

Листая старые страницы

ЕСТЬ ТАКИЕ КАМНИ—ФИАНИТЫ

*Доктор физико-математических наук В. В. ОСИКО,
Физический институт имени П. Н. Лебедева АН СССР*

Они «пошли» сразу, без видимых усилий. Уже первые опыты по кристаллизации расплава двуокиси циркония, нагретого до 3000°C , дали крупные, бесцветные, «чистой воды» кристаллы.

Вскоре так же легко получились цветные кристаллы. Незначительные примеси придали камням желтый, синий, фиолетовый, розовый, зеленый, красный, светло-сиреневый цвет.

Обычно, когда мы показываем свои кристаллы, не говоря, что это такое, пришедшие называют их то аметистами, то топазами, то другими природными самоцветами. Тогда мы выкладываем ни на что не похожие камни, и знатоки теряются...

Внешне все кристаллы роднило одно — сильный блеск, настолько сильный, что они казались маслянистыми. Блеск кристаллов зависит, как известно, от коэффициента преломления ими световых лучей. У наших камней он оказался почти таким же, как у алмаза, — 2,25 (у алмаза — 2,41). Большой была и дисперсия показателя преломления, то есть его зависимость от длины световой волны. Отсюда почти бриллиантовая игра кристаллов.

Другие их свойства тоже были привлекательны: высокая температура плавления — 2750°C , твердость, химическая стойкость (особенно при высоких температурах) и способность в этих условиях проводить электрический ток. Новые кристаллы не имели рекордных показателей, не были «самыми-самыми». Каждая характеристика, взятая в отдельности, не могла бы поразить чье-либо воображение. Но комплексом, хорошо сбалансированным комплексом столь полезных свойств не обладает, пожалуй, ни один драгоценный камень, природный или искусственный.

Новыми кристаллами заинтересовались оптики, электронщики, приборостроители, ювелиры. Не скажу, что ювелирные достоинства этих камней больше, чем технические. Просто они заметнее... Ювелиров прельщали не только блеск и разнообразие окраски, но и сравнительная простота шлифовки и полировки, а также невысокая стоимость. Словом, новые камни ювелирам понравились. Два завода начали их серийный выпуск. Заинтересовались ими и иностранные фирмы, занимающиеся производством и продажей ювелирных украшений. Это и понятно, ведь за границей таких кристаллов до сих пор нет. Наши ювелирные камни (и технические изделия из них) были показаны на ВДНХ. Результат — почетный диплом, золотая и серебряная медали.

Как ни странно, придумать этим кристаллам название оказалось труднее, чем получить их. Сначала пытались отразить в названии их химический состав — появились такие слова: «цироксит», «цирокс», «цирколит»... Неточно и не очень звучно! Неточно потому, что наряду с двуокисью циркония в них всегда были и другие компоненты, чаще всего окись иттрия. Стали перебирать другие варианты, и одного из авторов нового материала, кандидата технических наук В. М. Татаринцева осенило: фианит! Просто фианит — в честь института, где кристаллы появились, — ордена Ленина Физического института имени П. Н. Лебедева АН СССР (сокращенно ФИАН).

Такова в кратком изложении история появления фианитов. Но при этом надо иметь в виду, что эти эффектные кристаллы — не больше чем побочный продукт работы, которую долгие годы вела не очень большая группа сотрудников Физического института. Работа имела совсем другую цель: разработать новую технологию получения кристаллов для оптических квантовых генераторов — лазеров, в создании которых ФИАН играл и играет ведущую роль.

«А идея-то с бородой!» — такой была реакция ведущих специалистов-материаловедов на первые сообщения о разработке в ФИАНе нового метода получения кристаллов. Или, если уж быть совсем точным, то о новой технологии получения высокотемпературных неметаллических материалов на основе метода прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере. (Это длинное и нудноватое название точно и полно отражает суть дела. Американцы, взявшиеся вслед за нами за эту технологию, со свойственным им стремлением к краткости дали ей название «skull melting» — плавление в черепке; название это привлекает краткостью, но отражает лишь одну сторону процесса.)

Вернемся к «идее с бородой». Идея, действительно, как говорят, носилась в воздухе; так или иначе она касалась всех (или — ее касались все), кто занят получением кристаллов для квантовой электроники, оптики, приборостроения.

Чтобы лучше объяснить суть и привлекательность этой идеи, разберемся, как выращивают сейчас кристаллы для лазеров.

Это делается в установках, представляющих собой высокоавтоматизированные электротермические устройства, напичканные электроникой. Большинство кристаллов выращивают кристаллизацией из расплава. Как правило, сырьем для лазерных кристаллов

служат неорганические соединения, у которых температура плавления намного больше тысячи градусов. Следовательно, процесс кристаллизации обязательно должен идти при очень высоких температурах.

На рисунке 1 приведена схема наиболее типичного устройства для выращивания кристаллов вытягиванием их из расплава. Расплав находится в тигле из тугоплавкого металла — платины или иридия. Тигель нагревают индукционно токами высокой частоты. Сверху к расплаву подведена заправка. Правильно подобрав температуру на границе заправки и расплава, заправку начинают постепенно поднимать. На ней и растет лазерный монокристалл в виде стержня.

Вы спросите: что же плохого в этой технологии? Очень немногое: ее уязвимое место — металлический тигель.

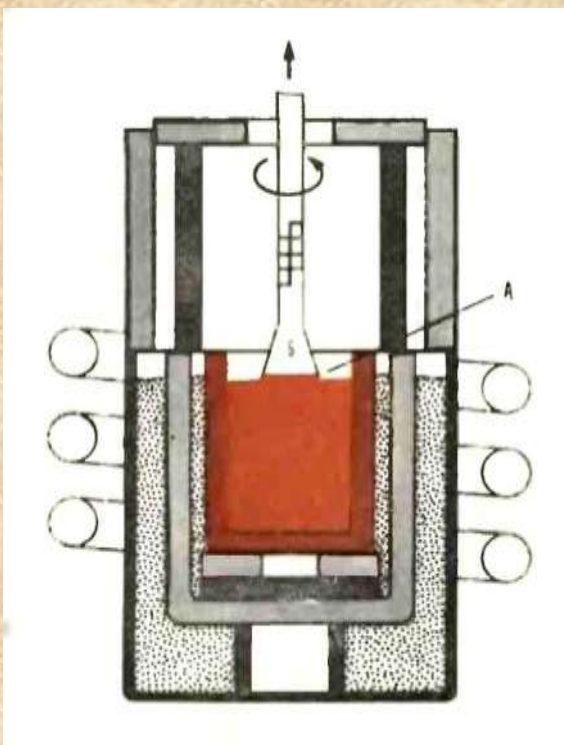


Рис. 1. Схема классического устройства для выращивания кристалла из расплава. Шихта плавится в тигле А, который нагревают токами высокой частоты или другими способами. К поверхности расплава подведена заправка Б, которая постепенно поднимается, и на нем нарастает стержневидный монокристалл. Главный недостаток этого способа — неизбежность загрязнения расплава материалом тигля.

Он не только емкость, вмещающая расплав, но и тело нагрева, воспринимающее энергию и поддерживающее в расплаве необходимую температуру. А расплав химически очень чист (иначе не будет расти кристалл), но он находится в контакте с раскаленным металлом тигля и неизбежно загрязняется, химически взаимодействуя с ним.

Только платина ($T_{пл} = 1769^{\circ}\text{C}$) и иридий ($T_{пл} = 2450^{\circ}\text{C}$) более или менее инертны по отношению к расплавам, содержащим окислы. Но лишь платина (и ее сплавы с родием и иридием) могут работать при высокой температуре на воздухе. Иридий же при нагревании на воздухе быстро окисляется и поэтому для плавки окислов в иридиевом тигле приходится создавать особую химически инертную атмосферу азота, аргона или гелия.

А как быть, если нужно вырастить кристалл соединения, плавящегося при температуре выше точек плавления иридия и платины? В этом случае материал для тигля вообще не подобрать — нет подходящих материалов...

Эти проблемы существуют не только в технологии кристаллов: они волнуют металлургов, специалистов по стеклу и керамике, одним словом, всех, кто имеет дело с высокотемпературными расплавами. Первыми выход из положения нашли металлурги. Был предложен принцип гарниссажной плавки, то есть плавления металла в охлажденной оболочке из твердого, нерасплавившегося металла того же состава. Это сразу решило проблему тигля, дало возможность плавить самые тугоплавкие и химически агрессивные металлы. Источник нагрева в этом случае — электрическая дуга, электронный луч или электромагнитное поле высокой частоты.

С металлами просто — металлы проводят ток. Лазерные же материалы (как и большинство кристаллов) — диэлектрики. Они не проводят электричества и, следовательно, не могут

плавиться под действием высокочастотного поля. К счастью, почти все вещества — диэлектрики в твердом состоянии — начинают проводить электрический ток в расплавленном виде. На рисунке 2 приведена зависимость электропроводности окиси алюминия от температуры. Четко видно, что в момент плавления электропроводность Al_2O_3 резко подскакивает — на два порядка. Электропроводность этого расплава равна $0,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Расчеты показали, что такой проводимости должно хватить для прямого высокочастотного нагрева. То же и с двуокисью циркония — сырьем для получения фианитов. Другой вопрос: как довести диэлектрик до плавления? И тогда появилась элегантная, на мой взгляд, идея: не плавить все вещество, расплавить лишь небольшую его часть, получить лужицу Al_2O_3 или ZrO_2 , а потом включить ВЧ-генератор и предоставить высокочастотному полю довершить расплавление.

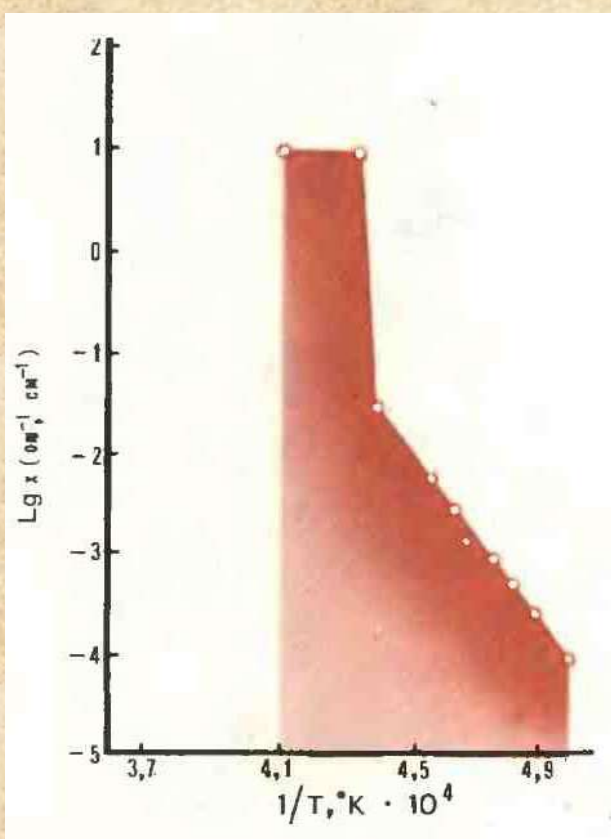
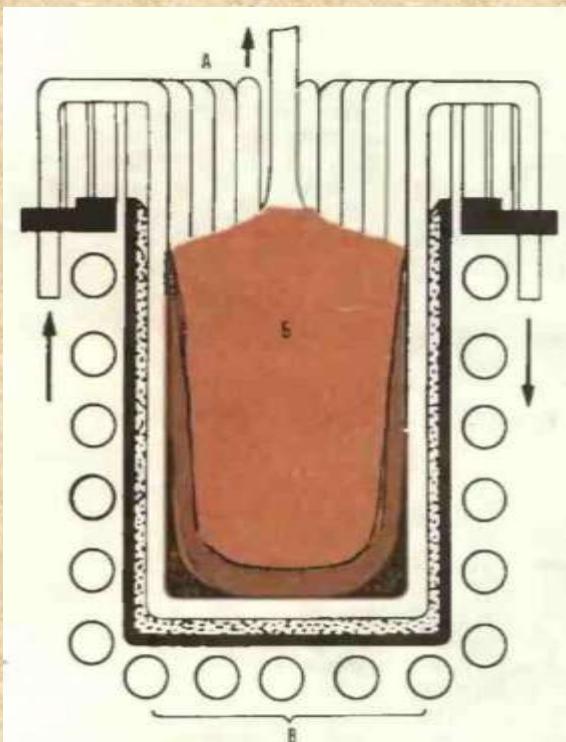


Рис. 2. Зависимость электропроводности окиси алюминия от температуры (в логарифмической шкале — так нагляднее). Резкий скачок соответствует точке плавления. Это означает, что расплав Al_2O_3 обладает достаточной электропроводностью для того, чтобы его можно было нагревать токами высокой частоты.

Стали экспериментировать. В керамический тигель насыпали порошок окиси алюминия. Тигель помещали в катушку индуктора ВЧ-генератора. Вся установка приводилась в состояние готовности, и тогда один из нас (обычно это был старший научный сотрудник, кандидат технических наук В. И. Александров) вводил сверху в порошок угольные электроды и зажигал между ними дугу. На поверхности порошка появлялась необходимая лужица расплава. Дугу быстро выдергивали из тигля и включали генератор. Первые же опыты показали, что эта идея — идея стартового плавления — неплохая. Но до чего это было трудное и даже опасное дело — запуск дугой! Масса дыма, слепящая дуга и не менее слепящие брызги расплава. Все участники опытов одевались в специальные защитные металлизированные балахоны. Тот, кто манипулировал электродами, надевал противогаз, а поверх него еще и светозащитные очки.

Со временем от всего этого избавились. Нашли, что запускать процесс можно иначе — вводя в порошок несколько крупинок родственного металла: алюминия при плавлении окиси алюминия, циркония при плавлении окиси циркония. Включали ВЧ-генератор — металл быстро разогревался и плавил вокруг себя порошок, а затем «затравочный» расплав уже сам поглощал энергию ВЧ-поля и рос в объеме, а остатки металла окислялись на воздухе. Процесс ведется так, чтобы не весь помещенный в установку диэлектрик плавился. Наружная его часть остается твердой и выполняет роль тигля, как корка хлеба, закрывая мякиш со всех сторон, предохраняет его от черствения (рис. 3). Главная часть установки — холодный контейнер, «прозрачный» для высокочастотного поля и не мешающий подводу энергии к расплаву. Источником энергии служит мощный ВЧ-генератор, создающий поле с частотой до 5 миллионов герц. Холодный контейнер вместе с катушкой индуктора заключен в рабочую камеру. Она охлаждается проточной водой и может быть заполнена по выбору любым газом: азотом, гелием, кислородом, водородом или воздухом. При желании в ней можно создать разрежение. Сверху и снизу на камере укреплены механизмы, позволяющие перемещать контейнер относительно индуктора и выращивать кристаллы на затравках.



Такие установки, разработанные и изготовленные в ФИАНе, работают и в самом институте, и на промышленных предприятиях. Они стали также прототипом промышленных установок, созданных в последнее время.

Что же дает новая технология для получения кристаллов? Очень многое: весь процесс выращивания кристаллов выглядит теперь совсем не так, как раньше. Во-первых, не стало драгоценных тиглей. Во-вторых, ничем больше не ограниченный, резко поднялся температурный потолок процессов выращивания кристаллов из расплава. Плавится расплав при 2500°C — не страшно, процесс пойдет.

Рис. 3 Схема получения монокристаллов в так называемом колодном контейнере. Контейнер [А] — главная часть установки. В него насыпают шихту и ведут плавление таким образом, чтобы часть шихты, прилегающая к стенкам, не плавилась. Поэтому расплав [Б], из которого выращивают кристаллы, не соприкасается ни с каким химически однородным материалом и не может загрязниться. Контейнер выполнен из медных трубок, охлаждаемых проточной водой. Трубки изолированы одна от другой, чтобы по ним не мог течь электрический ток. Контейнер вставляется в индуктор ВЧ-генератора [В]. Мощный ВЧ-генератор создает высокочастотное поле, плавящее шихту.

Рис. 3 Схема получения монокристаллов в так называемом колодном контейнере. Контейнер [А] — главная часть установки. В него насыпают шихту и ведут плавление таким образом, чтобы часть шихты, прилегающая к стенкам, не плавилась. Поэтому расплав [Б], из которого выращивают кристаллы, не соприкасается ни с каким химически однородным материалом и не может загрязниться. Контейнер выполнен из медных трубок, охлаждаемых проточной водой. Трубки изолированы одна от другой, чтобы по ним не мог течь электрический ток. Контейнер вставляется в индуктор ВЧ-генератора [В]. Мощный ВЧ-генератор создает высокочастотное поле, плавящее шихту.

Вот в «холодный» контейнер насыпали белый порошок-шихту, состоящую из двуокиси циркония и окиси иттрия (их температуры плавления — 2900 и 2415°C). В середину положили несколько кусочков металлического иттрия. Включили ВЧ-генератор. Через пять — десять минут над шихтой появился дымок и она засветилась: плавление началось. Полученный расплав можно выдерживать в контейнере сколько угодно. А дальше мощность ВЧ-генератора постепенно уменьшают, и контейнер с расплавом медленно (15 миллиметров в час) выводят из индуктора. Начинается контролируемый рост монокристаллов. Постепенно они разрастутся, заполнят весь объем внутри «корки». Вынутый из контейнера слиток распадается на несколько крупных прозрачных монокристаллов. Это и есть фианиты.

Главное достоинство этого процесса — чистота получаемых кристаллов. Ни на стадии плавления, ни на стадии роста они не соприкасаются с химически инородными материалами. Мы получаем слиток или кристалл с чистотой во всяком случае не ниже, чем чистота исходных реактивов. А чаще происходит еще более глубокая очистка вещества: температура расплава очень высока, и многие примеси просто выгорают, испаряются.

Мы свободны в выборе газообразной атмосферы, в которой ведется процесс. Трудно переоценить важность этого обстоятельства. Оно означает, что по желанию можно менять окислительно-восстановительные условия процесса: вести, например, плавление окислов в атмосфере кислорода или же получать частично восстановленные материалы, расплавляя их в атмосфере водорода.

У нового метода есть и другие достоинства, например быстрота взаимодействия составляющих многокомпонентной шихты: через 10—15 минут после включения установки процессы химического взаимодействия полностью заканчиваются.

Трудно предвидеть, какие еще новые материалы могут появиться благодаря этой технологии. Их и сейчас уже немало: фианиты и новые электропроводные окисно-керамические материалы для МГД-генераторов, чистая плавленная жароупорная керамика, различные высокотемпературные композиционные материалы...

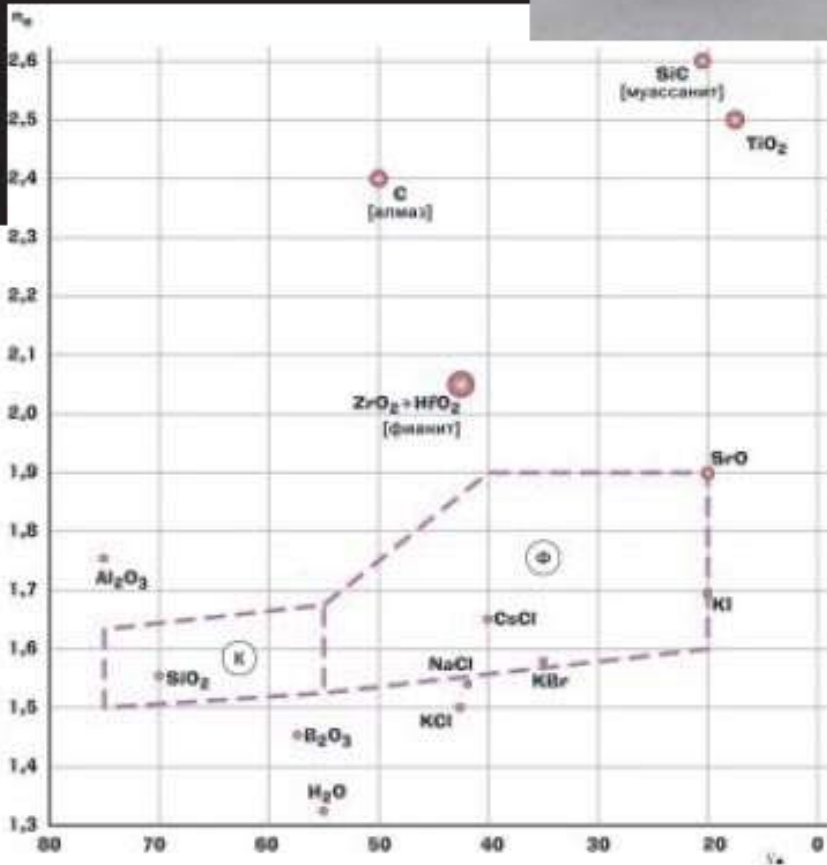
Полагаю, что сегодня фианиты сослужили науке хорошую службу. Рассказ о них оказался удобным поводом для того, чтобы многие тысячи читателей «Химии и жизни» узнали о новом методе получения чистых и однородных веществ, необходимых едва ли не всем отраслям техники и промышленности.

НЕ ВСЕ ТО АЛМАЗ, ЧТО БЛЕСТИТ

Всем известно, что женщины любят украшать себя драгоценными камнями. Литература на эту тему необозрима — от совершенно серьезной социологической и минералогической до совершенно дебильной, но приносящей большой доход издателям. Если собраться с силами и отвлечься от влияния рубина на гемоглобин и сапфира на судьбу, то вопрос о том, какой камень и почему становится ювелирным, лежит на границе физики, социологии и экономики. Причем из физических параметров для прогноза «ювелирности» имеют значение цвет, прозрачность, твердость и износостойкость. А для прозрачных, причем бесцветных или слабоокрашенных, камней имеют значение коэффициент преломления и дисперсия—зависимость коэффициента преломления от длины волны, от «цвета света». Потому что сверкание алмаза — то самое сверкание, которое ассоциируется с деньгами, смертями, красотой, воровством, рабским трудом и так далее, — обусловлено именно этими параметрами. Чем больше коэффициент



Алмазы



преломления, тем на большее число лучей может разделить падающее излучение ограненный алмаз (бриллиант), а чем больше дисперсия, тем более цветными будут эти лучи. И, стало быть, тем чаще будет видеть вспышки света глаз, пристально изучающий носительницу камешков, и тем более цветными будут эти вспышки на бесцветной — если снять с нее побрякушки — даме.

Алмаз весьма дорог, и техника с физикой вкуче давно и упорно ищут заменители. Сейчас на рынке реально есть два вещества, конкурирующие с алмазом в ювелирной области. — фианит (ZrO_2+HfO_2 , он примерно в сто раз дешевле алмаза) и муассанит (SiC , примерно в десять раз дешевле алмаза). Сверкают они примерно так же или даже лучше. Для сопоставления веществ по коэффициенту преломления принят следующий способ, именуемый «диаграммой Аббе» (по имени крупного немецкого оптика). На оси ординат откладывают величину, характеризующую преломление, а именно коэффициент преломления на длине волны 547 нм (линия в спектре Hg) минус один: $K(547 \text{ нм}) - 1$. Волна



547 нм соответствует середине спектра — зеленому цвету, области максимальной чувствительности глаза. На оси абсцисс откладывают величину, характеризующую дисперсию, а именно разность коэффициентов преломления для краев спектра, то есть для длин волн 480 нм и 644 нм (линии в спектре Cd), причем в качестве характеристики используют не просто разность коэффициентов преломления, а обратную величину, да еще умноженную на K (547 нм) — 1!

«Зачем делать просто, когда можно — сложно». Но такова традиция, увы. Вдобавок оптики на абсциссе диаграммы Аббе направляют ось влево, и получается, что чем у материала выше преломление и дисперсия, тем выше и левее лежит точка, его изображающая. А чтобы окончательно вас запутать, добавим, что в разных книгах используют немного отличающиеся длины волн. На рисунке показана диаграмма Аббе. Важно следующее: чем точка выше и левее, тем камень (если он твердый и износостойкий) «ювелирнее». Алмаз, фианит и муассанит отмечены жирными точками. Пунктиром обозначены «области действия» оптических стекол: слева кроны — К, справа флинты — Ф. Разделение это сложилось исторически и связано с тем, что для исправления хроматических aberrаций объектива применялась пара стекол, одно из которых (флинт) имело большое значение показателя преломления и малое значение — дисперсии, другое (фон) — меньшее значение коэффициента преломления и большее — дисперсии. При этом кривизна стекол (оптическая сила линз) подбиралась так, чтобы хроматические aberrации компенсировались. Повышение значения показателя преломления

достигалось главным образом введением в состав стекла оксида свинца PbO . Поэтому флинтами называли стекла с содержанием более 3% PbO .

Л.Хатуль