki Kopernik oraz podczas Festiwalu Nauki Polskiej; sierpień – wrzesień, październik 2013 r.
- Inicjatywa nadania imienia Prof. Jana Czochralskiego Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, sesje specjalne w AGH, w Politechnice Krakowskiej, Gdańskiej, Poznańskiej, inicjatywy: PAN, PTChem, PTF, PTWK, SIMP, UM w Kcyni i inne.
- Międzynarodowa sesja naukowa i historyczna w Święto PW 15.11.2013 r., poświęcona Obchodom Roku Jana Czochralskiego, podsumowanie obchodów krajowych w PW. Odślonięcie popiersia Profesora w PW.

Kalendarium realizowanych i zakończonych, czy planowanych przedsięwzięć jest długa. Ze względu na brak miejsca, trudno wszystkie wymienić. Ich wykaz dostępny jest w sieci na stronie głównej Politechniki Warszawskiej; <http://www.pw.edu.pl/Uczelnia/Profesor-Jan-Czochralski-patronem-roku-2013>, oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego; <http://www.nauka.gov.pl/rok-jana-czochralskiego/>, jak również na stronach różnych instytucji naukowych np.: [http://www.ptwk.org.pl/pol/documents/Uchwala\\_PW\\_Czoch](http://www.ptwk.org.pl/pol/documents/Uchwala_PW_Czoch).

Profesor Jan Czochralski patronuje Polskiemu Towarzystwu Wzrostu Kryształów (PTWK) od jego powstania w 1991 r. PTKW przez ponad dwadzieścia lat swojej działalności wniosło wiele starań w przywrócenie dobrego imienia Profesorowi. Prowadziło ożywioną działalność na rzecz popularyzacji Profesora i oczyszczenia go z powojennych oskarżeń. W Jerozolimie, na Kongresie w 1998 r. przedstawiono sylwetkę Profesora oraz wystosowano zaproszenie na dwie międzynarodowe konferencje w Kcyni, które odbyły się w 2000 i 2003 r. z udziałem wielu znanych naukowców. PTKW uczestniczyło w ufundowaniu i odsłonięciu pomnika Jana Czochralskiego w Kcyni. Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów współpracuje z Niemieckim Towarzystwem Wzrostu Kryształów (DGKK) i Europejskim Towarzystwem Badań Materiałowych (E-MRS). Prowadzi również działalność popularyzacyjną na terenie Polski.

Dużą rolę w poznaniu biografii Profesora Jana Czochralskiego odegrały badania dr. P.E. Tomaszewskiego i kcynianina T. Hałasa, opublikowane w ich książkach: „Powrót. Rzecz o Janie Czochralskim” i „Jan Czochralski (1885–1953) wielki uczyony i patriota?”. Z okazji Międzynarodowej Konferencji i Szkoły, staraniem PTKW, sponsorów, Politechniki Warszawskiej, Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego została przetłumaczona i wydana w j. angielskim książka dr. P.E. Tomaszewskiego [6, 7].

W następnych rozdziałach zostanie przedstawiona metoda Czochralskiego w zastosowaniu do krystalizacji metali i ich stopów oraz tlenków związków binarnych i wieloskładnikowych.

## 2. Proces krystalizacji



### 2.1. Poznanie struktury materii

Już w starożytnej Grecji, dwa i pół tysiąca lat temu, filozofowie Leukippos i Demokryt z Abdery wysunęli hipotezę, że materia składa się z atomów. Nie było jednak żadnych możliwości jej udowodnienia, aż do czasów współczesnych. Przez wieki ludzie podziwiali regularne kształty i różne kolory monokryształów minerałów, które wyrosły w największym laboratorium wzrostu kryształów, jakim jest Ziemia. W 1611 r. Kepler zafascynowany regularną budową sześciokątnych płatków śniegu, sformułował hipotezę o regularnym ułożeniu cząsteczek wody. Robert Hooke, angielski fizyk, biolog i matematyk, usiłował wytłumaczyć kształt kryształów ałunu za pomocą stykających się identycznych kul. Duńczyk Niels Stensen sformułował prawo stałości kątów, które mówi, że w kryształach tej samej substancji (otrzymanych w podobnych warunkach) kształty i wielkości ścian mogą być różne, ale wzajemne nachylenie tych samych ścian jest identyczne.

W 1848 r. Bravais udowodnił, na podstawie obserwacji zewnętrznych form naturalnych kryształów, że kryształ tworzą komórki elementarne, które muszą być równoległościanami. Na podstawie matematycznych rozważań pokazał, że istnieje 14 typów komórek elementarnych różniących się elementami symetrii. Komórka powielana w trzech kierunkach  $x$ ,  $y$  i  $z$  buduje kryształ.

Poznanie jednak rzeczywistej budowy wewnętrznej kryształów i możliwość analizy struktur krystalicznych stało się możliwe dzięki odkryciu w 1885 r. promieniowania rentgenowskiego, dla którego długość fali jest porównywalna z odległościami pomiędzy atomami w kryształach. Fizyk niemiecki Max von Laue założył, że kryształ składa się z uporządkowanych rzędów atomów. Skoro promieniowanie rentgenowskie jest falą elektromagnetyczną o długości rzędu odległości pomiędzy sąsiadującymi atomami, to powinno ono ulegać ugięciu na sieci krystalicznej (kryształ jako trójwymiarowa siatka dyfrakcyjna). W 1912 r.



Laue użył tego promieniowania do badania jego dyfrakcji na kryształach soli NaCl. Otrzymał obraz świadczący, że uginane w kryształach promienie wychodzą pod ściśle określonymi kątami. Następnie William Henry i William Lawrence Braggowie, ojciec i syn, pokazali, że dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego w kryształach można opisać jako odbicia od wybranych płaszczyzn krystalicznych.

Jan Czochralski urodził się i żył w latach wielkich odkryć naukowych i intensywnego rozwoju techniki. Gdy miał 10 lat, w roku 1895 odkryto promieniowanie rentgenowskie. Nastąpił rozwój fizyki ciała stałego. Parę lat później Victor de Broglie wysunął hipotezę fal materii, potwierdzoną doświadczeniem noblistów Davissona i Germera. To otworzyło dalsze możliwości badania materii w skali nanometrycznej poprzez konstrukcje mikroskopów elektronowych. Dziś mamy mikroskopy sił atomowych i możemy manipulować pojedynczymi atomami. Te możliwości techniczne zawdzięczamy rewolucji naukowo-technicznej w dziedzinie elektroniki. Rewolucja ta była możliwa dzięki zastosowaniu metody wzrostu kryształów, odkrytej przez Profesora Jana Czochralskiego w 1916 r. i zastosowanej do produkcji przemysłowej krzemu i innych półprzewodników.

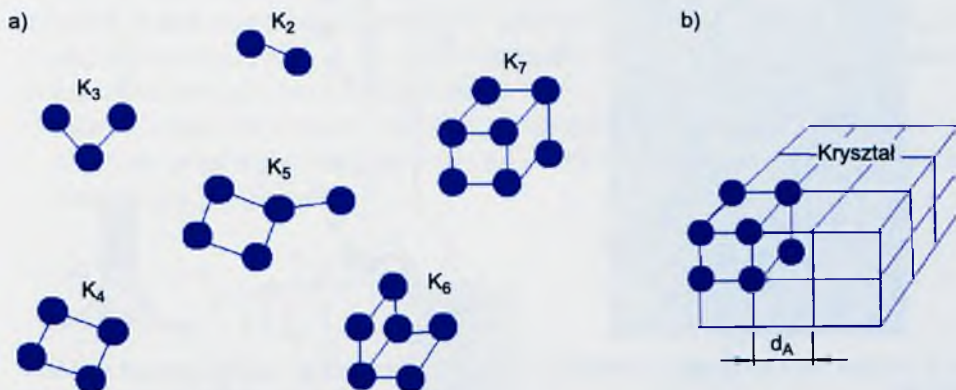
## 2.2. Powstawanie kryształu

Kryształy powstają wskutek procesu, który nosi nazwę krystalizacji. Jest to przemiana fazowa z fazy ciekłej do fazy stałej, której towarzyszy wydzielanie ciepła krystalizacji (tzw. przemiana fazowa pierwszego rodzaju). Jest to związane z obniżeniem energii układu statystycznie nieuporządkowanego do stanu uporządkowanego w dalekim zasięgu.

Proces zaczyna się, gdy w cieczy przechłodzonej do temperatury bliskiej charakterystycznej dla danego materiału temperatury krystalizacji, pojawiają się w pierwszej fazie niestabilne formy, które mogą następnie w odpowiednich utworzyć tzw. centra krystalizacji – drobne kryształki, czyli obszary uporządkowanych i trwale związanych ze sobą atomów (Rys. 1a). W warunkach umożliwiających wzrost, zarodki krystalizacji rozrastają się w kryształy (Rys. 1b). Każdy kryształ charakteryzuje element objętościowy powtarzający się okresowo w przestrzeni – komórka elementarna. Podczas wzrostu kryształu zachodzi przejście atomów z cieczy i ich trwałe przyłączanie do powierzchni kryształu, czyli do frontu krystalizacji. Jest to jednoznaczne z nadbudową kolejnych „cegiełek” sieci krystalicznej. Jednocześnie ciepło krystalizacji musi być odprowadzane z frontu rosnącego kryształu. Zapewnienie efektywnego odprowadzania tego ciepła jest jednym z warunków otrzymania dobrej jakości kryształu.



Gdy uporządkowanie jest zachowane w całej objętości kryształu, mówimy o monokryształe, natomiast gdy uporządkowanie występuje tylko wewnątrz pewnych obszarów (ziaren) mamy polikryształ.



Rys. 1. Zarodki nowej fazy w cieczy w pobliżu temperatury krystalizacji (a), model rosnącego kryształu złożonego z komórek elementarnych, podstawowych elementów jego budowy, tworzących sieć krystaliczną (b).

Istnieją jednak substancje, które chociaż nie mają symetrii translacyjnej (czyli periodyczności), to mimo to wykazują uporządkowanie dalekiego zasięgu. Są to tzw. kryształy aperiodyczne, czyli kwazikryształy i kryształy niewspółmiernie modulowane (Dan Shechtman, Nagroda Nobla z chemii – 2011 r.). Zatem zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Krystalografii IUCr kryształ definiuje się jako ciało stałe dające dyskretny (nieciągły) obraz dyfrakcyjny.

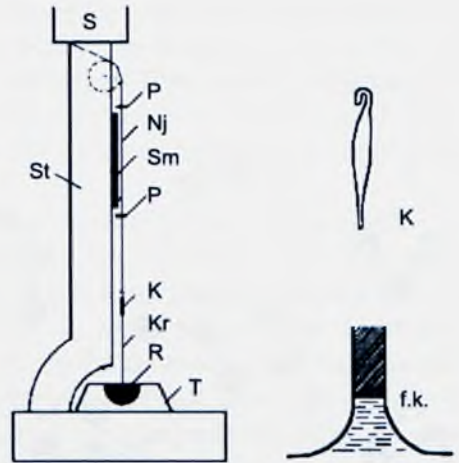
### 2.3. Metoda Czochralskiego wzrostu monokryształów

Metoda Czochralskiego otrzymywania monokryształów odkryta była dzięki przypadkowi, poprzez zanurzenie pióra zakończonego stalówką w tygielku z roztopioną cyną. Wyciągnięte zostało srebrzyste włókno metaliczne. Miało to miejsce podczas poszukiwań sposobu pomiaru szybkości krystalizacji metali. Czochralski dzięki swojej naukowej dociekliwości i spostrzegawczości nie pozbył się srebrzystego drucika, ale poddał go badaniom za pomocą środków trawiących i stwierdził jego krystaliczność. Dzięki szczelinie stalówki nastąpiło spontaniczne zarodkowanie, utworzył się początek przyszłego kryształu. Później stalówkę zastąpił kapilarą [2]. W ten sposób otrzymał kryształy cyny, ołowiu i cynku o długości od 120 do 190 mm.

W tym samym czasie Czochralski prowadził samodzielne badania z dziedziny metaloznawstwa, pisał też prace naukowe. Był przygotowany naukowo na dokonane odkrycie, a świat wkrótce je wykorzystał.



Fot. 1. Profesor Jan Czochralski (1885–1953) (BG PW)

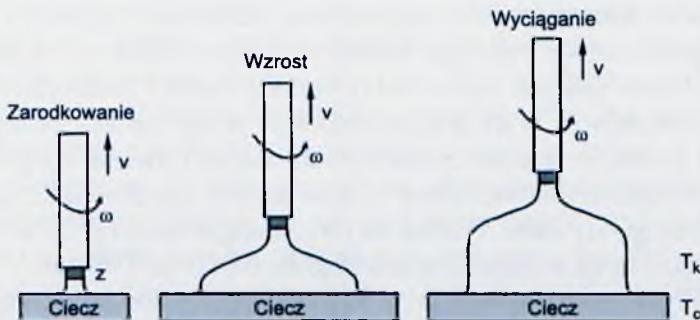


Rys. 2. Szkic urządzenia do pomiaru szybkości krystalizacji metali. ST: statyw; S: silniczek zegarowy; Nj: nić jedwabna; P: prowadzenie; K: kapilara; Kr: kryształ; R: roztop; T: tygiel; f.k. front krystalizacji; z pracy J. Czochralski, Z. Phys. Chemie 92 (1918) 219–221

Obecnie monokryształy metodą Czochralskiego otrzymuje się w skali przemysłowej dla potrzeb mikroelektroniki, optoelektroniki, jubilerstwa oraz w laboratoriach naukowych dla nauki o materiałach. Umiejętność otrzymywania coraz to większych kryształów, o coraz lepszej jakości jest przedmiotem konkurencji pomiędzy wiodącymi krajami, jak Stany Zjednoczone czy Japonia. Również Polska posiada wybitnych specjalistów z dziedziny monokrysztalizacji, a środowisko „hodowców” kryształów posiada osiągnięcia na skalę światową.

Prosta w swej istocie metoda Czochralskiego posiada szereg cech:

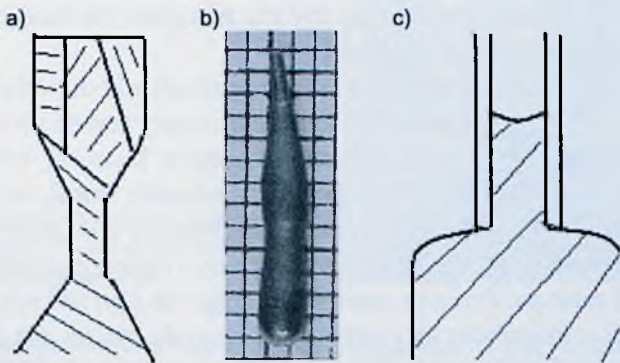
- 1) wyciąganie kryształu z fazy ciekłej (czyli roztopionej zwanej roztopem) w kierunku przeciwnym do sił grawitacji (Rys. 3).



Rys. 3. Proces otrzymywania monokryształu:  $v$  – szybkość wyciągania,  $\omega$  – prędkość kątowna obrotów,  $T_k$  – temperatura na froncie krystalizacji,  $T_c$  – temperatura cieczy

Zorientowany zarodek umieszczony jest na końcu pręta. Jest on utrzymywany w temperaturze  $T_k$  niższej nieco od temperatury topnienia i doprowadzony do kontaktu z cieczą. Gdy ciecz zastygnie w najchłodniejszym zarodku, jest on wyciągany z odpowiednio dobraną szybkością  $v$ . Gdy osiągnięta zostanie żądana średnica kryształu, parametry takie jak: prędkość kątowna obrotów  $\omega$ , szybkość wyciągania  $v$ , temperatura roztopu  $T_c$  są tak regulowane, aby utrzymać stałą średnicę rosnącego kryształu lub stałą przyrost jego masy.

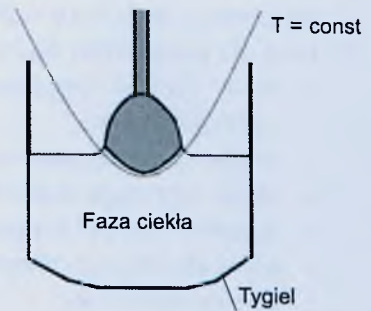
2) kierunek wzrostu kryształu jest narzucony orientacją zarodka lub zarodkowanie może przebiegać spontanicznie, jak w opisie metody podanym przez Czochralskiego [2] (Rys.4).



Rys. 4. Przykłady zarodkowania spontanicznego: przez przewężenie rosnącego kryształu w celu wydzielenia pojedynczego ziarna (a) oraz przykład monokryształu związku międzymetalicznego otrzymanego przez przewężenie (b), zarodkowanie przy zastosowaniu kapilary (c)

3) krystalizowane materiały muszą topić się kongruentnie tj. bez rozłożenia na inne fazy. O możliwości otrzymania monokryształu tą metodą informują wykresy równowagi fazowej ciecz – ciało stałe. Okazuje się, że w przypadku gdy różnica temperatur pomiędzy linią likwidusu i linią perytektyczną nie jest zbyt duża, można również otrzymać monokryształy.

4) kryształ wzrasta z roztopu bez naprężeń wywołanych ograniczeniami tygla (Rys. 5.)



Rys. 5. Swobodny wzrost kryształu bez kontaktu ze ścianami tygla



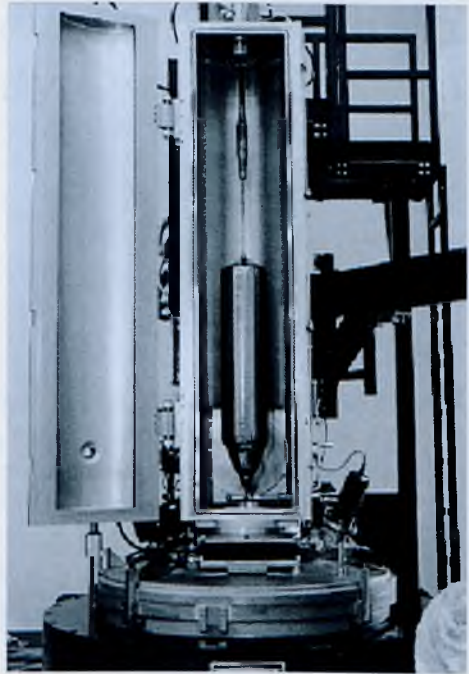
Tygle, w których znajduje się roztop, wykonuje się z metali szlachetnych np. Pt, Ir, grafitu z wykładziną z kwarcu lub azotku boru, a także jako zimny tygiel, np. miedziany chłodzony wodą, cewka lewitacyjna [8] itp. Topienie wsadu i utrzymywanie odpowiedniego dopływu ciepła do cieczy zachodzi metodą indukcyjną (generatory RF) lub stosuje się piece oporowe. Trzeba zachować równowagę pomiędzy ciepłem doprowadzanym do fazy ciekłej z grzejnika i odprowadzanym z frontu krystalizacji, aby utrzymać stałą średnicę rosnącego kryształu (Rys. 5) [9].

- 5) możliwość stosowania atmosfery ochronnej. Przykładem jest przystosowanie do hodowli bardzo reaktywnych, trudnotopliwych, najczęściej używanych w małych ilościach (masa około grama), kosztownych materiałów. Proces wyciągania monokryształów przebiega w komorze wypełnionej bardzo czystym argonem, jako gazem ochronnym, aby nie nastąpiło utlenianie się materiału podczas procesów topienia i hodowli.
- 6) możliwość regulacji ciśnienia w komorze wzrostu dla materiałów np. posiadających dużą prężność par w pobliżu temperatury topnienia kryształu. Stosuje się wówczas zwiększone ciśnienie argonu w komorze wzrostu. Dla zabezpieczenia powierzchni roztopu przed parowaniem stosuje się hermetyzację cieczową (LEC – Liquid Encapsulated Czochralski) np. tlenkiem boru  $B_2O_3$ , który ma niski punkt topnienia, jest nieaktywny i tworzy warstwę ochronną na powierzchni roztopu. Przez tę warstwę wyciąga się kryształ np. InP, GaAs.
- 7) stosunkowo szybki proces otrzymywania kryształu, ważny dla masowej przemysłowej krystalizacji, szybkość wyciągania wynosi od  $\sim 1-100$  mm/godz. [9]. Kryształy z roztopu rosną szybciej niż z fazy gazowej lub roztworu, ponieważ gęstość roztopu jest bliska gęstości kryształu i skład fazy gazowej i roztworu jest wielofazowy.

Ponadto w krystalizacji z fazy gazowej i roztworu, szybkość wzrostu zależy od szybkości dostarczania składnika do frontu rosnącego kryształu.

Obecnie metodą Czochralskiego wytwarzane są niemal wszystkie monokryształy krzemu i arsenku galu, z których następnie wycina się płytki (tzw. wafle) służące do produkcji układów scalonych (Fot. 2).

- 8) możliwość otrzymywania dużych monokryształów. Stosuje się ważenie tygla z roztopem lub kryształu w czasie wzrostu. Dzisiaj osiąga się monokrysztaliczny krzem o średnicy  $\phi = 300$  mm, długości  $l = 2$  m oraz masie  $m \sim 265$  kg.
- 9) kontrola parametrów pracy:
  - mocy grzania (reguluje lepkość roztopu) wpływa na średnicę kryształu i przyrost masy,
  - prędkość wyciągania ma wpływ na średnicę rosnącego kryształu,
  - obroty wpływają na pole temperatury, pole stężenia i kształt frontu krystalizacji,
  - zastosowanie pól magnetycznych pozwala na tłumienie konwekcji termicznej w cieczy, co wpływa na stabilność frontu krystalizacji i jakość rosnącego monokryształu.



Fot. 2. Urządzenie do krystalizacji krzemu metodą Czochralskiego. Na cienkim zarodku wisi wielokilogramowy monokryształ

10) istnieje możliwość ponownego przetapiania wsadu, gdy wyciągnięty kryształ nie jest zadowalającej jakości.

Wady tej metody to:

- 1) naprężenia stygnięcia, stąd konieczność utrzymywania wyciągniętego fragmentu kryształu w jednorodnej temperaturze (dogrzewanie monokryształu), gdyż gradienty powodują powstanie w nim naprężeń termicznych.
- 2) możliwość segregacji domieszek, czyli nierównomierny rozkład domieszek wzdłuż rosnącego kryształu.

Dlatego też dla opracowania warunków otrzymywania dobrej jakości monokryształów ważną rolę odgrywają rozwój teorii wzrostu kryształów i modelowanie komputerowe procesu krystalizacji.



### 3. Współczesne zastosowania metody Czochralskiego



Czochralski był wybitnym metalurgiem. Pracował nad wysokowytrzymałymi stopami aluminium, prowadził badania z zakresu anizotropii twardości monokryształów, korozji metali i stopów, był twórcą stopu łożyskowego zwanego B-metalem, którego prawa do patentu wykupiła kolej niemiecka, licencję zaś wiele krajów, w tym Stany Zjednoczone [10]. Dzisiaj badania właściwości fizycznych monokryształów związków międzymetalicznych można uznać za kontynuację badań metalurgicznych podjętych przed laty przez Czochralskiego.

#### 3.1. Związki międzymetaliczne

Potencjalne zastosowania związków międzymetalicznych jako materiałów funkcjonalnych to np.:

- chłodziwo magnetyczne, materiały magnetyczne z dużą wartością –  $\Delta S_M$ ,  $T_C$ ,
- spintronika w oparciu o materiały wykazujące dużą redukcję oporu elektrycznego po zastosowaniu pola magnetycznego – gigantyczny magnetoopór, magnetostrykcja,
- medycyna, elektronika – zjawisko pamięci kształtu,
- magazynowanie wodoru, jako źródła energii,
- silne magnesy stałe,
- nauka o materiałach.

Nowe zastosowania wymagają badań na monokryształach:

- dla lepszego zrozumienia oddziaływań w ciele stałym,
- uzyskania wiarygodnych wyników badań struktury elektronowej i krystalicznej, badań anizotropii własności transportowych, magnetycznych itp.
- określenia wzajemnych relacji pomiędzy własnościami fizycznymi, technologią i aplikacjami materiałów funkcjonalnych.

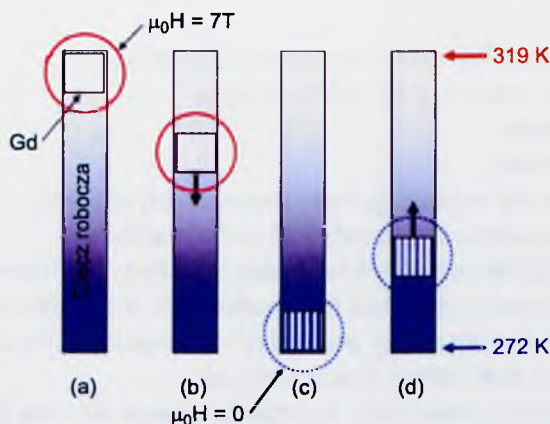
W ostatnich latach prowadzone są badania mające na celu znalezienie odpowiednich materiałów dla nowego typu chłodziarek magnetycznych. Związki międzymetaliczne



dzymetaliczne, zwłaszcza na bazie pierwiastków ziem rzadkich, stanowią ważną klasę tego typu materiałów. Przewiduje się, że w ciągu najbliższych lat lodówki takie będą dostępne w sprzedaży – bardziej wydajne i bezpieczniejsze dla środowiska niż konwencjonalne. Cykl chłodzenia w pobliżu temperatury pokojowej będzie realizowany dzięki zjawisku magnetokalorycznemu, polegającemu na zmianie temperatury materiału pod wpływem pola magnetycznego.

Zjawisko to zostało odkryte przez Warburga w 1881 r., który zauważył, że kawałek żelaza ogrzewa się lub ochładza po umieszczeniu go w polu magnetycznym lub wysunięciu z pola. Zmiana temperatury wynosiła  $\sim 0,5\text{--}2\text{ K}$  przy zastosowaniu pola magnetycznego o indukcji 1 T [11]. W roku 1926 P. Debye (Nobel 1936) zaproponował pierwsze praktyczne zastosowanie tego zjawiska w niskich temperaturach [12]. W 1927 r. J. Giauque zaproponował niezależnie od Debye'a zastosowanie zjawiska magnetokalorycznego i uzyskał temperaturę 0,25 K [13]. Od 1930 r. metoda ta stała się standardową do uzyskiwania temperatur  $T < 1\text{ K}$ , a więc poniżej temperatury skroplonego helu. Pierwsze chłodziarki magnetyczne były stosowane w fizyce niskich temperatur. Chłodziarki wykorzystywały sole paramagnetyków do otrzymywania temperatur subkelwinowych.

W 1976 r. Brown zaprezentował chłodzenie magnetyczne w temperaturze bliskiej pokojowej przy pomocy materiału magnetokalorycznego złożonego z płytek gadolinowych o grubości 1 mm [14]. Tak skonstruowany materiał jest przesuwany wzdłuż pola magnetycznego. Gadolin jest dwukrotnie bardziej efektywny magnetokalorycznie od żelaza. Brown osiągnął obniżenie temperatury o 47 K przy zastosowaniu pola 7 T uzyskanego za pomocą magnesów nadprzewodzących chłodzonych ciekłym helem (V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *International Journal of Refrigeration* 29 (2006) 1239). Taką różnicę temperatur otrzymywano po 50 cyklach magnesowania i rozmagnesowania. Cieczą roboczą w urządzeniu była mieszanina alkoholu etylowego (20%) i wody (Rys. 6).



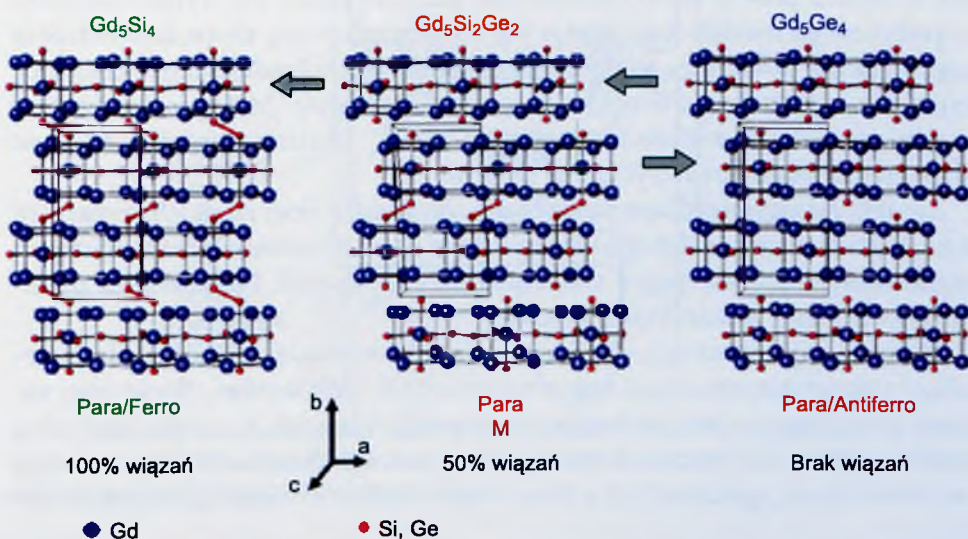
Rys. 6. Schemat idealowy działania chłodziarki Browna; z pracy [14]

W 1997 r. Pecharsky i Gschneidner, Jr [15] odkryli gigantyczny efekt magnetokaloryczny w związku  $Gd_5Si_2Ge_2$ . Rozpoczął się intensywny rozwój chłodnictwa magnetycznego, powstało wiele prototypów chłodziarek i zaczęto intensywnie poszukiwać nowych materiałów magnetokalorycznych.

Okazało się, że przez podstawienie germanu Ge w miejsce krzemu Si w związku  $Gd_5Si_4$ , temperatura przejścia magnetycznego może być zbliżona do temperatury pokojowej. Związek  $Gd_5Si_4$  posiada temperaturę uporządkowania  $T_c = 336$  K, czyli wyższą od pierwiastkowego gadolinu (294 K). Przy okazji stwierdzono, że efekt magnetokaloryczny dla związku  $Gd_5Si_2Ge_2$  w temperaturze przemiany fazowej 276 K jest dwukrotnie większy niż dla pierwiastkowego gadolinu.

W niskich temperaturach dla wszystkich związków w szeregu związków  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ , czyli dla wszystkich wartości  $x$ , występuje struktura rombowa typu  $Gd_5Si_4$ . Jednakże w temperaturze pokojowej, w zależności od wartości  $x$ , obserwuje się trzy różne struktury krystaliczne (Rys. 7).

Dla  $x > 0,5$  struktura  $Gd_5Si_4$  jest stabilna, podczas gdy dla  $x < 3$  występuje struktura rombowa typu  $Sm_5Ge_4$ . Dla pozostałych podstawień występuje struktura jednoskośna. Te trzy struktury są pokrewne. Komórka elementarna zawiera cztery cząsteczki związku, a różnica pomiędzy nimi polega jedynie na wzajemnym ułożeniu identycznych bloków, które są połączone dzięki występowaniu dwóch, jednego lub żadnego wiązania kowalencyjnego Si-Ge, co wpływa na wzrost objętości komórki elementarnej.



Rys. 7. Typy struktur krystalicznych  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$ ; z pracy [16]. Strzałkami zaznaczono przesuwanie się bloków w czasie przemian strukturalnych

Gigantyczny efekt magnetokaloryczny GMCE występuje dla związku  $Gd_5(Ge_{1-x}Si_x)_4$  dla  $0,4 \leq x \leq 0,5$ . Dla tych związków obserwuje się przemianę fazową paramagnetyk-ferromagnetyk oraz przemianę strukturalną związaną z przemieszczaniem się bloków. Takim przemianom towarzyszy ogromna zmiana entropii, co odzwierciedla się w wartości efektu magnetokalorycznego.

W materiale magnetycznym momenty magnetyczne zorientowane pierwotnie losowo (duża entropia magnetyczna<sup>1</sup>), pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego ustawiają się równoległe do zastosowanego pola. Zatem rośnie uporządkowanie w materiale, co oznacza obniżenie entropii. Włączenie pola magnetycznego można potraktować jako proces bardzo szybki, nie zachodzi więc wymiana ciepła z otoczeniem. Mamy wówczas z punktu widzenia termodynamiki proces adiabatyczny. Dla takiego procesu całkowita entropia takiego układu magnetycznego  $S$ , składająca się z entropii magnetycznej momentów magnetycznych  $S_M$ , entropii elektronowej  $S_E$  i entropii sieci krystalicznej  $S_L$  pozostaje stała  $S(T, H) = S_M(H) + S_E(H) + S_L(T) = const$ . Aby ten warunek był spełniony, obniżenie entropii magnetycznej po włączeniu pola musi prowadzić do wzrostu entropii elektronowej  $S_E$  oraz sieciowej  $S_L$ . Wartość  $S_E$  jest mała, bo momenty magnetyczne elektronów są małe. Stąd istotną rolę odgrywa entropia sieci. Dzięki sprzężeniu momentów magnetycznych z siecią krystaliczną, reorientacja momentów magnetycznych pociąga za sobą wibracje sieci krystalicznej (fonony). Przejawia się to we wzroście temperatury materiału. Powstałe ciepło odprowadza się do otoczenia i temperatura próbki maleje do temperatury wyjściowej. Następnie wyłącza się pole magnetyczne. Jest to znowu proces szybki (przemiana adiabatyczna). Po wyłączeniu pola magnetycznego momenty magnetyczne rozporządkowują się (rośnie entropia magnetyczna), pobierając energię z sieci krystalicznej (maleje entropia sieciowa), a nie z otoczenia, i temperatura próbki obniża się. Maksymalna zmiana entropii zachodzi w pobliżu temperatury Curie  $T_c$ . Zmiana entropii –  $\Delta S_M$  jest miarą efektu magnetokalorycznego (Rys. 8).

Związki międzymetaliczne zawierające pierwiastki ziem rzadkich, zwłaszcza gadolin lub mangan, są dobrymi kandydatami na zastosowania w chłodziarkach magnetycznych pracujących w temperaturach pokojowych. Pierwiastki te posiadają bowiem duży moment magnetyczny.

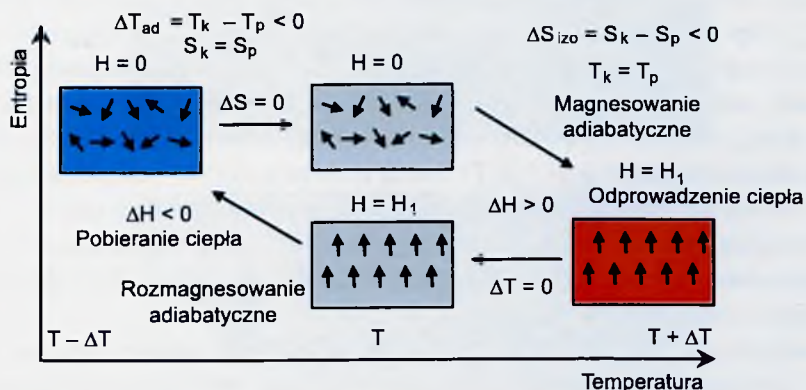
Odkrycie gigantycznego MCE spowodowało wzrost zainteresowania materiałami magnetokalorycznymi oraz magnetycznym chłodzeniem. Wiele grup naukowców z całego świata poszukuje obecnie odpowiednich, nowych materiałów. W 2001 r. w Stanach Zjednoczonych powstał prototyp chłodziarki magnetycznej, a w 2004 r. firma japońska Chubu Electric and Toshiba również ogłosiła wykona-

---

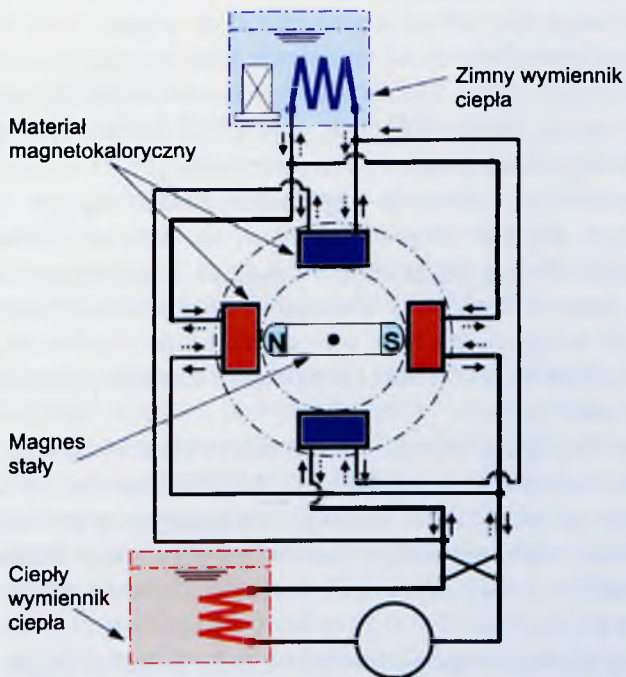
<sup>1</sup> Entropia – miara nieporządku.



nie swojego urządzenia z użyciem stopu Gd-Dy, jako aktywnego magnetycznie materiału (Rys. 9).



Rys. 8. Proces adiabatycznego magnesowania i rozmagnesowania ferromagnetyka



Rys. 9. Schemat jednego z rozwiązań technicznych działania lodówki magnetycznej nowej generacji. Ferromagnetyczny materiał odgrywa rolę substancji chłodzącej, silne pole magnetyczne zastępuje kompresor w lodówkach konwencjonalnych

Chłodziarki magnetyczne są ekologiczne (nie wykorzystują freonów), bardziej wydajne, ciche i po wprowadzeniu do szerokiego użytku mogą przyczynić się do

zmniejszenia efektu cieplarnianego, traktowanego jako jedna z przyczyn obserwowanych w ostatnich latach zmian klimatu.

Obecnie poszukuje się nowych materiałów o dużej wartości zmiany temperatury  $\Delta T_{ad}$  przy zastosowaniu pola magnetycznego. Temperatura uporządkowania magnetycznego powinna występować w pobliżu temperatury pokojowej. Bardzo ważne dla powszechnego zastosowania lodówek magnetycznych jest też osiągnięcie dużej wartości zmian entropii, przy jak najniższej wartości zastosowanego pola magnetycznego ( $\mu_0 H < 2 \text{ T}$ ). Istotą tych poszukiwań jest także cena materiału i prosta technologia, nietoksyczność, dobre przewodnictwo cieplne, ważne przy wymianie ciepła. Ponadto materiały o dużym efekcie magnetokalorycznym w temperaturach różnych od temperatury pokojowej mogą być użyte do budowy chłodziarek wielostopniowych.

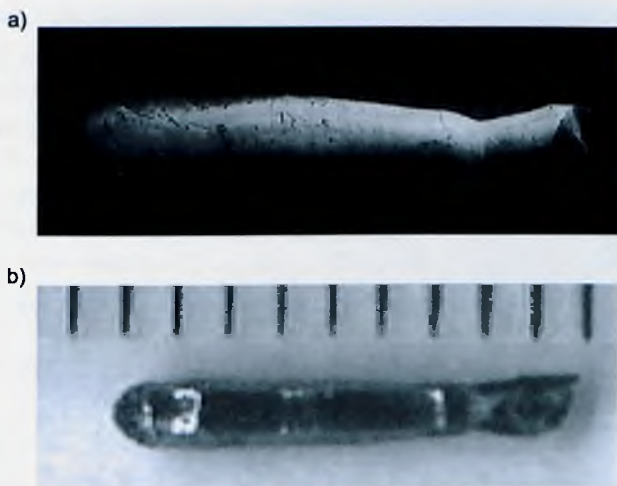
W dotychczas badanych tego typu materiałach stwierdzono istnienie wielu struktur krystalicznych, przejść krystalograficznych oraz bogactwo zachowań magnetycznych, których natura nie jest dotąd dostatecznie poznana. Istotną rolę odgrywa anizotropia oraz struktura elektronowa. Własności fizyczne, zwłaszcza ich anizotropia, mogą być jednoznacznie określone dopiero przy dysponowaniu monokryształami dobrej jakości, co umożliwia właśnie metoda Czochralskiego.

Metoda opracowana przez Czochralskiego została przystosowana do hodowli bardzo reaktywnych, trudnotopliwych, najczęściej posiadanych w małych ilościach (masa około grama), kosztownych materiałów [8]. Proces wyciągania monokryształów przebiega w komorze wypełnionej bardzo czystym argonem, jako gazem ochronnym, aby nie nastąpiło utlenianie się materiału podczas procesów topienia i hodowli. Stosuje się grzanie indukcyjne i lewitacyjną cewkę zamiast tygla. Stopiony materiał wyjściowy lewituje w wyniku oddziaływania przeciwnie skierowanych pól magnetycznych w cewce i materiale wsadowym. Dzięki temu nie odprowadza ciepła do cewki oraz nie następuje zanieczyszczenie hodowanego kryształu materiałem tygla.

Dla związku  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  wartość efektu magnetokalorycznego, czyli zmiana entropii w polu magnetycznym o indukcji  $\mu_0 H = 2 \text{ T}$  wynosiła  $14 \text{ J/K kg}$ . Dla tego związku tak duża zmiana entropii w przejściu magnetycznym wiązała się z przemianą strukturalną. Podobne cechy i wartość gigantycznego efektu magnetokalorycznego (GMCE) zostały odkryte dla związku  $\text{Tb}_3\text{Rh}$ , aczkolwiek w niższej temperaturze  $88 \text{ K}$  [17, 18].

Na Fot. 3b. pokazano fragment monokryształu związku  $\text{Tb}_3\text{Rh}$  otrzymanego metodą Czochralskiego z lewitującego wsadu [8] wraz z topografią rentgenowską Berga-Barretta potwierdzającą jego monokrystaliczność (Fot. 3a).

Topografia rentgenowska Berga-Barretta jest jedną z szybkich metod potwierdzającą monokrystaliczność próbki [18]. Rozciągnięta wiązka rentgenowska oświetla kryształ. Gdy jest spełniony warunek dyfrakcji, otrzymujemy refleks na kliszy lub ekranie CCD, pochodzący od określonej rodziny płaszczyzn sieciowych.



Fot. 3. Fragment monokryształu  $Tb_3Rh$  otrzymanego metodą Czochralskiego na tle skali milimetrowej (a) oraz rentgenowska topografia Berga – Barretta (b); z pracy [17]



Rys. 10. Schemat biegu promieni X w topografii rentgenowskiej Berga-Barretta. 1 – wiązka rentgenowska. 2 – kryształ. 3 – klisza lub ekran CCD [19]

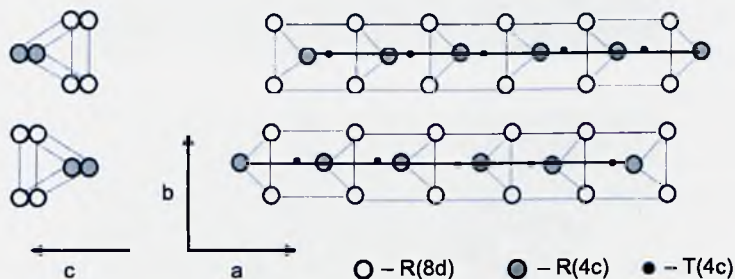
Tylko promienie, które są w przybliżeniu równoległe ulegają dyfrakcji. Jeżeli chcemy uzyskać obraz większej powierzchni próbki, to promieniowanie musi padać na powierzchnię pod małym kątem lub pochodzić z ogniska liniowego.

Jeśli badany kryształ jest jednorodny, bez granic niskokątowych, to wówczas mamy prawie jednolicie jasny obraz (Fot. 3). Jeśli natomiast występują ziarna o różnym stopniu dezorientacji, bloki lub niejednorodności, to na zdjęciu widoczne są obszary ciemniejsze lub jaśniejsze od pozostałej części obrazu.

Związek  $Tb_3Rh$  krystalizuje w strukturze rombowej  $Fe_3C$  utworzonej z graniastosłupów, których naroża są obsadzone przez atomy terbu lub innego pierwiastka ziem rzadkich (Rys. 11). W środku tych graniastosłupów są usytuowane pierwiastki metalu przejściowego np. Rh i otoczone atomami R np. Tb. Odległość pomiędzy atomami Rh jest duża ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) i dlatego stany Rh4d tworzą wąskie pasmo hybrydyzowane ze stanami Tb5d. Ponadto atomy Rh są poddane silnemu polaryzującemu działaniu pola molekularnego Tb, w którego otoczeniu się znajdują.

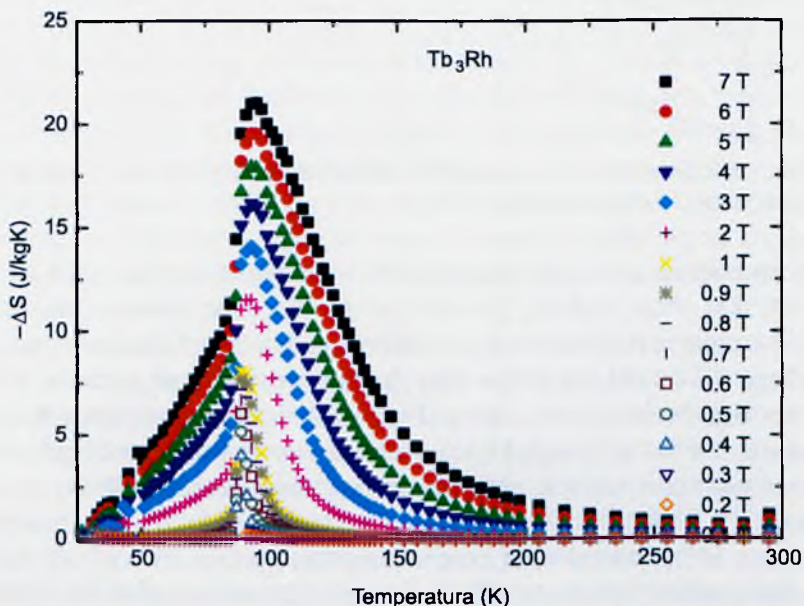


Ostatnio wykonane obliczenia teoretyczne wykazały, że dla układów magnetycznie sfrustrowanych (z trójkątną konfiguracją momentów magnetycznych), wykazujących tendencje do tworzenia skomplikowanych struktur magnetycznych, można spodziewać się zwiększonego efektu magnetokalorycznego [20].



Rys. 11. Struktura krystaliczna związku  $Tb_3Rh$

Maksymalna zmiana entropii dla związku  $Tb_3Rh$  w polu 2 T, 3 T, 5 T oraz 7 T wynosiła kolejno  $-11,6 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{kg})$ ,  $-14 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{kg})$ ,  $-17,9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{kg})$  oraz  $-21 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{kg})$  (Rys. 12).

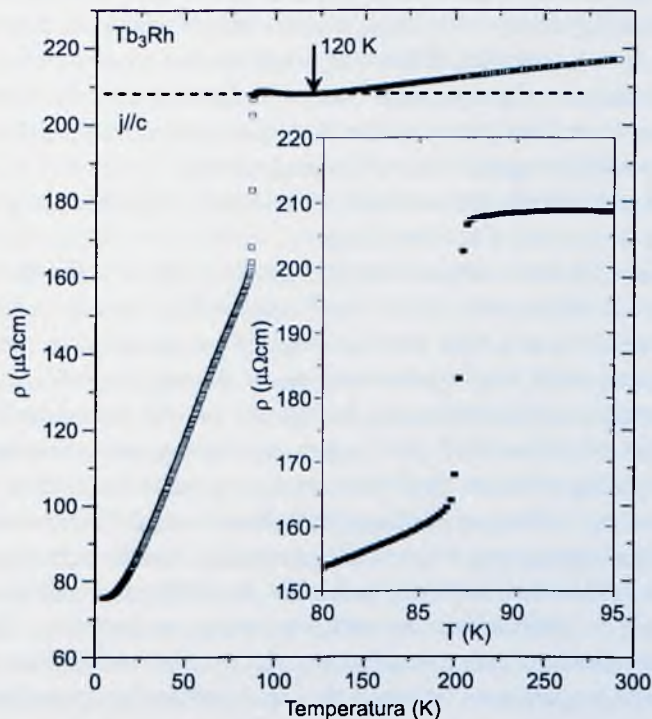


Rys. 12. Zmiany entropii w różnych wartościach pola magnetycznego; z pracy [18]

Przejście fazowe pierwszego rodzaju wiąże się jednak nie jak dla związku  $Gd_5Si_2Ge_2$  z przemianą strukturalną, a z powstawaniem korelacji pomiędzy momentami magnetycznymi, będące załączkami nowej uporządkowanej fazy w tem-



peraturze  $\sim 30$  K powyżej właściwej temperatury uporządkowania magnetycznego 88 K. Stąd obserwuje się między innymi wzrost oporności 30 K przed przejściem w stan uporządkowany (Rys. 13). Można je traktować jako krople nowego porządku tworzące się już w stanie paramagnetycznym (fazy Griffitha), w ostateczności prowadzi to do gwałtownego przejścia w stan uporządkowany w temperaturze 88 K [18]. Stosunkowo niska wartość temperatury uporządkowania powoduje, że związek  $Tb_3Rh$  mógłby być dobrym materiałem magnetokalorycznym dla chłodziarek wielostopniowych.



Rys. 13. Zależność temperaturowa oporności elektrycznej  $Tb_3Rh$  w kierunku osi c. Widoczne jest skokowe przejście w stan uporządkowany oraz wzrost oporności powyżej tego przejścia (do 120 K) związane z fazami Griffitha

### 3.2. Monokryształy związków tlenkowych

Profesor Jan Czocharski był badaczem metali i ich stopów. Znany jest z wielu nowatorskich pomysłów, które realizował w swoich badaniach. Jednym z nich było zaprojektowanie metody do badania szybkości zestalania się/kryształizacji

metali, którą opracował w 1916 r. i opublikował w 1918 r. [1]. Metoda ta polegała na wyciąganiu z roztopu w kierunku przeciwnym do sił grawitacyjnych przecięcia metalu o średnicy około 1 mm.

Ta metoda do roku 1934 była stosowana przez wielu autorów do badania krystalizacji metali. Powoływali się oni na publikację Profesora. Dopiero w 1934 r. Walther z Bell Labs [3] zastosował tę metodę do krystalizacji niemetalicznego związku, a mianowicie chlorku sodu. W pracy tej powołuje się on na publikację i metodę Jana Czochralskiego. Kolejny autor Evans [21] w 1949 r. również otrzymał halogenki sodu i potasu i cytuje pracę Walthera. Należy podkreślić, że Walther otrzymał kryształy o średnicy 20 mm i długości 30 mm, jako pierwszy zastosował rotację rosnącego kryształu oraz kontrolę rozmiarów i pokroju kryształu.

Niektórzy naukowcy przypisują Tealowi odkrycie metody Czochralskiego, jednak fakty są inne. Teal pierwszy zastosował metodę Czochralskiego do materiału półprzewodnikowego, ale nie odkrył tej metody.

W przedstawionym poniżej tekście z Phys. Rev. [22] Teal i Little odwołują się jednoznacznie do metody Czochralskiego:

*„115. Growth of Germanium Single Crystals. G.K. TEAL AND J.B.LITTLE, Bell Telephone Laboratories (To be read title) – The growth in the number of ideas, of possible conduction mechanisms of practical value that might be realized in germanium has emphasized the importance of developing specific methods of producing germanium single crystals in which the relevant properties of the material are controlled. In the present study germanium single crystals of a variety of shapes, sizes, and electrical properties have been produced by means of a pulling technique distinguished from that of Czochralski and others in improvements necessary to produce controlled semiconducting properties. Germanium is a solid that expands markedly on solidifying and is very sensitive to factors, such as physical strain, which give rise to twinning. The method of pulling the germanium single crystal progressively from the melt at such a rate as to have a stationary interface between the solid and the liquid only slightly above the liquid surface is very well suited to the material since it avoids the constraints inherent in solidifying the germanium with in inflexible walls and provides a simple planar thermal gradient in the neighborhood of the interface thereby minimizing thermally induced strains. Single crystal rods up to 8 inches in length and 3/4 inch in diameter and having a high degree of crystalline lattice perfection have been produced. Measurements in these Laboratories have shown the bulk lifetimes of injected carriers in these materials to be greater than 200 microseconds.”*

Autorzy nie wspominają jednak o roli obrotów kryształu w procesie krystalizacji. Dopiero w patencie, który Teal zgłosił w 1951 r. [23] jest o tym mowa. Nie powołują się również na prace Walthera. Zastanawiające jest, że ci naukowcy (Teal i Walther) pochodzą z tego samego kraju i laboratorium. W 1999 r. H.J. Scheel opublikował przeglądowy artykuł w Journal Crystal Growth [24], który był pu-

blikacją wygłoszonego wykładu na 11<sup>th</sup> American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, ACCGE-11, w sierpniu 1999 r. w Tucson. W tym wystąpieniu Scheel kwestionował rolę prof. Czochralskiego w odkryciu tej metody.

Na podstawie obecnie znanych faktów, nikt nie może podważać nazwiska twórcy tej metody, znanej w literaturze światowej i cytowanej jako metoda Czochralskiego.

Następne lata przyniosły dalsze udoskonalenia i modyfikacje tej metody, związane głównie z otrzymywaniem różnych monokryształów pierwiastków, związków chemicznych dwu i wieloskładnikowych, czystych i domieszkowanych, które były związane z kolejnymi odkryciami ich właściwości fizycznych.

Pierwszymi monokryształami były pierwiastki i związki o własnościach półprzewodnikowych. Na nich były otrzymywane pierwsze tranzystory. Zaistniało zapotrzebowanie na monokryształy o znacznych rozmiarach i o niskim stopniu zdefektowania. Te warunki spełniała rozwijana technika wzrostu kryształów zwana metodą Czochralskiego. Oprócz kryształu krzemu największą karierę w rozwoju elektroniki użytkowej zrobiły kryształy tlenkowe.

Warto prześledzić rozwój odkryć opracowanych urządzeń: John Bardeen, Walter Brattain oraz W.B. Shockley (Bell Labs Murray Hill, USA) opracowali w 1947 r. tranzystor germanowy (Nagroda Nobla 1956); w 1949 r. Pietenpol i Ohl opracowali i w 1954 r. wykonali tranzystor krzemowy w Texas Instruments i Bell Labs. W 1948 r. Gordon G. Teal i John B. Little z Bell Labs [22] otrzymali kryształ germanu metodą Czochralskiego, a Buehler i Teal w 1949 r. kryształ krzemu [23]. Należy dodać, że kryształy krzemu otrzymuje się metodą Czochralskiego do dzisiaj i stanowią one ciągle materiał badawczy.

Kryształy o własnościach półprzewodnikowych i optycznych, do których należą Si, Ge, związki z grupy III–V i II–VI (zgodnie z tablicą Mendelejewa) i ich roztwory stałe znalazły szerokie zastosowanie w elektronice.

Kryształy związków tlenkowych, zwane potocznie kryształami tlenkowymi, które znalazły szerokie zastosowania praktyczne jako lasery, masery, detektory, urządzenia scyntylicyjne, podłoża pod cienkie warstwy np. nadprzewodników wysokotemperaturowych są szeroko badane na świecie od 1960 r. W tym samym roku metodą Czochralskiego otrzymano pierwszy monokryształ tlenkowy  $\text{CaWO}_4$  w Bell Labs (Nassau), a w 1964 r. otrzymano tutaj również granat GGG –  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (Linares). W roku 1964 Gaisik i Karkos skonstruowali laser na bazie granatu itrowo-glinowego ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). W latach 1967–1969 Bagdasarow i Kamiński zbudowali laser na bazie kryształu perowskitu itrowo-glinowego domieszkowanego neodymem ( $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$ ). Kilka lat później, w 1979 r. skonstruowano laser z przestrajaniem częstotliwości na kryształ aleksandrytu ( $\text{Al}_2\text{BeO}_4$ ), a w roku 1982 Moulton zaprezentował laser, w którym ciałem roboczym był szafir domieszkowany jonami tytanu (w żargonie nazywany skrótem *tikor* (od ti – tytan i kor – korund). Pierwsze publikacje dotyczące otrzymania tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,



metodą Czochralskiego pojawiają się w 1965 r. (A.E. Paladino – USA i A.I. Somov – Rosja) [*Kristall Züchtung, K.-Th. Wilke, wyd. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973, str. 607*]. Kryształy stosowane w optyce – lasery ciała stałego odkrył T. Maiman [25] na kryształach tlenku glinu domieszkowanym chromem, który tym potwierdził doświadczalnie teoretyczne przewidywania Einsteina z 1917 r.

Te wymienione i wiele innych związków otrzymywano również w Japonii i Europie (Anglia i Niemcy). W Polsce, pierwsza publikacja dotycząca związku tlenkowego dotyczyła krystalizacji granatu GGG i pochodzi z roku 1979 [26]. Należy dodać, że krystalizacja krzemu była rozpoczęta w ITME w końcu lat sześćdziesiątych.

Każda grupa kryształów ma inne własności fizykochemiczne, zatem wymaga innego podejścia, czyli ustalenia warunków krystalizacji. Mówimy o metodzie Czochralskiego, jako o metodzie najbardziej efektywnej dla wielu kryształów, ze względu na wydajność procesu i rozmiary kryształów, które są istotne dla zastosowań w przemyśle.

Związki krystalizowane metodą Czochralskiego muszą spełniać podstawowy warunek, a mianowicie muszą topić się kongruentnie (bez zmiany składu chemicznego w punkcie topnienia) oraz nie mogą wykazywać przejść fazowych pierwszego rodzaju poniżej temperatury topnienia. Wskazana jest znajomość własności fizycznych i chemicznych kryształu i roztopu. O wyborze metody decyduje znajomość wykresu fazowego, równowag fazowych pomiędzy fazą ciekłą (roztopem) i fazą stałą. Związki tlenkowe charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia powyżej 1500°C sięgającą do 2200°C, zatem układ cieplny i wybór tygla musi być odpowiednio zaprojektowany do tych warunków. W przedziale temperatur topnienia związków do 1500°C stosuje się tygły platynowe, a powyżej tej temperatury tygły irydowe i niekiedy rozważane są również tygły molibdenowe i wolframowe. Stosowanie tygla platynowego jest zalecane ze względu na jego małą reaktywność chemiczną. Jednak niska temperatura mięknięcia, która prowadzi do deformacji tygla jest daleka od punktu topnienia platyny ( $T_1 = 1770^\circ\text{C}$ ). Dla związków topiących się powyżej 1500°C stosuje się głównie tygły irydowe. Tygły irydowe są mniej odporne chemicznie i powinny być stosowane przy kontrolowanym ciśnieniu tlenu. Zwykle stosuje się procesy krystalizacji w atmosferze argonu lub azotu, a ewentualny dodatek tlenu musi być (szczególnie w przypadku kryształów tlenkowych) ściśle kontrolowany, tak ze względu na stosowany tygiel jak i związek tlenkowy, aby nie nastąpiła redukcja związku i zmiana morfologii kryształu. Dodatek tlenu wprowadza się do komory w mieszaninie argonu z czystym tlenem lub wykorzystuje się termiczny rozkład dwutlenku węgla, który dodaje się do argonu. Stwierdzono, że azot reaguje z tlenkami, wbudowuje się do sieci kryształu, dlatego jako atmosferę obojętną zaleca się stosować argon.

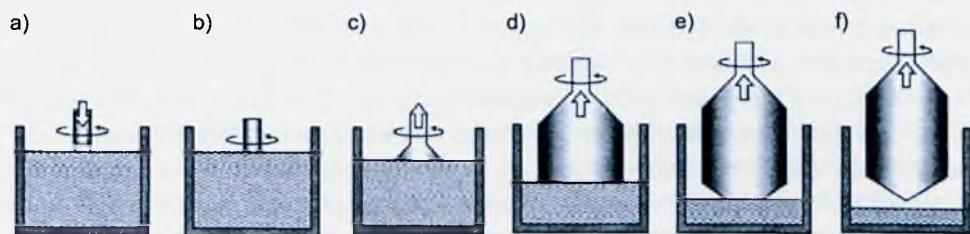


Krystalizacja, w szczególności metodą Czochralskiego, pozwala otrzymać kryształy bez kontaktu ze ściankami tygla, proces krystalizacji jest kontrolowany, a we współczesnych urządzeniach zaprogramowany komputerowo (po wstępnym określeniu własności roztopu, konfiguracji układu cieplnego, planowaniu rozmiaru kryształu i znajomości warunków odprowadzania ciepła przez kryształ). Znajomość tych wielu parametrów układu wpływa na obniżenie defektów kryształu. Procedura krystalizacji wymaga wiedzy z wielu dziedzin fizyki, chemii, znajomości materiałoznawstwa, ze szczególnym uwzględnieniem krystalochemii, a dalej umiejętności wykorzystania tej wiedzy do projektowania procesu wzrostu kryształu. Analiza tych parametrów układu pozwala wpłynąć na poprawę procesu wzrostu i dalej jakości kryształów. Jednym z ważnych etapów prowadzących do przygotowania roztopu jest określona preparatyka materiałów wyjściowych. Otóż okazuje się, że tlenki stosowanych odczynników chemicznych czasami nie są czyste chemicznie, adsorbują łatwo parę wodną i inne zanieczyszczenia z powietrza. Odczynnik handlowy (bez względu na jego stopień handlowej czystości) należy sprawdzić pod względem jego czystości (analizy chemiczne, termiczne-DTA, składu chemicznego i struktury – badania rentgenowskie). Zwykle wymagane jest suszenie, w określonych warunkach dla danego tlenku, oraz przechowywanie w eksykatorze ze środkiem suszącym. Przykładem może być tlenek lantanu, który może zawierać tlenochlorki ( $\text{LaOCl}$ ) lub tlenosiarczany ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ), które rozkładają się w temperaturze powyżej  $920^\circ\text{C}$  i prowadzą do nieudanych procesów krystalizacji [A. Gloubokov, rozprawa doktorska, ITME, 1996].

Własności kryształu zależą od wielu parametrów i jednym z nich jest rozkład temperatury, który musi być z dużą dokładnością kontrolowany w strefie wzrostu przez utrzymanie odpowiedniego kształtu frontu krystalizacji i odprowadzania ciepła przez kryształ. Odprowadzanie ciepła jest kontrolowane zmianą mocy grzania i obrotami rosnącego kryształu. Prędkości liniowe wzrostu kryształu wahają się w dużym zakresie od około jednego do kilkunastu mm/godz., w zależności od własności fizykochemicznych kryształu i roztopu.

Wzrost kryształu nowego materiału rozpoczyna się na zarodku z innego materiału, niekiedy jest to np. drut irydowy, który zanurza się w roztopie w celu zapoczątkowania krystalizacji danego materiału. Tak wytworzony początek kryształu jest przedłużany, a następnie powoli rozszerzany do formy stożka i walca. Zatem początek krystalizacji jest podobny do procedury, którą zastosował Czochralski w swoim pierwszym doświadczeniu. Tak otrzymany kryształ nie jest monokryształem, zawiera bloki monokrystaliczne, które wycina się i orientuje metodami rentgenowskimi lub trawi się i na podstawie ujawnianych figur trawienia i znajomości struktury krystalicznej danego związku, wyznaczamy orientację płaszczyzn wzrostu. Wzrost finalnego kryształu zaczyna się na zorientowanym krystalograficznie zarodku, który następnie także przedłuża się, rozszerza się w formie stożka i dalej przechodzi się do zakładanej średnicy kryształu (nie zawsze on jest

walcem). Procedura wyciągania kryształu metodą Czochralskiego jest pokazana na kolejnych rysunkach (Rys. 14a-f).

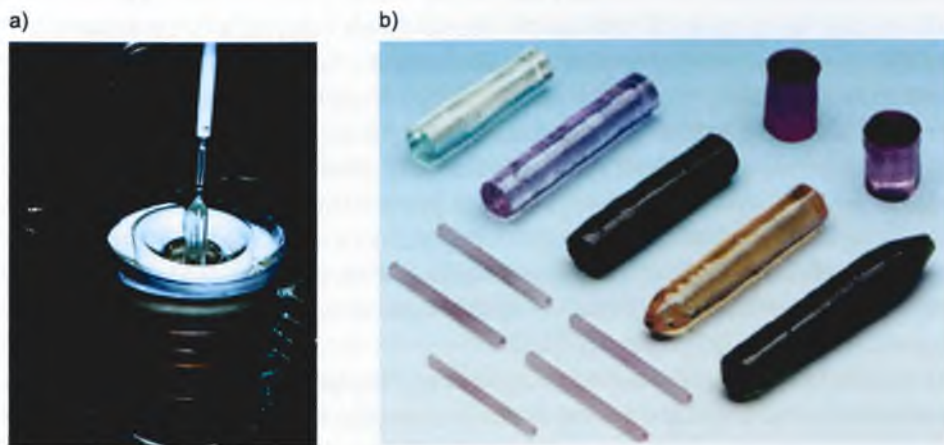


Rys. 14. Kolejne etapy procesu wzrostu kryształu metodą Czochralskiego (a) zbliżanie zarodka do roztopu, (b) zanurzenie zarodka w roztopie i osiągnięcie termicznej równowagi odpowiedniej dla wzrostu, (c) rozpoczęcie wyciągania, przedłużanie zarodka i przejście do części stożkowej, (d) ustalenie średnicy i pokroju kryształu, (e) kończenie wzrostu, widoczne ściany wzrostu, (f) oderwanie kryształu od roztopu i obniżanie temperatury

Ta procedura przedłużania zarodka, a następnie przechodzenie przez stożek z wypukłym frontem krystalizacji do walca ma prowadzić do zminimalizowania zbędnych defektów. Większość autorów zwraca uwagę na stosowanie na walcu płaskiego lub lekko wypukłego frontu krystalizacji, który zwykle ma określoną jedną orientację, nie jest to jednak regułą, jak będzie to omówione na przykładzie kryształów typu pseudoperowskitu. Zdolność przyłączania atomów do płaszczyzn kryształu jest określana energią przyłączania (attachment energy)  $E_a$ , którą opisuje teoria Hartmana-Perdoka, zależnością pomiędzy strukturą danego kryształu, jego morfologią i płaszczyzną atomową wzrostu (interface) [P. Hartman, w: *Morphology of Crystals, Część A, wyd. I. Sunagawa (Terra Scientific, Tokio and Reidel, Dordrecht 1988) rozdz. 4, str. 269-319; P. Hartman in: Crystal Growth: An Introduction, Ed. P. Hartman (North Holland, Amsterdam, 1973) rozdz. 14 str. 367-42]. Ta odpowiednio prowadzona procedura pozwala na wybranie orientacji zarodka i płaszczyzny wzrostu oraz zminimalizowanie zbędnych defektów, które mogą pochodzić z zarodka lub mogą powstać w początkowym i dalszym etapie krystalizacji. Rozmiary kryształów są zwykle limitowane przez średnicę tygła. W laboratoryjnych warunkach proces otrzymania kryształu tlenkowego trwa około tygodnia, z tygła irydowego o średnicy np. 60 mm, otrzymuje się kryształ o średnicy ok. 20–25 mm i długości części walcowej około 80 mm (Fot. 4a, b). Szybkość wyciągnięcia i obrotów kryształów  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) i szafiru pokazanych na zdjęciu wynosi odpowiednio ok. 1 mm/godz. i ok. 15-20 obr/min.*

Niekiedy celowo stosuje się pewną niestechiometrię składników związku i określony skład atmosfery w komorze wzrostu. Allibert i inni [27] określili, że skład kongruentnie topiącego się granatu,  $Gd_3Ga_5O_{12}$  – GGG (roztop) zawiera 38,13 mol %  $Gd_2O_3$  i 67,87 mol %  $Ga_2O_3$ , co odpowiada w wyniku składowi kryształu  $Gd_{3+x}Ga_{5-x}O_{12}$ , gdzie  $x = 0,052$ , czyli w procesie wzrostu roztop ubożeje

w tlenek galu. Aby skompensować ten ubytek należy dodać do roztopu nadmiar tlenku galu, który wówczas zgodnie z zapisanym wzorem chemicznym granatu,  $x$  wynosi około 0,02 do 0,03.



Fot. 4. Krysztal granatu itrowego  $Y_3Al_5O_{12}$  w procesie wzrostu (a). Monokryształy tlenkowe 'stojące od lewej' –  $Al_2O_3;Ti$  i YAG:Nd; kryształy 'leżące od lewej' – YAG czysty, YAG:Nd; i dalej trzy następnne YAG o różnym stężeniu Cr; leżące wycięte pręty laserowe – YAG:Nd. Szybkość wzrostu ok. 1mm/godz. obroty 15-20 obr/min (b) (ITME)

Takie badania były prowadzone w Instytucie Fizyki PAN dla granatu gadolinowo-galowego, GGG (jako jednego ze znanych domieszkowanych kryształów stosowanych w technice laserowej), w którym obserwowano niestabilności wzrostu jak i wbudowywanie się irydu w postaci drobnych płytek metalicznych, pochodzących z materiału tygla [26]. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że ciśnienie tlenu ma wpływ na dysocjacje składników związku oraz utlenianie się irydu. Obliczone ciśnienie równowagowe jest równe  $1,2 \times 10^{-2}$  atm. w temperaturze  $1830^\circ C$ . Kryształy otrzymywane w tym ciśnieniu i przy odpowiedniej geometrii rozkładu temperatury były wolne od wtrąceń i tylko kilka dyslokacji było obserwowanych na krawędziach kryształu.

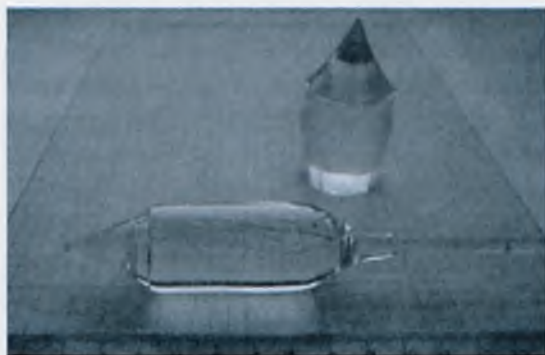
Jednym z najpowszechniej stosowanych materiałów w elektronice (lasery, filtry optyczne, podłoża pod warstwy) jest tlenek glinu ( $\alpha - Al_2O_3$ ) oraz jego monokryształy czyste i domieszkowane. Czysty, bezbarwny kryształ jest zwany korundem i leukoszafirem, domieszkowany  $Fe^{2+}$  i  $Ti^{3+}$  uzyskuje barwę niebieską i znany jest jako szafir, domieszka  $Fe^{3+}$  zabarwia go na żółtozielono i te zielone kryształy są nazywane szmaragdami, a domieszkowany  $Cr^{3+}$  rubinem. Kryształy te na bazie tlenku glinu charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia i twardością (9 w skali Mohsa), ale również odpornością na zewnętrzne czynniki chemiczne, dlatego jest tak poszukiwanym materiałem. Te monokryształy otrzymuje się wieloma metodami jak: KY – Kyropoulosa, HEM – Heat Exchange Method (metoda



wymiany ciepła), EFG – Edge-defined Film-fed Growth (metoda wzrostu kształtowanych kryształów, czyli wzrost z ograniczeniem brzegów przy włoskowatym dozowaniu surowca) i metodą Czochralskiego. Najbardziej wydajna jest metoda KY i średnica kryształów otrzymywanych tą metodą oraz HEM i EFG wynosi około 4 cali; o mniejszych średnicach, około 3 cali otrzymuje się metodą Czochralskiego i ta metoda jest uważana za kosztowaną. Temperatura topnienia szafiru zależy od atmosfery wzrostu, entalpii roztopu (wpływ domieszek) i zmienia się od ok. 2320°C do 2500°C. W metodzie Czochralskiego zalecane jest stosowanie tygli wolframowych, których temp. topnienia wynosi 3400°C, a pracy 2800°C, podczas gdy dla irydowych  $T_f = 2443^\circ\text{C}$ , a pracy 2150°C. Wszystkie stosowane metody wykazują problemy z wzrostem kryształu i prowadzą do różnych defektów. Własności fizykochemiczne kryształów opisane są w pracy Mauracha i Mitina. [M.A. Maurach, B.S. Mitin, „Liquid High Melting Oxides”, *Metallurgia, Moskwa. 1979. str. 287, w j.rosyjskim*].

Podsumowując, każda metoda krystalizacji wybrana dla danego materiału wpływa na pewne różnice we własnościach kryształu, rodzaju defektów, zatem na podstawie badań i określonych zastosowań dokonuje się wyboru metody.

Zainteresowania kryształem szafiru są ciągle przedmiotem badań, o czym mogą świadczyć przedstawiane prace na ostatniej Międzynarodowej Konferencji (17<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 11–16.08.2013, Warszawa), np. wykład prof. Tsuguo Fukudy, w którym autor przedstawił aparaturę Czochralskiego, wybór tygla (polecany molibdenowy) i dyskusję na temat zmian temperatury topienia oraz pokazał otrzymane kryształy szafiru o średnicy od 1 cala do 8 cali i długości 300 mm. Zainteresowanym wzrostem szafiru należy polecić ostatnio wydaną książkę, w której znajduje się artykuł omawiający szczegółowo własności szafiru i stosowane metody krystalizacji – Materials Science „Advance Topic on Crystal Growth” wyd. Lukarno Olavo Ferreira, ISBN 978-953-51-1010, data 20.02.2013 pod CCBY 3.0 licence; rozdział 10: Huili Tang, Hongjun Li, Jun Xu, “Growth and Development of Sapphire Crystal for LED Applications” .



Fot. 5 Kryształy szafiru (ITME)



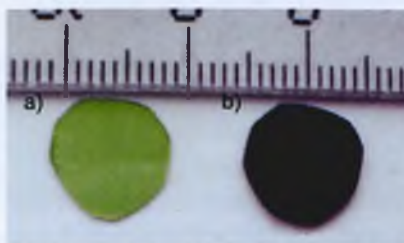
Rola ciśnienia tlenu w układach krystalizacji tlenków jest rozważana przez wielu autorów. Ciśnienie cząstkowe tlenu wpływa na zmianę własności redukcyjno/utleniających (red/ox) i powoduje wytrącania się metali lub innych faz tlenków. W przypadku kryształów laserowych jon aktywatora musi być na określonym stopniu utlenienia. Możliwe jest wygrzewanie kryształu po procesie wzrostu, aby doprowadzić dany jon do odpowiedniego stanu utlenienia, jednak wymaga to dalszych zabiegów, nie zawsze efektywnych. Te zmiany walencyjności jonów mogą prowadzić do tworzenia się innej fazy, która z kolei prowadzi do defektów obserwowanych jako wydzielenia, jak również innych defektów, które objawiają się zmianą zabarwienia kryształów (defekty punktowe).

Przykładem może być kryształ rubinu otrzymywany metodą Czochralskiego, w którym stwierdzono, że współczynnik segregacji domieszki chromu silnie zależy od ciśnienia tlenu w układzie i może być kontrolowany w szerokim zakresie przez wybór odpowiedniej atmosfery wzrostu [28].

Stwierdzono również silny wpływ tlenu na własności fizyczne monokryształu tlenku galu  $Ga_2O_3$ , otrzymanego metodą Czochralskiego [29], które potwierdzają wcześniejsze wyniki badań procesów krystalizacji metodą transportu chemicznego, prowadzonych w różnych warunkach red/ox [30]. W metodzie Czochralskiego jako źródło tlenu stosuje się najczęściej rozkład  $CO_2$ , który obniża parowanie tlenku galu. Jednak rozkład  $CO_2$  w wysokich temperaturach prowadzi do tworzenia się monotlenku węgla i węgla. Te produkty mogą powodować redukcję tlenku galu. Wykazano, że zmiany składu fazy gazowej prowadzą do zmian przewodnictwa i transmisji w rejonie podczerwieni IR oraz tworzenia się defektów.

Perowskity typu  $ABO_3$  są ważnymi materiałami stosowanymi do produkcji wielu urządzeń jak np.: sensory, detektory oraz przetworniki elektromechaniczne, elektrooptyczne, elektroakustyczne itp., jak również elementów pamięci. Szeroki zakres różnorodnych właściwości perowskitów warunkują ich zmienne własności, które są wywołane deformacją struktury i zmianami składu chemicznego.

W przypadku małych deformacji mówimy o strukturach typu perowskitu, natomiast w przypadku znacznych odstępstw od prostego składu chemicznego  $ABO_3$  oraz od idealnego uporządkowania atomów – o strukturach perowskitopodobnych. Przykładem wpływu atmosfery na procesy strukturalne perowskitów może być reakcja perowskitu prazeodymowego z wodorem (Fot. 6).



Fot. 6. Kryształ perowskitu  $PrAlO_3$  po procesie wzrostu i wygrzaniu w atmosferze redukującej (ITME)

Zmiany zabarwienia tego kryształu mogą być wywołane zmianą położeń atomów, przesunięciem od ich regularnych położeń, deformacją oktaedrów i innymi defektami strukturalnymi. Badania spektroskopowe i strukturalne wyjaśniają te procesy.

Charakterystyczne dla związków perowskitów tlenkowych jest niestechiometria tlenowa, niekiedy kationowa. Wówczas tworzą się wakanse kationowe lub tlenowe (anionowe), które prowadzą do deformacji struktury. Przykładem takich oddziaływań może być otrzymany metodą Czochralskiego kryształ perowskitu  $YAlO_3$  (YAP) domieszkowanego manganem, który w odpowiednich warunkach krystalizacji występuje jako  $Mn^{2+}$ . Właśnie ten jon manganu dla stężenia ok. 0,05% Mn oddziałuje ze strukturą defektową kryształu i odznacza się wydajną termoluminescencją. Jony manganu  $Mn^{2+}$  odgrywają w perowskicie itrowo-glinowym rolę aktywnych centrów fluorescencyjnych odpowiedzialnych za żółtozieloną termoemisję z maksimum przy 530 nm. Jest to zatem odpowiedni materiał na dozometr termoluminescencyjny, który może znaleźć zastosowanie w technologiach medycznych oraz biologicznych. YAP jest bardzo dobrym detektorem promieniowania  $\gamma$  i pozwala mierzyć dawki od ok.  $10^{-2}$  Gy do ok. 10 kGy [31]. Również optyczne własności monokryształu YAP są wykorzystywane w holografii i optycznym zapisie informacji [32].

Należy dodać, że ten materiał w postaci nanokryształu o tej samej stechiometrii, otrzymany na drodze syntezy w fazie stałej i metodą zol-żel, nie daje termoluminescencji.

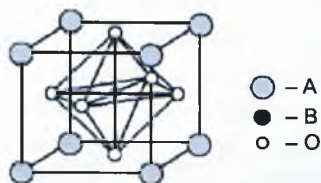
Proces deformacji kryształu może prowadzić do tworzenia się struktur warstwowych, w których warstwy perowskitowych oktaedrów są w sposób cykliczny rozdzielone warstwą wielościanów innego typu. Strukturę taką wykazują np. związki typu  $ABCO_4$  i niektóre nadprzewodniki wysokotemperaturowe, HTSc (np.  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ).

Na Rys. 15 i 16 porównano strukturę typu perowskitu  $ABO_3$  ze strukturą typu pseudoperowskitu  $ABCO_4$ .

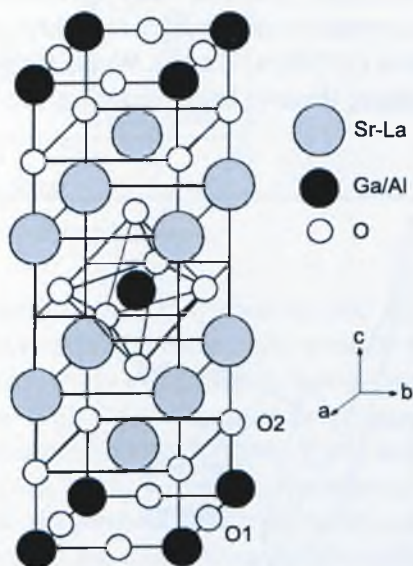
Istnieje wiele publikacji dotyczących wzrostu i własności kryształów typu perowskitów otrzymanych metodą Czochralskiego, jak np.  $LaAlO_3$  i  $LaGaO_3$ . Jednak wykazywały one przejścia fazowe i zbliżnienia, których nie można było usunąć. Zatem stały się mniej atrakcyjne dla zastosowań np. jako podłoża pod warstwy nadprzewodników wysokotemperaturowych. Z tej grupy związków najbardziej stabilny okazał się perowskit neodymowy.

Związki, które stały się atrakcyjne do zastosowań na podłoża do HTSc to zdeformowane perowskity typu  $ABCO_4$ . Związki o ogólnym wzorze  $ABCO_4$ , gdzie A = ziemie rzadkie; B = Sr, Ca; C = Al, Ga; (niektórzy autorzy stosują zamienienie położeń atomów A i B) zostały zaproponowane w Instytucie Fizyki PAN jako podłoża pod cienkie warstwy nadprzewodników wysokotemperaturowych ze względu na bardzo dobre dopasowanie stałych sieciowych. Związki te krysta-

lizują w strukturze tetragonalnej typu  $K_2NiF_4$ , w grupie przestrzennej  $I4/mmm$ , zawierają warstwy typu perowskitu i NaCl. Jony Ga lub Al mają koordynację oktaedryczną, podczas gdy jony typu A i B mają liczbę koordynacyjną pięć. W związkach tych tlen znajduje się w dwóch niezależnych położeniach jeden (O1) na płaszczyźnie  $a - b$ , połączony z Al – O1 wiązaniami i zmienną pozycją O2 w kierunku  $c$  [33]. Stałe sieciowe  $a = b$  są około trzykrotnie mniejsze od stałej  $c$ . Płaszczyzna łupliwości jest równoległa do płaszczyzn  $\{001\}$ . Kryształ  $SrLaAlO_4$  (SLA) o zabarwieniu żółtym jest pokazany na Fot.7.



Rys. 15. Struktura perowskitu typu  $ABO_3$



Rys. 16. Struktura pseudoperowskitu związku typu  $ABCO_4$

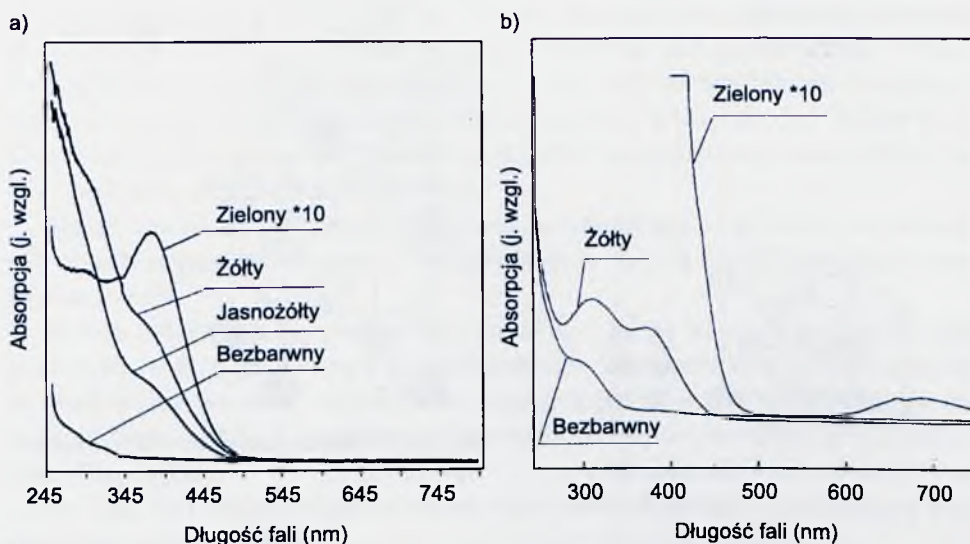


Fot. 7. Kryształ SLA na zarodku (100) (ITME)



Kryształy te są otrzymywane metodą Czochralskiego i jest obserwowany silny wpływ atmosfery na mechanizm wzrostu i defekty, które powodują zmianę zabarwienia.

Wyniki badań kryształu  $\text{SrPrGaO}_4$  wykazały, że atmosfera wzrostu jak i wygrzewanie kryształów w atmosferze redukcyjno-utleniającej wpływają na obecność międzywęzłowych atomów tlenu [34]. Wyjaśniono, że za zmianę zabarwienia kryształów odpowiadają defekty tlenowe, a nie zmiana walencyjności jonu prazeodymu. Ten wniosek potwierdza wcześniejsze badania, gdzie zamiast jonu prazeodymu, był stosowany jon lantanu ( $\text{SrLaAlO}_4$ ). W tym związku również obserwowano zmianę zabarwienia kryształów pod wpływem zmiennych warunków red/ox [35] (Rys. 17a i b). Wynik ten potwierdza wpływ ciśnienia cząstkowego na strukturę tlenową badanego związku.

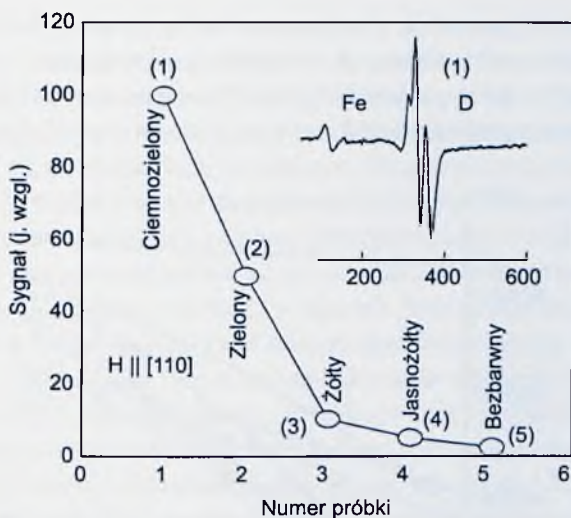


Rys. 17. Widma absorpcji kryształów SLA (a). Widma absorpcji kryształów SLG, temp. 20 K, częstotliwość  $\nu = 9,423$  GHz i  $P = 2$  mW (b)

Na rysunkach 17a i b są przedstawione widma absorpcji kryształów SLA i SLG ( $\text{SrLaGaO}_4$ ) o różnym zabarwieniu. Kryształy o zabarwieniu zielonym charakteryzują się największą absorpcją, w porównaniu z kryształami bezbarwnymi i żółtymi, a zatem przypisuje się im najsilniejsze zdefektowanie struktury.

Rys. 18 przedstawia widma Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego (EPR) dla kryształów SLA o różnym zabarwieniu. Obraz wstawiony dotyczy struktury defektowej kryształu (1) ciemnozielonego, widmo „D”. Pik po lewej stronie wykresu pokazuje obecność jonu Fe, identyfikowanego jako zanieczyszczenie w ilości ok.  $10^{-3}$  % wagowego.

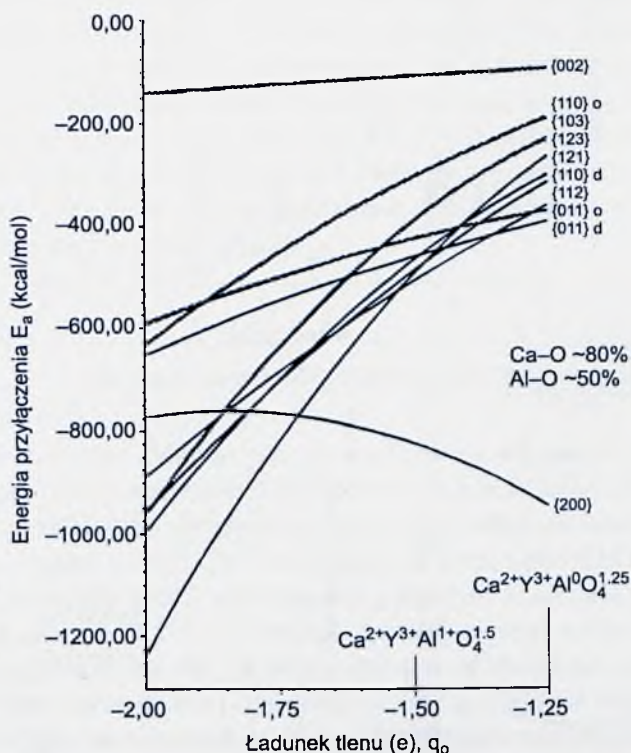




Rys. 18. Zależność sygnału EPR dla kryształu SLA o różnym zabarwieniu

Najbardziej atrakcyjne ze względu na zastosowania były dwa związki  $\text{SrLaAlO}_4$  (SLA) i  $\text{SrLaGaO}_4$  (SLG). Kryształy były zaproponowane jako podłoża pod warstwy nadprzewodników. Pierwsze monokryształy otrzymano w Instytucie Fizyki PAN, w Oddziale Fizyki Magnetyków [36]. Dalsze badania były również prowadzone w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Wiele ośrodków badawczych na świecie, jak w Niemczech, w USA, Japonii, Kanadzie podjęło te badania. Kryształy te w porównaniu do perowskitów typu  $\text{ABO}_3$  miały dużą zaletę, gdyż nie miały przejścia fazowego i nie obserwowano zbliźniczeń. W późniejszym okresie okazało się, że nie są dostatecznie stabilne termodynamicznie powyżej  $800^\circ\text{C}$  i reagują z atmosferą w warunkach red/ox. Stwierdzono, że współczynnik rozszerzalności termicznej dla tych kryształów jest silnie anizotropowy, szczególnie silną zmianę z temperaturą wykazuje oś  $a$  i obserwowano jedynie przejście fazowe drugiego rodzaju w temperaturze około  $230^\circ\text{C}$  ( $500\text{ K}$ ) [37, 38]. Kryształy te wykazywały duże anomalie w procesie krystalizacji metodą Czochralskiego. Metoda Czochralskiego okazała się najbardziej odpowiednią metodą otrzymania tych monokryształów. Stosowano zmiany w stechiometrii roztoku. Nietypowym zjawiskiem dla tej grupy kryształów było to, że front krystalizacji był wypukły i były preferowane określone płaszczyzny wzrostu dla danej orientacji zarodka. Stwierdzano silny wpływ składu atmosfery, zawartości tlenu na morfologię kryształów [39]. Wyjaśnienie faktu zmian morfologicznych i zabarwienia jest przedmiotem dyskusji. Prawdopodobnie jest to związane z tworzeniem się płaskich powierzchni (ścian/facetek), może być również spowodowane wzajemnym podstawianiem się jonów Sr i La i obecnością jonów tlenu w strukturze kryształów [35, 38, 40]. Wszystkie badania potwierdzają, że procesy

topienia i krystalizacji są silnie powiązane ze sobą i trudne do interpretacji. Do opisu procesów wzrostu związanych z morfologią kryształów stosuje się teorię Hartmana – Perdoka, która pozwala wyjaśnić formę tworzenia się ścian na granicy faz roztop/kryształ (mówiąc krótko w j. angielskim – crystal-melt interface).



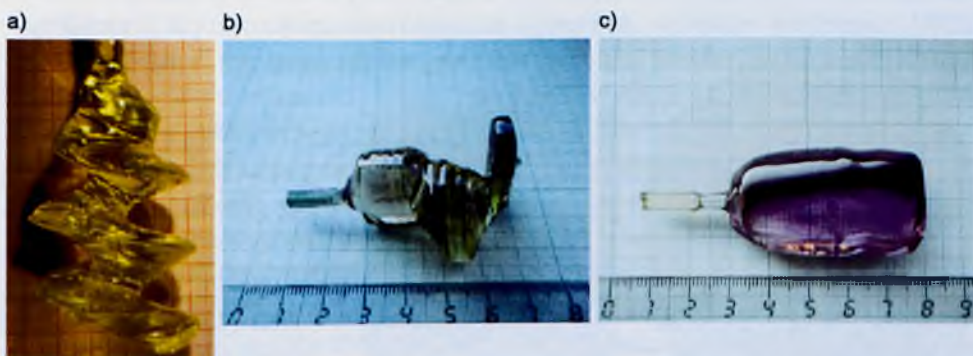
Rys. 19. Energia przyłączenia (kJ/mol) w zależności od efektywnego ładunku na tlenie dla kryształu typu  $ABCO_4$  (o – uporządkowany/order; d – nieuporządkowany/disorder) [43]

Doświadczenia potwierdziły, że ściana (001) jest najbardziej stabilna dla tetragonalnej struktury  $ABCO_4$ , ona pojawia się na zewnętrznej, walcowej części kryształu przy orientacji zarodka [100] i [110], a na końcowej części, który jest w formie stożka pojawiają się ściany [101], które stanowią płaszczyzny wzrostu. Krystalizacja na zarodka o orientacji  $\langle 001 \rangle$  pozwoliła na uzyskanie w części centralnej kryształu (zwanego rdzeniem) płaskiego frontu krystalizacji o orientacji  $\langle 001 \rangle$ , silnie zdeformowanego, o zabarwieniu czerwonym (Fot. 10). Ta część kryształu była otoczona silnie zdeformowaną warstwą krystaliczną, o zabarwieniu zielonym. Te obserwacje dotyczące morfologii kryształu są związane ze stopniem uporządkowania struktury (order/disorder) oraz położeniem atomów tlenu na danej płaszczyźnie, a w szczególności na płaszczyznach  $\{001\}$ . Wzrost następował przy ciśnieniu tlenu wyższym od równowagowego w punkcie topnienia SLA i SLG i wynosił ok.  $10^{-3}$  atm.,

szybkość wzrostu i obroty były zbliżone do tych stosowanych dla w/w zarodków [41]. Należy dodać, że obliczone ciśnienie równowagowe tlenu w punkcie topnienia związków SLG i SLA jest rzędu  $10^{-8}$  atm. [42]. Zabarwienie kryształów zmieniało się ze wzrostem ciśnienia w komorze wzrostu od bezbarwnego do żółtego i zielonego, w zależności od ciśnienia tlenu w układzie. Obliczenia zależności energii przyłączenia w modelu ładunku elektrostatycznego kationów z tlenem przeprowadzono na przykładzie związku  $\text{CaYAlO}_4$  i są przedstawione na rys. 19 [43].

Pokazano, że energie wszystkich ścian są silnie anizotropowe w stosunku do ścian typu  $\{001\}$  i wskazano warunki, w których dane ściany mogą pojawiać się. Z obliczeń wynika, że ściana  $(001)$  jest ścianą najwolniej rosnącą w porównaniu do innych ścian w zależności od ładunku tlenu. Teoria ta wyjaśnia również niejednorodność zabarwienia występującego równoległe do ścian na granicy faz (interface) typu  $\{110\}$ , które jest spowodowane lukami tlenowymi zwanymi wakansami (vacancies), wywoływanych porządkowaniem jonów na granicy faz. Pewne odstępstwa wykazuje związek SLG zawierający gal, w którym może ulegać redukcji gal z  $\text{Ga}^{3+}$  do  $\text{Ga}^{1+}$  [A. Gloubokov, praca doktorska, ITME, Warszawa (1956)].

Innym przykładem niewłaściwego doboru warunków może być zmiana frontu krystalizacji, który powoduje wzrost spiralny. Na ten proces może wpływać wiele czynników i ich wzajemne oddziaływanie, jak rozkład temperatury, domieszki (zamierzone i zanieczyszczenia, niestechiometria), energia przyłączenia charakterystyczna dla danej ściany, zmiany morfologii, własności spektroskopowe i przewodnictwa cieplnego danego kryształu. Układ cieplny należy tak zaprojektować, aby nie wpływał na zmianę frontu krystalizacji w procesie, którego wynikiem może być tzw. spiralny wzrost [44]. Wzrost spiralny jest znanym zjawiskiem, obserwowanym podczas wzrostu tlenków o wysokiej temperaturze topnienia jak granaty zawierające gal, niektóre perowskity i ortowanadaty ziem rzadkich. Kryształ tlenku dysprozu skandowego o wzroście spiralnym, otrzymany metodą Czochralskiego, jest pokazany na Fot. 8a i ortowanadatu  $\text{YVO}_4$  na Fot. 8b i c.



Fot. 8. Wzrost spiralny kryształu  $\text{DyScO}_3$  (IKZ) (a). Wzrost spiralny kryształu  $\text{YVO}_4$ , (b) (ITME). Kryształ  $\text{YVO}_4$  :Nd, kryształ bez defektu spiralnego (c) (ITME)



Efektu wzrostu spiralnego można uniknąć po odpowiednich zmianach układu cieplnego i procedury wyciągania. Kryształ  $YVO_4$  bez defektu spiralnego jest pokazany na Fot. 8c. Prace nad krystalizacją pseudoperowskitów skandowych ziem rzadkich i ich roztworów stałych metodą Czochralskiego są dalej rozwijane [45].

W prezentowanych pracach pokazano tylko niektóre zagadnienia, które należy rozwiązywać, prowadząc krystalizacje związków tlenkowych. Przedstawione problemy związane ze wzrostem metodą Czochralskiego, opisane na przykładzie niektórych związków, pokazują powiązanie wielu dziedzin z chemii i fizyki, które wraz z praktyką operatora pozwalają na wzrost monokryształów o własnościach wymaganych do zastosowań praktycznych.

### 3.3. Defekty w kryształach

W strukturze kryształów, występujących zarówno naturalnie w przyrodzie, jak i wytwarzanych sztucznie, występują różnego rodzaju zaburzenia, zwane defektami, zakłócające regularne ułożenie atomów. Należy podkreślić, że nie istnieje w przyrodzie idealny porządek i entropia układów jest zawsze choć nieco większa od zera. Wśród defektów wyróżniamy: punktowe (zerowymiarowe), liniowe (jednowymiarowe), płaszczyznowe (dwuwymiarowe), objętościowe (trójwymiarowe), makroskopowe (np. wygięcie kryształu). Wszystkie te zaburzenia w strukturze mogą wpływać na własności kryształów, a tym samym znacznie ograniczać ich możliwości aplikacyjne. Wyjątek stanowią defekty wprowadzane intencjonalnie, jak to jest w przypadku niektórych domieszek. Dlatego też bardzo istotne są badania prowadzące do ujawniania, identyfikacji i próby zrozumienia mechanizmów powstawania defektów [46].

Defekty punktowe, na poziomie atomowym i elektronowym, bada się głównie metodami spektroskopowymi, takimi jak elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR), rejestracja widm luminescencji, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), a także badanie subtelnej struktury widma absorpcji promieniowania rentgenowskiego (EXAFS, XANES) i inne.

Rozciągle defekty sieci krystalicznej (np. dyslokacje, wydzielenia, pasma segregacyjne, struktura bloków krystalicznych), znajdujące się lub mające swoje ujście blisko powierzchni kryształu, można ujawniać stosując selektywne trawienie chemiczne, a następnie identyfikować i charakteryzować za pomocą, między innymi, technik mikroskopii optycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Szczegółowe badania defektów zarówno przypowierzchniowych, jak i objętościowych można przeprowadzić za pomocą technik dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej Langa oraz dyfrakcyjnej topografii synchrotronowej – metod niezwykle czułych na zmianę nachylenia płaszczyzn sieciowych względem wiązki padającej lub/i zmianę odległości

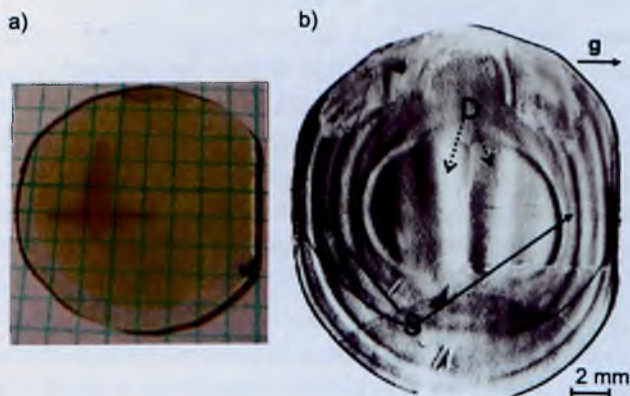


międzyfazowych. Przegląd możliwości dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej oraz przykłady defektów ujawnianych tą metodą w materiałach tlenkowych zostały przedstawione, m.in. w specjalnym numerze *Acta Physica Polonica A 124* wydanym z okazji Roku Jana Czochralskiego [47, 48].

Realna struktura monokryształu otrzymanego metodą Czochralskiego zależy od składu chemicznego, rodzaju i poziomu domieszkowania, ale także od warunków wzrostu, takich jak kierunek krystalizacji, rodzaj atmosfery w komorze wzrostu oraz etap krystalizacji. Defekty sieci krystalicznej są pewnym odzwierciedleniem tego, co dzieje się z kryształem podczas i po procesie wzrostu [46]. Interesującym aspektem w przypadku kryształów tlenkowych jest morfologia wzrostu. Monokryształy te rosną zazwyczaj na wypukłym froncie krystalizacji, na którym często tworzą się tzw. „facetki” – ściany o określonej orientacji krystalograficznej – które powodują powstawanie naprężeń w kryształach. Dla granatów (YAG, GGG) charakterystyczne jest pojawianie się rdzenia w części środkowej kryształu (widoczny na Fot. 4a) [48–50]. Dostosowanie warunków na odpowiednio przygotowanych powierzchniach wzrostu pozwala obniżyć gęstość defektów i poprawić jego optyczne własności w obszarach poza rdzeniem.

Ciekawym przypadkiem są defekty związane z zaburzeniami procesu krystalizacji monokryształów z omawianej wcześniej grupy  $\text{ABC}\text{O}_4$ . Poniżej przedstawione zostaną przykłady defektów ujawnionych za pomocą dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej w wybranych monokryształach z tej grupy. Przypomnijmy, że struktura defektowa kryształów SLG ściśle zależy od kierunku krystalizacji oraz składu atmosfery w komorze wzrostu. W kryształach otrzymanych w kierunku  $\langle 100 \rangle$  interesująca jest obserwacja charakterystycznego „podwójnego rdzenia” w próbkach wyciętych prostopadle do kierunku wzrostu (D na Fot. 9b) [49]. Zjawisko to jest najprawdopodobniej związane ze wzrostem na ścianach  $(101)$  i  $(10\bar{1})$ , sugerowanym w pracy [51]. Dodatkowo widoczne są jedynie pasma segregacyjne, wskazujące na fluktuacje temperatury i składu chemicznego podczas procesu wzrostu (S na Fot. 9b).

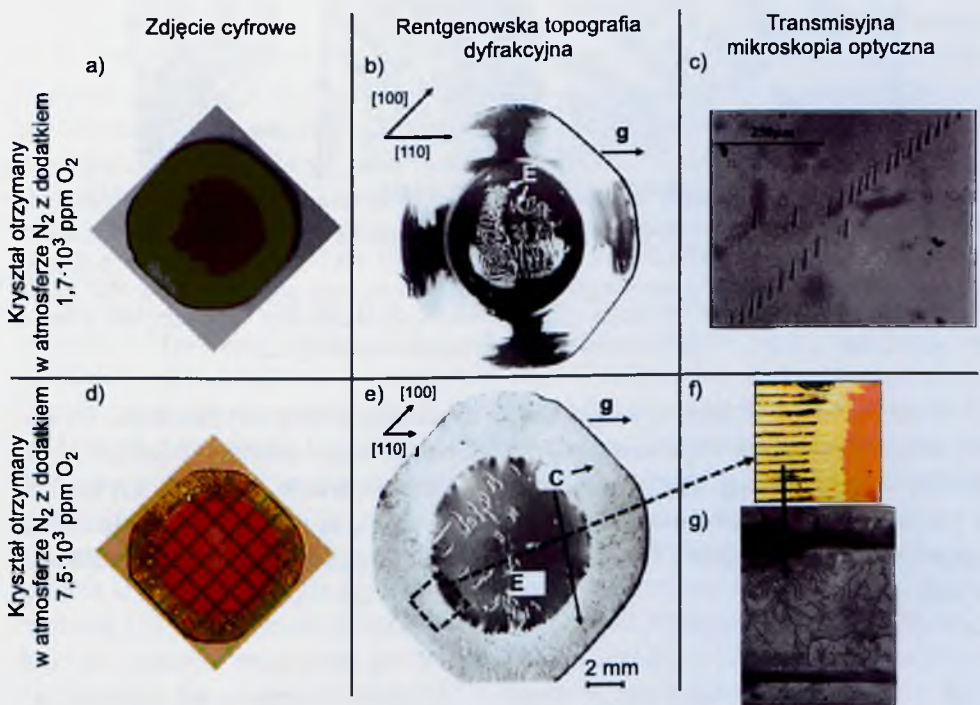
Fot. 9. Monokryształ  $\text{SrLa-GaO}_3$ , płytka wycięta prostopadle do kierunku wzrostu  $[100]$ : (a) zdjęcie cyfrowe; (b) rentgenowski dyfrakcyjny projekcyjny topogram transmisyjny, promieniowanie  $\text{MoK}\alpha_1$ , refleks 006. **g** – rzut wektora dyfrakcji na płaszczyznę rysunku. **D** – charakterystyczny „podwójny” rdzeń związany ze wzrostem na ścianach  $(101)$  i  $(10\bar{1})$ . **S** – pasma segregacyjne [47]



Krystalizacja SLG na zarodku o orientacji  $\langle 001 \rangle$ , korzystniejsza ze względów aplikacyjnych, pozwalała na uzyskanie w części centralnej kryształu – rdzeniu – płaskiego frontu krystalizacji o orientacji  $\langle 001 \rangle$ , jednak stwarzała znaczne problemy i była możliwa jedynie przy odpowiedniej zawartości tlenu w atmosferze azotu w komorze Czochralskiego [33, 41]. Na rentgenowskich topogramach dyfrakcyjnych (Fot. 10b) próbek wyciętych prostopadle do kierunku wzrostu widoczny jest dość dobrej jakości rdzeń otoczony silnie zdeformowanym obrzeżem. Zaobserwowano wzrost średnicy rdzenia w próbkach wyciętych z końca kryształu w stosunku do próbek wyciętych bliżej zarodka [53] oraz pewne różnice w strukturze defektowej kryształów otrzymanych w atmosferze  $N_2$  z różną zawartością  $O_2$  (Fot. 10b i 10e) [47, 52]. Kryształy otrzymane w atmosferze z mniejszą zawartością  $O_2$  ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  atm.) wykazują lepszą jakość krystaliczną. W obszarze obrzeża próbki, dalekozasięgowe deformacje są przyczyną zmiany zdolności odbijającej kryształu (Fot. 10a i b) [52]. W rdzeniu ujawniono „siatkę” liniowych kontrastów dyfrakcyjnych, leżących wzdłuż kierunków typu  $\langle 100 \rangle$  i  $\langle 110 \rangle$  (zaznaczone E na Fot. 10b i e). Kontrasty te związane są z szeregami nieobserwowanych wcześniej wydłużonych walcowatych defektów, nachylonych do powierzchni (001) i układających się w ściankach typu  $\{100\}$  i  $\{110\}$ . Badania wykazały, że defekty te są zbudowane zasadniczo z tej samej fazy (minimalnie różniące się od matrycy), ale krystalizującej w innym momencie niż otaczający je kryształ. Analiza otrzymanych wyników pozwoliła ocenić charakter deformacji sieci wokół defektów, wskazujący na pewnego rodzaju „zapadnięcie się” sieci, „ściągający” charakter tych defektów [48, 53–55]. Szeregi walcowatych defektów tworzące linie kontrastów bardzo dobrze ujawnia też transmisyjna mikroskopia optyczna (Fot. 10c) [52–54]. Tego samego typu defekty zaobserwowane zostały również w rdzeniu kryształów SLG otrzymanych z większą zawartością tlenu  $O_2$  ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  atm.) [54, 56]. Natomiast na topogramach rentgenowskich obrzeża próbki ujawniono dość regularne liniowe czarne kontrasty układające się w kierunkach typu  $\langle 100 \rangle$  i  $\langle 010 \rangle$  (zaznaczone C na Fot. 10e). Kontrasty te najprawdopodobniej związane są ze wzrostem ściankowaniem, który występuje w tych kryształach w sposób wyraźny pod koniec procesu krystalizacji i skutkuje tworzeniem się struktury komórkowej [48, 52, 54]. Fluktuacje powierzchniowe i wzrost komórkowy mają swój początek najprawdopodobniej na granicy rdzenia, gdzie wzrost na ścianie (001) zamienia się na wzrost na ścianach typu  $\{103\}$ . Ściany struktury komórkowej są dobrze widoczne na zdjęciach z transmisyjnego mikroskopu optycznego (Fot. 10f). Pomiędzy liniami związanymi ze ścianami zaobserwowano formy dendrytyczne (Fot. 10g), które często towarzyszą wzrostowi komórkowemu.

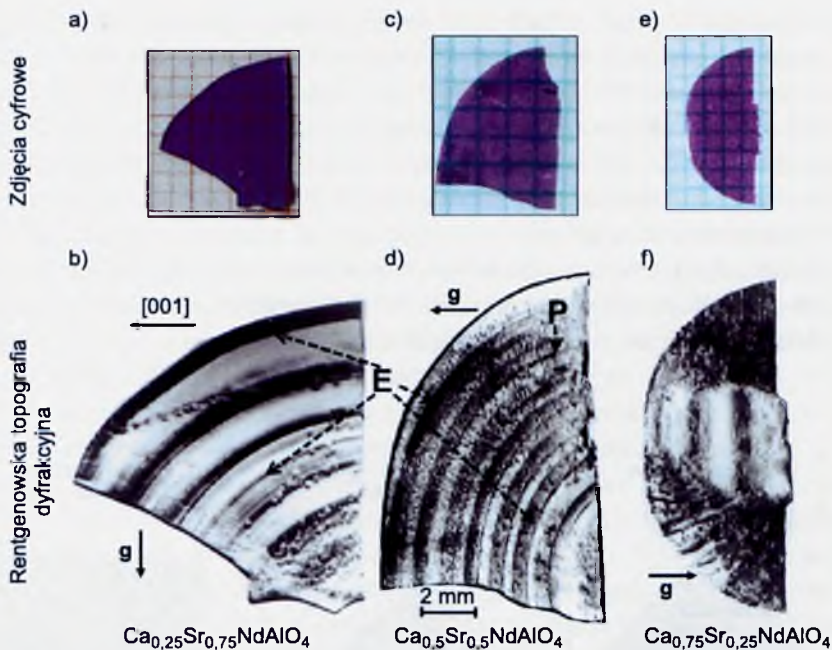
Zależność struktury defektowej od składu chemicznego jest bardzo wyraźnie widoczna na przykładzie roztworów stałych  $Ca_xSr_{1-x}NdAlO_4$ . Dla składów

odpowiadających  $x = 0,25$  oraz  $x = 0,5$  na topogramach rentgenowskich próbek wyciętych prostopadłe do osi wzrostu [100] zaobserwowano koncentryczne pasma o różnej gęstości, związane z efektami segregacyjnymi (zaznaczone E na Fot. 11d i e). Dodatkowo ujawniono kontrasty związane najprawdopodobniej z dyslokacjami, wydzieleniami i walcowatymi defektami o podobnym charakterze jak w przypadku defektów w rdzeniu SLG [48, 55–57]. Zupełnie inna struktura defektowa została ujawniona na topogramach kryształu  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{NdAlO}_4$  (Fot. 11f). W części centralnej zaobserwowano obszar lepszej jakości, związany również najprawdopodobniej ze wzrostem ściankowym. Pozostały obszar jest silnie zdefektowany, ale wykazujący pewną regularność.



Fot. 10. Monokryształ  $\text{SrLaGaO}_4$ , płytki wycięte prostopadłe do kierunku wzrostu [001]: (a) – (c) kryształ otrzymany w atmosferze  $\text{N}_2$  z dodatkiem  $1,7 \cdot 10^3$  ppm ( $1,7 \cdot 10^{-3}$  atm.)  $\text{O}_2$ ; (d) – (g) kryształ otrzymany w atmosferze  $\text{N}_2$  z dodatkiem  $7,5 \cdot 10^3$  ppm ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  atm.)  $\text{O}_2$ ; (a), (d) zdjęcia cyfrowe płytek; (b) rentgenowski dyfrakcyjny projekcyjny topogram transmisyjny, promieniowanie  $\text{MoK}\alpha_1$ , refleks 110; (c), (f) – (g) obrazy z transmisyjnego mikroskopu optycznego; (e) rentgenowski dyfrakcyjny projekcyjny topogram transmisyjny, promieniowanie  $\text{MoK}\alpha_1$ , refleks 220. g – rzut wektora dyfrakcji na płaszczyznę rysunku. E, C – przykłady kontrastu dyfrakcyjnego związanego z odpowiednio „walcowatymi” defektami w rdzeniu oraz strukturą komórkową na obrzeżu rdzenia [47, 52, 53]





Fot. 11. Monokryształy roztworów stałych  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{NdAlO}_4$ , płytki wycięte prostopadle do kierunku wzrostu  $[100]$ : (a), (b)  $x = 0,25$ ; (c), (d)  $x = 0,5$ ; (e), (f)  $x = 0,75$ ; (a), (c), (e) zdjęcia cyfrowe; (b), (d), (f) rentgenowskie dyfrakcyjne projekcyjne topogramy transmisyjne, promieniowanie  $\text{MoK}\alpha_1$ : (b) refleks  $(0\bar{2}0)$ ; (d) refleks  $008$ ; (f) refleks  $(00\bar{4})$ .  $g$  – rzut wektora dyfrakcji na płaszczyznę rysunku. E – pasma segregacyjne. P – wydzielenia na granicy pasma segregacyjnego [57, 58]

Przedstawione defekty występujące w kryształach tlenkowych można niekiedy eliminować przez odpowiednio prowadzone procesy wzrostu, o których była mowa w poprzedniej części publikacji. Zainteresowanie tą grupą kryształów z punktu widzenia zastosowań jest tak duże, że ciągle są prowadzone badania nad optymalizacją ich wzrostu i korelacją z ich własnościami fizycznymi i strukturalnymi.





Do najważniejszych wyzwań współczesnej elektroniki należą: szybkość przetwarzania informacji, szybkość przesyłania informacji, diagnostyka i terapie medyczne, produkcja oraz oszczędzanie energii [9]. Te wyzwania są realizowane w większości dzięki produkcji przemysłowej monokryształów materiałów półprzewodnikowych i tlenkowych. Przewaga monokryształów w odniesieniu do polikryształów jest zasadnicza, bo zawierają one znacznie mniej defektów strukturalnych, co zapewnia większą ruchliwość nośników elektrycznych, mniej rozpraszają światło, mają mniej dodatkowych stanów w przerwie energetycznej itp. Pozwala to uzyskać lepszą moc, efektywność, dłuższy czas życia elementów elektronicznych.

Najbardziej spektakularnym osiągnięciem ostatnich lat jest zastosowanie jednego z kryształów tlenkowych o własnościach scyntylacyjnych,  $\text{Lu}_2\text{AlO}_5:\text{Ce}$  (LAO:Ce), jako detektora w tomografie PET (Positron Emission Tomography). Urządzenie to jest stosowane w medycynie do wykrywania zmian nowotworowych.

Metoda wyciągania kryształów Czochralskiego jest stale modyfikowana na potrzeby technologii, coraz to bardziej skomplikowanych, wieloskładnikowych materiałów.

Opracowuje się ciągle nowe metody krystalizacji. Jedną z nich jest metoda ciągnięcia kryształów z tygła zgodnie z kierunkiem grawitacji (micro-pulling-down method) [59]. Metoda ta została opracowana przez profesora Fukudę z Japonii. Jest ona obecnie stosowana do otrzymywania ciekawej klasy metamateriałów i kryształów fonicznych. Materiały te stanowią nową generację struktur o nieoczekiwanych często własnościach.





- [1] W. von Moellendorff, J. Czochralski, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure (VDI) 57 (1913) 931.
- [2] J. Czochralski, Z. Phys. Chem. 92 (1918) 219.
- [3] H. Walther, Rev. Sci.Instrum. 8 (1937) 406.
- [4] J. Czochralski, Z. Anorg. Allg. Chem. 144 (1925) 263.
- [5] J. Czochralski, Przegląd Techniczny, 62 (1924) 375.
- [6] P.E. Tomaszewski, Jan Czochralski Restored, Ed. Wydawnicza ATUT, Wrocław, 2013.
- [7] T.Hałas, Jan Czochralski (1885–1953) – wielki uczoney i patriota? (Jan Czochralski (1885–1953) – a Great Scientist and Patriot?) Ed.: Miejsko-Gminny Ośrodek Kultury im. Klary Prilowej in Kcynia, str. Libelta 27, 89–240 Kcynia, 2008.
- [8] E. Talik, J. Szade, J. Heimann, A. Winiarska, A. Winiarski and A. Chelkowski, J. Less-Common Met. 138 (1988) 129.
- [9] Wykłady ([http://www.unipress.waw.pl/~stach/wyklad\\_ptwk\\_2009](http://www.unipress.waw.pl/~stach/wyklad_ptwk_2009)).
- [10] J. Gola, G. Komorowska, Bibliografia pełnotekstowa wybranych publikacji prof. J. Czochralskiego, Biblioteka Główna Politechniki Warszawskiej.
- [11] E. Warburg, Ann. Physik 13 (1881) 141.
- [12] P. Debye, Ann Phys. 81 (1926) 1154.
- [13] W.F. Giauque, Am. Chem. Soc. 49 (1927) 1864.
- [14] G.V. Brown, J. Appl. Phys. 47 (1976) 3673.
- [15] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4494.
- [16] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, J. Alloys Compds. 260 (1997) 98.
- [17] E. Talik, W. Witas, J. Kusz, A. Winiarski, T. Mydlarz, M. Neumann, H. Böhm, Physica B 293 (2000) 75.
- [18] E. Talik, M. Klimeczak, J. Alloys Compds 486 (2009) L30.
- [19] S. Szarras; Budowa ciała stałego, WNT Warszawa (1974).
- [20] M.E. Zhitomirsky Phys. Rev. B 67 (2003) 104421.
- [21] J. Evans, Phys. Rev. 57 (1940) 47.
- [22] G.K. Teal, J.B. Little, Phys. Rev. 78 (1950) 647.
- [23] patent zgłoszony June 29, 1951; E. Buehler, G.K. Teal nr 2, 768, 914, przyznany 30 October 1956.
- [24] J. Scheel, Historical aspects of crystal growth technology, J. Cryst. Growth 211 (2000) 1.
- [25] T. Maiman, Nature 187 (1960) 493.
- [26] W. Piekarczyk, A. Pajaczkowska, J. Cryst. Growth 46 (1979) 483.
- [27] M. Allibert, C. Chatillon, J. Mareschal, and F. Lissalde, J. Cryst. Growth 23 (1974) 289.
- [28] S.Ganschow, D.Schultz, D.Klimm, R. Bertram, R.Uecker, Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 1219.

- [29] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brutzam, R. Bertram, S. Ganschow, R. Fornari, *Cyst. Res. Technol.* 45 (2010) 1229.
- [30] A. Pajaczkowska i H. Juskowiak, *J. Cryst. Growth* 79 (1986) 421.
- [31] Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, D. Sugak, A. Luhechko, S. Warchol, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3219.
- [32] G.B. Loutts, M. Warren, R. Taylor, R.R. Rachimov, H.R. Ries, G. Miller, M.A. Noginov, M. Curley, N. Noginova, N. Kutcharev, H.J. Caulfield, P. Venkateswarlu, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 3706.
- [33] A. Pajaczkowska, A. Gloubokov, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 36 (1998) 123.
- [34] A. Pajaczkowska, A. Novoselov, D. Klimm, E. Talik, R. Uecker, *Cyst. Growth and Design* 4 (2004) 497.
- [35] A. Gloubokov, R. Jablonski, W. Ryba-Romanowski, J. Sass, A. Pajaczkowska, R. Uecker, P. Reiche, *J. Cryst. Growth* 147 (1995) 123.
- [36] M. Berkowski, A. Pajaczkowska, M. Chabiera, P. Gierlowski, „Podłoże do osadzania warstw nadprzewodników wysokotemperaturowych”, Patent Nr 158574 z dn. 15.03.1993.
- [37] P. Byszewski, J. Domagała, J. Fink-Finowicki, A. Pajaczkowska, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 483.
- [38] A. Pajaczkowska, J. Domagała, A. Gloubokov, R. Jablonski, A. Klos, *Crys. Res. Technol.* 31 (1996) 873.
- [39] A. Pajaczkowska, A. Gloubokov, A. Klos, C.F. Woensdregt, *J. Cryst. Growth* 171 (1997) 387.
- [40] R. Jablonski, A. Pajaczkowska, A. Gloubokov, *Mol. Phys. Rept.*, 12 (1995) 103.
- [41] A. Pajaczkowska, A. Klos, D. Kaspruwicz, M. Drozdowski, *J. Cryst. Growth* 198/199 (1999) 440.
- [42] A. Pajaczkowska, A.V. Novoselov, G. V. Zimina, *J. Cryst. Growth* 223 (2001) 169.
- [43] C.F. Woensdregt, H.W.M. Janssen, A. Gloubokov, A. Pajaczkowska, *J. Cryst. Growth* 171 (1997) 392.
- [44] R. Uecker, H. Wilke, D.G. Schlom, B. Velickov, P. Reiche, P. Polity, M. Bernhagen, M. Rossberg, *J. Cryst. Growth* 295 (2006) 84.
- [45] R. Uecker, R. Bertram, M. Bernhagen, I. Schulze-Jonack, M. Brüttzman, A. Kwasniewski, Th. M. Gesing, D.G. Schlam, *Acta Phys. Pol.* 124 (2013) 295.
- [46] C.D. Brandle, *J. Cryst. Growth* 264 (2004) 593.
- [47] M. Lefeld-Sosnowska, A. Malinowska, *Acta Phys. Pol. A* 124/2 (2013) 360.
- [48] W. Wierzchowski, K. Wieteska, A. Malinowska, E. Wierzbička, M. Lefeld-Sosnowska, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, A. Pajaczkowska, and C. Paulmann, *Acta Phys. Polon. A* 124/2 (2013) 350.
- [49] K. Kolodziejak, W. Wierzchowski, K. Wieteska, M. Malinowski, W. Graeff, T. Łukasiewicz, *Cyst. Res. Technol.* 43, (2008) 369.
- [50] K. Mazur, W. Wierzchowski, *J. Cryst. Growth* 148 (1995) 345.
- [51] R. Uecker, P. Reiche, S. Ganschow, D.-C. Uecker, D. Schultze, *Acta Phys. Polon. A* 92/1 (1997) 23.
- [52] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajaczkowska, A. Klos, *J. Cryst. Growth* 290 (2006) 149.
- [53] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, J. Härtwig, W. Graeff, *Phys. Status Solidi A* 206/8 (2009) 1816.
- [54] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, J. Härtwig, *J. Appl. Cryst.* 46, 48 (2013).
- [55] W. Wierzchowski, T. Balcer, K. Wieteska, A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Mazur, HASYLAB Annual Report 2010, [http://hasylab.desy.de/annual\\_report/files/2010/2010927.pdf](http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2010/2010927.pdf);
- [56] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, A. Pajaczkowska, W. Graeff, *Acta Phys. Pol. A* 114/2 (2008) 433.
- [57] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, A. Pajaczkowska, in: *Synchrotron Radiation in Natural Science 7/1-2, June 2008, 9<sup>th</sup> International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, Ameliówka (Poland) 2008*, p. 111.
- [58] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, A. Pajaczkowska, *J. Cryst. Growth* 310/14 (2008) 3398.
- [59] T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda, (eds.), *Fiber Crystal Growth from the Melt* (Springer, Berlin, 2004).



Publikację opracowano na podstawie w/w literatury oraz materiałów dostępnych w internecie.

Wykorzystano materiały z seminarium „Jan Czochralski – światowej sławy wynalazca i inżynier (1885-1953)” z dnia 27 kwietnia 2012 r.: Mirosław Nader, Sylwetka profesora Czochralskiego – przedwojenna i okupacyjna działalność, losy powojenne, w: [bcpw.bg.pw.edu.pl](http://bcpw.bg.pw.edu.pl).

Mirosław Nader, Miejsce w Panteonie, w: 2013 Rok Czochralskiego – dodatek do Forum Akademickiego nr 11/2013, s. 3–5.

Andrzej Ciszewski, Działacz, organizator, publicysta, w: 2013 Rok Czochralskiego – dodatek do Forum Akademickiego nr 11/2013, s. 10.





## **Prof. zw. dr hab. Anna Pajczkowska**

Ukończyła studia wyższe na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 1958 r. rozpoczęła pracę w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, w Zakładzie Fizyki Półprzewodników. Od 1974 r. pracowała w Oddziale Fizyki Magnetyków, a od 1991 r. pracuje w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. W całym okresie pracy zajmowała się chemią i fizyką nowych materiałów, związków nieorganicznych, otrzymywanych w postaci poli- i monokrystalicznej oraz badaniami ich właściwości. Posiada około 200 publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Stosowała krystalizację: metodą hydrotermiczną, z fazy gazowej, topionej strefy, metodą Bridgmana i Czochochalskiego. Współpracowała z wieloma ośrodkami naukowymi w Niemczech, Bułgarii, Rosji, Holandii, której wynikiem były wspólne publikacje. Odebrała staże naukowe długoterminowe w Rosji – A.F.Joffe Physico-Technical Institute w Leningradzie i Maxa Plancka w Stuttgarcie. W 1983 r. otrzymała nagrodę naukową Bułgarskiej Akademii Nauk, AN BAN oraz w 1983 i 1989 r. Nagrodę Sekretarza PAN. Oprócz polskich, wypromowała dwóch doktorów z Rosji, z Instytutu im. Łomonosowa w Moskwie. Od 1992 r. do chwili obecnej wygrała i zrealizowała sześć złożonych projektów badawczych MNiSW. Była współzałożycielką i dwukrotnie Prezesem Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (PTWK); obecnie jest Honorowym Członkiem PTKW. Od 1991 r. jest członkiem Niemieckiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów. Była przewodniczącą i współorganizatorką wielu konferencji krajowych i zagranicznych, członkiem Komitetu doradczego czasopisma *Crystal Research and Technology*, oraz członkiem i konsultantem międzynarodowych organizacji związanych ze wzrostem kryształów. Dzięki jej działaniom uczeni na świecie dowiedzieli się, że Jan Czochochalski to polski uczyony z Kcyni. W 2003 r. nadano jej tytuł Honorowy Obywatel Miasta Kcyni. Była jedną z osób, które odegrały istotną rolę w ustanowieniu przez Sejm RP roku 2013 Rokiem Jana Czochochalskiego. Obecnie jest członkiem Komitetu Honorowego Obchodów Roku Jana Czochochalskiego.





### **Prof. dr hab. Ewa Talik**

Ukończyła studia wyższe na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w 1977 r. Po ukończeniu Studiów Doktoranckich została zatrudniona w Instytucie Fizyki. Obecnie pełni funkcję Kierownika Zakładu Fizyki Kryształów i Kierownika Laboratorium Ochrony Środowiska. Zajmuje się otrzymywaniem monokryształów związków międzymetalicznych, prowadzi badania struktury elektronowej i własności magnetycznych oraz transportowych związków międzymetalicznych oraz badaniami struktury elektronowej monokryształów stosowanych w optoelektronice, ferroelektryków, cienkich warstw, nanokryształów i metamateriałów oraz innych materiałów ważnych aplikacyjnie. Od wielu lat rozwija badania z zakresu ochrony środowiska: biodegradacja, aerosole i bioaerosole powietrza, obrazowanie metodą Cryo-SEM/EDX bakterii i innych materiałów biologicznych. Otrzymała wyróżnienie za wkład do nauki o materiałach na konferencji międzynarodowej Romanian Conference on Advanced Materials, ROCAM 2009. Opublikowała ponad 200 artykułów naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Od 1990 r. zajmuje się również popularyzacją nauki w ramach cyklu „Osobliwości świata fizyki” prowadząc wykłady z pokazami z zakresu fizyki doświadczalnej dla szkół, bierze udział w Festiwalach Nauki, Nocach Naukowców, Dniach Wydziału itp. Od założenia w 1991 r. jest członkiem Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (kolejno: członek komisji rewizyjnej, przewodnicząca sekcji kryształów objętościowych 2004–2007, Prezes elekt Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów 2007, Prezes kadencji 2010–2013). Jest też członkiem Polskiego Towarzystwa Badań Materiałowych (członek zarządu), członek Komitetu Krystalografii PAN 2007–2011, 2011–2014, była również konsultantem Commission on Crystal Growth and Characterization of Materials IUCr od 2008, od 2012 r. jest członkiem komisji CCGCM IUCr, była Członkiem Kapituły Medalu Czochralskiego 2010–2013. Aktywnie uczestniczyła w staraniach o ustanowienie prof. J. Czochralskiego Patronem Roku 2013 przez Sejm RP. Obecnie jest członkiem Komitetu Honorowego Obchodów Roku Jana Czochralskiego.



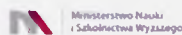
**Prof. nzw. dr hab. inż. Mirosław Władysław Nader**  
– Krajowy Koordynator Obchodów Roku Jana Czochralskiego, profesor Politechniki Warszawskiej.

Absolwent Instytutu Materiałoznawstwa Politechniki Warszawskiej, wykłada na Wydziale Transportu PW: materiałoznawstwo, ochronę środowiska, materiały i recykling, drgania i hałas w środowisku. Prowadzi prace naukowe w zakresie badania oraz modelowania i symulacji oddziaływań dynamicznych w układzie człowiek – pojazd – środowisko. Autor i współautor około 120 publikacji oraz 4 Polskich Norm z zakresu ochrony człowieka przed drganiami i hałasem oraz znaczącego patentu i ponad 50 opracowań naukowo-badawczych. W latach 2008–2012 pełnił funkcję Sekretarza Komitetu Transportu Polskiej Akademii Nauk oraz zastępcy Redaktora Naczelnego „*Archives of Transport*” KT PAN. Jest członkiem kilku organizacji naukowych, np.: „*International Society of Biomechanics*”, „*International Institute of Acoustics and Vibration*”, „*Polskiego Towarzystwa Biomechaniki*”, „*Polskiego Towarzystwa Symulacji Komputerowej*” i innych. Członek Senatu Politechniki Warszawskiej, były Przewodniczący Senackiej Komisji ds. Historii i Tradycji, członek Senackiej Komisji ds. Etyki Zawodowej w Politechnice Warszawskiej. W 2011 r. podjął skuteczne działania w zakresie przywrócenia dobrego imienia Prof. Janowi Czochralskiemu oraz wprowadził Profesora do Panteonu Polskich Wynalazców i Odkrywców. Upowszechnił jego sylwetkę i dokonania naukowe występując w audycjach radiowych i filmach, prowadząc wykłady na Uniwersytecie Śląskim, Uniwersytecie Warszawskim, Politechnice Warszawskiej, NOT, Festiwalu Nauki Polskiej, sesjach Towarzystw Naukowych, współpracuje z CN Kopernik, współredaktor dodatku specjalnego o Czochralskim do Forum Akademickiego itp. Odznaczony między innymi: Krzyżem Oficerskim OOP, Medalem Komisji Edukacji Narodowej, Złotą Odznaką Ministra Kultury „Za opiekę nad zabytkami”. Laureat 4 nagród MNiSW i wielu nagród Rektora PW, dwukrotnie otrzymał Nagrodę „Złotej Kredy”. W lutym 2013 r. powołany przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego na funkcję Krajowego Koordynatora Obchodów Roku Jana Czochralskiego. Pełnomocnik Rektora PW ds. organizacji obchodów 100-lecia odnowienia tradycji Politechniki Warszawskiej (w kadencji 2012–2016). Współautor wystaw z własnych zbiorów w Muzeum Politechniki Warszawskiej i innych m.in.: „Początki Politechniki Warszawskiej 1826–1918”, „Politechnika Warszawska – Dwudziestolecie Międzywojenne”, „Legia Honorowa w nauce i kulturze polskiej” i innych.

**Muzeum Politechniki Warszawskiej** jest jednym z muzeów akademickich. Powstało w 1978 r.; od 2002 roku jego siedzibą jest zabytkowy Gmach Aerodynamiki PW. Muzeum Politechniki Warszawskiej gromadzi materiały archiwalne dotyczące historii uczelni, dawną aparaturę badawczą oraz urządzenia techniczne. W swoich zbiorach posiada kilka tysięcy obiektów. Do najcenniejszych i najstarszych zabytków należą XIX wieczne dokumenty, wśród których znajduje się Akt powołania Kajetana Garbińskiego na członka Towarzystwa Królewskiego Warszawskiego Przyjaciół Nauk z 1824 r., opatrzony własnoręcznym podpisem Stanisława Staszica. Oddzielny dział tworzą zbiory dokumentów poświęcone Profesorom Politechniki Warszawskiej, fotografie, pocztówki, dyplomy, medale, urządzenia pomiarowe. W stałej ekspozycji muzealnej znajdują się zbiory ilustrujące dzieje Politechniki Warszawskiej. Ekspozycja obejmuje m.in. pamiątki po Szkole Przygotowawczej do Instytutu Politechnicznego oraz eksponaty z okresu działalności Warszawskiego Instytutu Politechnicznego im. Cara Mikołaja II – dokumenty, fotografie, replikę munduru studenta. Wśród pamiątek z otwarcia polskojęzycznej Politechniki w 1915 r. znajdują się listy gratulacyjne, medal upamiętniający otwarcie Uczelni i Statut Tymczasowy PW. W swoich zbiorach Muzeum posiada również kolekcję suwaków logarytmicznych.

W Muzeum Politechniki Warszawskiej organizowane są liczne wystawy czasowe poświęcone historii uczelni, historii techniki, wybitnym osobom związanym z działalnością uczelni – profesorom, wykładowcom, absolwentom. Wśród wystaw poświęconych Profesorom Politechniki Warszawskiej Muzeum przygotowało m.in. ekspozycję towarzyszącą seminarium – „**Jan Czochralski – światowej sławy wynalazca i inżynier**” – pod honorowym patronatem JM Rektora PW. Seminarium odbyło się 27 kwietnia 2012 r. w Małej Auli PW. Również w **60 rocznicę śmierci Jana Czochralskiego** Muzeum przygotowało wystawę poświęconą życiu i działalności tego wielkiego Uczzonego. 15 listopada 2013 r. z okazji Święta Politechniki Warszawskiej Muzeum współorganizowało wystawę towarzyszącą odsłonięciu popiersia Prof. Jana Czochralskiego w Politechnice Warszawskiej. Na zakończenie obchodów Roku Czochralskiego Muzeum zorganizowało stałą wystawę – „**Jan Czochralski – działalność na niwie nauki**” oraz wydało niniejszą publikację.

#### PATRONATY HONOROWE OBCHODÓW ROKU JANA CZOCHRALSKIEGO



MINISTER  
EDUKACJI  
NARODOWEJ



MINISTERSTWO  
GOSPODARKI



WOJEWODA MAZOWIECKI



Marszałek  
Województwa  
Mazowieckiego



PATRONAT HONOROWY PREZYDENTA  
MIASTA STOLECZNEGO WARSZAWY