

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 537.226.536.421.1

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В ХОЛОДНОМ КОНТЕЙНЕРЕ

*В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров,
В. М. Татаринцев*

Описана новая технология получения высокотемпературных неметаллических кристаллов, стекол и плавленых керамических материалов. В основе технологии лежит метод прямого индукционного плавления в холодном контейнере. Изложены физические основы технологии, описаны технологические установки. Показаны возможности и преимущества новой технологии при проведении синтеза чистых высокотемпературных соединений в расплавах, выращивании монокристаллов окисных соединений, получении высокотемпературных стекол и поликристаллической плавленой керамики. Приведены свойства полученных новых материалов.

Библиография — 83 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 385 |
| II. Техника прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере. Физические основы. Техническое оформление. Элементы технологии | 388 |
| III. Холодный контейнер — эффективный химический реактор | 397 |
| IV. Получение монокристаллов. Выращивание кристаллов лейкосапфира и рубина | 399 |
| V. Получение и свойства кристаллов стабилизированных кубических двуокисей циркония и гафния (фианитов) | 404 |
| VI. Получение высокотемпературных стекол | 417 |
| VII. Получение и свойства плавленых поликристаллических керамических материалов | 419 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы, стекла и плавленые керамические материалы на основе неметаллических высокотемпературных соединений широко применяются в современной технике и промышленности. Детали оптических приборов, рабочие элементы лазеров и мазеров, огнеупорные детали металлургических аппаратов и стекольных печей, элементы электротермических устройств, электроды и изолирующие элементы магнито-гидродинамических генераторов тока — вот далеко не полный перечень применений высокотемпературных неметаллических материалов. В нашей статье под термином «высокотемпературные материалы» понимаются не только материалы, работающие при высоких температурах (1500°C)

и выше), но и материалы, которые получаются при высокой температуре, независимо от того, при какой температуре они будут потом использованы. К этому типу материалов относятся монокристаллы, стекла и поликристаллическая керамика на основе окислов, фторидов, нитридов, боридов и некоторых других соединений.

Технология высокотемпературных материалов — самостоятельная отрасль технологий со своими методами, аппаратурой и нерешенными проблемами. Такими проблемами являются: 1) создание новых монокристаллов, стекол и плавленой керамики, требующих для своего получения температур выше 2000°C ; для этого требуется разработка принципиально новых технологических процессов; 2) получение монокристаллов с безупречно однородной кристаллической структурой. Это условие требует проведения технологических процессов с хорошо стабилизованными в течение длительного времени параметрами; 3) получение монокристаллов, стекол и плавленой керамики высокой химической чистоты. Так, большинство лазерных кристаллов и стекол не должно содержать примесей железа, меди, некоторых редкоземельных элементов и некоторых других примесей больше, чем $10^{-4}\%$, а стекла для оптической волоконной связи не должны содержать некоторых оптически-активных примесей более, чем $10^{-6}\%$. Это условие требует разработок специальных «чистых» технологических процессов, в которых исходные особо чистые реагенты не загрязняются; 4) получение материалов в определенных окислительно-восстановительных условиях; 5) получение этих материалов в больших объемах с минимальными затратами природных ресурсов — энергии, воды и т. д., а также с минимальным количеством отходов. Особую трудность для технологов представляет собой не каждая из отмеченных выше проблем в отдельности, а их совокупность. Так, например, получение высокой температуры легко достигается в промышленных процессах дуговой плавки. Однако при этом способе плавления трудно сохранить химическую чистоту материала и задать необходимые окислительно-восстановительные условия, а также обеспечить стабильность процесса кристаллизации. Напротив, плавление с помощью радиационных печей вполне обеспечивает высокую чистоту материала и нужные окислительно-восстановительные условия, однако получение больших количеств материала невозможно. Слабые места могут быть обнаружены и у других существующих технологических процессов, лежащих в основе получения высокотемпературных материалов. Рассмотрим, например, существующий процесс выращивания высокотемпературных монокристаллов. Наиболее часто используется выращивание кристаллов из расплава по методу Чохральского¹ путем вытягивания на затравке. Расплав кристаллизуемого вещества находится в металлическом тигле, нагреваемом в печи сопротивления или токами высокой частоты. Тигель играет роль не только контейнера, но и тела нагрева, от которого тепло передается расплаву. Этим методом получается большое число кристаллов, используемых в современной технике: иттрий-алюминиевый гранат, рубин и лейкосапфир, ниобат и танталат лития, гадолиний-галиевый гранат, фтористый лантан и многие другие. Слабым местом в этой технологии оказывается тигель, выбор материалов для изготовления которого очень ограничен. Это металлы платиновой группы: платина (т. пл. = 1769°C), иридий (т. пл. = 2450°C) и сплавы платины с родием (т. пл. = 1769 — 1950°C). В отдельных случаях могут использоваться молибден (т. пл. = 2700°C), вольфрам (т. пл. = 3400°C) или графит. Материал тигля должен быть более тугоплавким, чем находящийся в нем материал, и он не должен химически взаимодействовать с расплавом и с окружающей его атмосферой. К сожалению, ни один из перечис-

ленных выше материалов не обладает всей совокупностью необходимых свойств, и это создает серьезные препятствия в развитии технологии высокотемпературных кристаллов. Аналогичная проблема возникает также в технологии стекол и плавленых керамических материалов.

На общее решение проблемы получения высокотемпературных материалов из расплава может претендовать, по нашему мнению, технология, обсуждаемая в настоящей статье. В основе ее лежит метод прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере. Процесс включает в себя три основных элемента: 1) индукционное плавление вещества токами высокой частоты; 2) удержание расплава в твердой оболочке, имеющей тот же состав, что и расплав; 3) инициирование процесса с помощью специального приема — стартового плавления.

Эти элементы отдельно друг от друга были предложены в разное время разными авторами. Так, в 1905 г. было предложено плавить металлы в твердой оболочке из того же самого металла². Идея оказалась настолько плодотворной, что положила начало широкому внедрению в пирометаллургию методов гарнисажной плавки. В качестве источника энергии для плавления металла предложены электрическая дуга, электронный луч или плазменный факел³. Позже было предложено индукционное плавление металла в холодном контейнере^{4, 5}, которое, однако, по причинам, о которых мы скажем ниже, широкого распространения не получило. Были также предприняты попытки использовать высокочастотную плавку в гарнисаже для получения полупроводников^{6, 7}. Сравнительно давно возникла идея применить индукционный нагрев в оболочке из твердой фазы и к высокотемпературным неэлектропроводным или слабо электропроводным (в твердом состоянии) материалам. В 1961 г. Монфортом⁸ была осуществлена плавка ферритов; в⁹ описано получение кристаллических блоков двуокиси урана; появились патенты^{10, 11}. В нашей стране попыткой такого рода явились работы¹² по получению кристаллов железистых гранатов.

В середине шестидесятых годов работы по созданию технологии высокотемпературных материалов на основе прямого высокочастотного плавления, разработке необходимой для этого аппаратуры и получению отдельных материалов начались в Физическом институте им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР^{13–15}. В это время в ФИАНе появились первые установки для плавления высокотемпературных неэлектропроводных (в твердом состоянии) веществ и были поняты основные закономерности этого процесса. В это же время началась работа по поискам условий плавления и кристаллизации соединений различных классов: фторидов, галогенидов, окислов, сложных окисных соединений. Изучались условия получения монокристаллов, стекол, плавленых керамических материалов, включая полифазные композиции. Появились монокристаллы рубина и лейкосапфира, выращенные путем вытягивания на затравку; впервые были получены монокристаллы стабилизированных кубических двуокисей циркония и гафния — фианиты, получены небольшие монокристаллы окисей скандия, иттрия, гадолиния и эрбия. Были получены многие плавленые высокотемпературные соединения; они оказались по своим свойствам лучше, чем аналогичные материалы, полученные ранее путем твердофазного синтеза. Среди них можно назвать такие соединения, как муллит, β -натрий-глинозем, хромиты иттрия, лантана и редкоземельных элементов, титанаты, цирконаты и гафнаты элементов второй и третьей групп периодической системы, высокотемпературные стекла и другие материалы. Уже первые опыты показали, что новая технология обладает рядом достоинств.

1. Температура процесса не имеет видимых ограничений и может достигать 3000°C и выше.

2. Отсутствие контакта расплава с химически инородными веществами гарантирует высокую «чистоту» процесса. Получаемые материалы обладают химической чистотой по меньшей мере не ниже, чем чистота исходных компонентов. Во многих случаях чистота оказывается даже более высокой, так как при высокой температуре из расплава выгорают такие летучие примеси, как окислы щелочных элементов, хлориды, нитраты, сульфаты и некоторые другие.

3. Процесс может вестись в различных газовых атмосферах: на воздухе, в кислороде, водороде, нейтральных газах, а также в вакууме. Это позволяет создавать различные окислительно-восстановительные условия и вести окислительную, восстановительную или нейтральную плавку материалов.

4. Процесс оказывается очень удобным для проведения химических реакций в расплаве при высоких температурах, например, для синтеза сложных окисных соединений. Практически могут быть осуществлены любые типы химических реакций с участием расплава как в однофазной, так и в гетерофазной системах.

5. Процесс плавления и кристаллизации может вестись не только периодически, но и непрерывно.

Сумма перечисленных достоинств позволяет говорить о хорошей основе для создания нового универсального промышленного процесса получения высокотемпературных монокристаллов, стекол и плавленых керамических материалов.

Появившиеся в последние годы сообщения свидетельствуют, что новая техника плавления высокотемпературных материалов получает широкое распространение как у нас в стране¹⁶, так и за рубежом. Наиболее продвинулись эти работы, по-видимому, в США, где в фирме ЦЕРЕС под руководством Венкуса, а также в лабораториях фирмы БЭЛЛ освоены плавка и кристаллизация двуокиси циркония¹⁷ и некоторых других высокотемпературных материалов.

II. ТЕХНИКА ПРЯМОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В ХОЛОДНОМ КОНТЕЙНЕРЕ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ. ТЕХНИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНОЛОГИИ

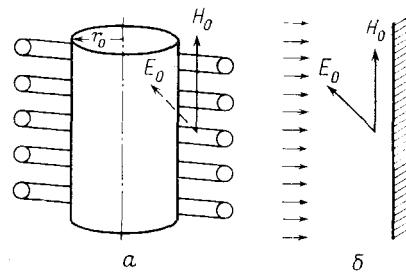
Теория нагрева материалов в переменном электромагнитном поле подробно разработана^{18–20}. Мы приведем здесь лишь те выводы теории, которые помогут нам в дальнейшем понять особенности ВЧ нагрева неметаллических высокотемпературных материалов.

На рис. 1, а приведена типичная схема, поясняющая нагрев электропроводных тел токами высокой частоты. Цилиндрическое тело из проводящего материала находится в переменном электромагнитном поле цилиндрической конфигурации, создаваемом многовитковым индуктором. Эффективность нагрева цилиндра зависит от характера поглощения энергии высокочастотного поля и определяется как электрическими и магнитными свойствами материала, так и частотой переменного электромагнитного поля.

Для получения формул, связывающих напряженность электрического и магнитного полей в материале, а также потока энергии с электропроводностью и магнитной проницаемостью вещества, пользуются уравнениями Максвелла. При этом пренебрегают током смещения, считая его малым по сравнению с током проводимости. Это приближение, без-

условно, справедливо для металлов и не слишком грубо для рассматриваемого здесь класса материалов. Если рассматривать более простой случай взаимодействия плоской электромагнитной волны с плоским полуограниченным телом (рис. 1, б), то после преобразований уравнений Максвелла и перехода от векторной формы к координатной можно

Рис. 1. Схема, поясняющая нагрев электропроводных тел токами высокой частоты: а — бесконечный цилиндр в цилиндрическом электромагнитном поле; б — взаимодействие плоских электромагнитных волн с плоским полуограниченным телом



получить закон спадания амплитуд напряженностей магнитного и электромагнитного полей:

$$H_{\text{ампл}} = H_0 e^{-\frac{z}{\Delta}} \text{ и } E_{\text{ампл}} = H_0 \frac{\sqrt{2} e^{-\frac{z}{\Delta}}}{\gamma \Delta}.$$

Здесь H_0 — амплитуда напряженности магнитного поля на поверхности тела; z — расстояние от поверхности (глубина); γ — удельная проводимость тела; Δ — величина, характеризующая ослабление амплитуд E и H ; она равна толщине слоя, на которой $H_{\text{ампл}}$ и $E_{\text{ампл}}$ уменьшаются в e раз, и носит название глубины проникновения.

Показано, что

$$\Delta = 5,03 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_f}} \text{ (см)}, \quad (1)$$

где ρ — удельное сопротивление материала; μ_f — его магнитная проницаемость; f — частота электромагнитного поля. Величина потока активной энергии в теле на глубине z также зависит от Δ :

$$S_a = H_0^2 e^{-\frac{z}{\Delta}} \frac{1}{2\gamma\Delta}. \quad (2)$$

Подставляя в эту формулу $z=0$ и $z=\Delta$, получаем, что в слое материала толщиной Δ выделяется $S_{0a} - S_{\Delta a} = 0,864 H_0^2 / 2\gamma\Delta = 0,864 S_{0a}$. Это дает основание при технических расчетах считать, что практически вся энергия ВЧ поля поглощается в поверхностном слое толщиной Δ .

Вернемся теперь к схеме рис. 1, а. Закон ослабления H , E и S с глубиной выводится так же, как для плоского случая (рис. 1, б), с той лишь разницей, что векторная форма уравнений преобразуется в координатную в цилиндрической системе координат. В «цилиндрическом» случае распределение H , E и S по радиусу цилиндра при заданной частоте поля f определяется уже не величиной Δ , а отношением $r_0 \sqrt{2/\Delta}$, где r_0 — радиус цилиндра; Δ — имеет тот же смысл, что и для плоского случая. Это позволяет свести в таблицы данные о глубине проникновения полей в разные материалы. Следует отметить, что глубина проникновения электромагнитной волны в цилиндр, помимо свойств материала и частоты поля, определяется и радиусом цилиндра. Поэтому надо помнить, что величина Δ в случае цилиндра не является истинной глубиной.

биной проникновения. Показано, что при $r_0\sqrt{2}/\Delta \geq 10$ функции $H(r)$, $E(r)$ и $S(r)$ имеют тот же характер, что и для плоского случая. При $r_0\sqrt{2}/\Delta < 10$ для вывода законов распределения H , E , S в цилиндре следует пользоваться специальными методами, подробно изложенными в¹⁸. Рассмотрения конкретных случаев взаимодействия ВЧ поля с телами разной конфигурации мы проводить не будем, так как в противном случае неизбежно вторглись бы в область технических расчетов, представляющих лишь частный интерес (тем более, что в этих расчетах делаются грубые допущения, основное из которых — неучет конечной длины цилиндрического тела, т. е. неучет краевых эффектов).

Для оценки возможности ВЧ плавления неметаллических высокотемпературных материалов — окислов, фторидов, галогенидов и др. — необ-

ТАБЛИЦА 1

Электропроводность некоторых твердых и расплавленных неметаллических материалов

| Соединение | Состояние | Температура, °C | Удельное электросопро- тивление, ом·см | Ссылки |
|--------------------------------|-----------|--------------------|---|--------|
| LiF | расплав | 900 | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | 21 |
| NaF | расплав | 1020 | $1,9 \cdot 10^{-1}$ | 21 |
| KF | расплав | 900 | $2,6 \cdot 10^{-1}$ | 21 |
| NaCl | расплав | 800 | $3,3 \cdot 10^{-1}$ | 21 |
| MgO | тв. | 2000 | $5 \cdot 10^2$ | 22 |
| SiO ₂ | тв. | 1700 | $9 \cdot 10^3$ | 22 |
| ZrO ₂ | тв. | 2000 | 1 | 22 |
| Y ₂ O ₃ | расплав | 2430 | $5 \cdot 10^{-2}$ | 23 |
| Y ₂ O ₃ | тв. | 1500 | $3 \cdot 10^1$ | 79 |
| Al ₂ O ₃ | тв. | 1875 | $2,2 \cdot 10^4$ | 22 |
| Al ₂ O ₃ | расплав | 2200 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 24 |

ходимо знать электрические свойства этих материалов в твердой фазе и расплаве. Поскольку подавляющее большинство этих материалов немагнитны, $\mu = 1$. К сожалению, имеющиеся в литературе сведения крайне скучны. В табл. 1 приведены данные по электропроводности некоторых твердых и расплавленных неметаллических материалов^{21—24}. Видно, что материалы интересующего нас типа при температурах вблизи точки плавления имеют электросопротивление в пределах 0,01—100 ом·см; при плавлении проводимость этих материалов возрастает, причем во многих случаях резко. Видно также, что при низких температурах их сопротивление составляет 10^4 — 10^{14} ом·см, т. е. они являются хорошими диэлектриками. На рис. 2, а приведена температурная зависимость удельного сопротивления окиси алюминия в твердом (корунд) и расплавленном состояниях, полученная на воздухе²⁴. Видно, что при плавлении электросопротивление упало более чем на два порядка и составляет в расплаве 0,1 ом·см. На рис. 3 приведено семейство кривых $\Delta = \Phi(\rho)$ для различных частот электромагнитного поля, рассчитанных по формуле (1). Пользуясь рис. 3, можно определить частоты, необходимые для нагрева выбранного материала. Так, например, для расплава окиси алюминия следует использовать ВЧ генератор с частотой от 500 кГц до 10 МГц; при этом глубина проникновения составляет разумную величину 2,2—0,5 см. Из рис. 3 можно заключить, что круг веществ, которые можно плавить индукционным способом, ограничен веществами с удельным электросопротивлением в расплаве ~ 10 ом·см. В противном случае, требуемые частоты выходят за технически разумные пределы.

Приведенное рассмотрение показывает, что: 1) расплавы большинства неметаллических высокотемпературных соединений могут эффективно нагреваться токами высокой частоты с помощью доступных технических средств; 2) нагрев этих веществ от комнатной температуры до точки плавления непосредственно полем высокой частоты осуществлен быть не может.

Рассмотрим некоторые особенности процесса прямого ВЧ нагрева неметаллических материалов в холодном контейнере, вытекающие из электрических свойств этого типа материалов. На рис. 2 сравниваются

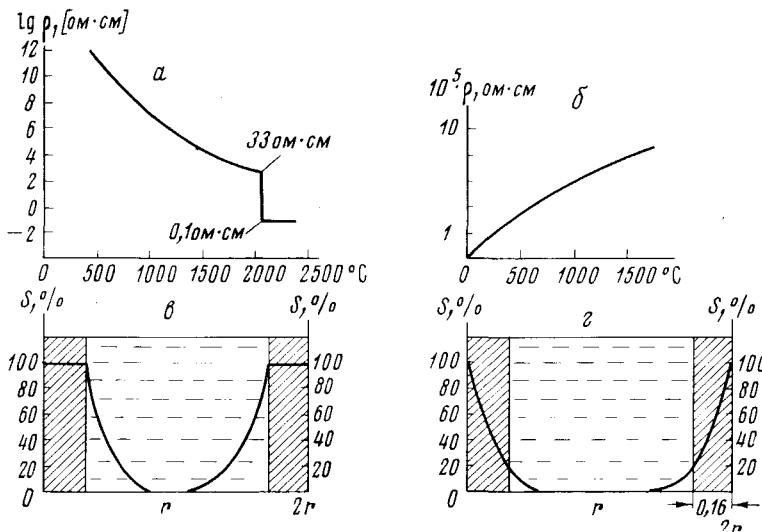


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления (ρ) и радиальное распределение энергии высокочастотного поля (S), поглощаемой двухслойным цилиндром, состоящим из твердой (внешний заштрихованный слой) и жидкой (внутренняя часть) фаз одинакового химического состава: a — окись алюминия; b — сталь; c — цилиндр из Al_2O_3 ; частота электромагнитного поля 5 мгц; d — цилиндр из стали; частота электромагнитного поля 2500 гц

Рис. 3. Семейство кривых $\Delta = \Phi(\rho)$ для различных частот электромагнитного поля

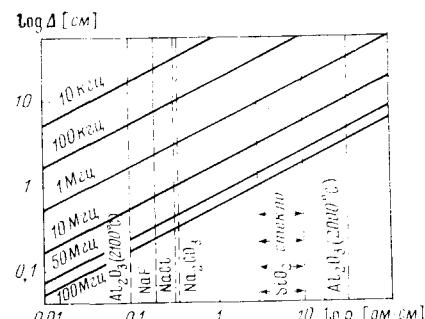


Рис. 3

типичные температурные зависимости электросопротивления неметаллического материала рис. 2, a , являющегося в твердом состоянии диэлектриком, и металла рис. 2, b . Из рисунка видно принципиальное отличие этих двух типов материалов: в первом случае электросопротивление расплава на несколько порядков ниже электросопротивления твердой фазы, а во втором — расплав имеет по сравнению с твердым металлом большее электросопротивление. На рис. 2, c для двух случаев схематически изображен характер поглощения энергии высокочастотного поля двухслойным цилиндром, внешнюю оболочку которого составляет

твердая фаза, а внутреннюю часть занимает расплав того же состава, что и оболочка. Эта модель в точности отражает интересующую нас ситуацию. Поскольку в случае металла электросопротивление твердой оболочки ниже, чем расплава, то в соответствии с формулами (1) и (2) она поглощает большую часть энергии ВЧ поля и экранирует расплав (рис. 2, *г*). Иная ситуация в случае материала с «нисходящей» зависимостью электросопротивления от температуры. Здесь твердая оболочка по существу «прозрачна» по отношению к электромагнитному полю, не препятствует его проникновению в расплав и сама практически полем не нагревается (рис. 2, *в*). Таким образом, прямой индукционный нагрев в холодном контейнере как бы специально предназначен для материалов с нисходящей кривой зависимости электросопротивления от температуры и мало пригоден для металлов. При прямом ВЧ плавлении металл расплавляется весь, твердой оболочки между расплавом и холодным

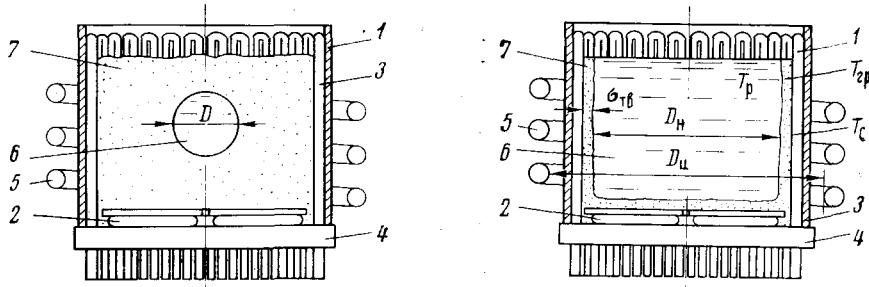


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая плавление (*а*) и состояние равновесия системы расплав — твердая фаза (*б*), в холодном контейнере: 1 — трубчатый водоохлаждаемый элемент; 2 — водоохлаждаемое дно; 3 — изолирующий кварцевый цилиндр; 4 — скрепляющее кольцо из электроизолирующего материала; 5 — индуктор ВЧ генератора; 6 — расплав; 7 — шихта

контейнером не остается, что лишает, естественно, эту технику ее основной привлекательной черты — химической чистоты; ВЧ плавление неметаллических материалов свободно от этого недостатка. «Выгодное» распределение выделяющейся мощности приводит к тому, что между нагретым до высокой температуры расплавом и охлаждаемым контейнером всегда лежит слой ненагреваемой полем твердой фазы, на которой «гасится» весь перепад температур. Этот факт, как будет показано ниже, делает процесс прямого ВЧ плавления неметаллических материалов в холодном контейнере выгодным в энергетическом отношении.

Таким образом, задача ВЧ плавления тугоплавких диэлектриков разбивается на две части: нагрев материала от комнатной температуры до температуры плавления (чего нельзя достигнуть непосредственно индукционным способом) и поддержание вещества в расплавленном состоянии путем подвода энергии ВЧ поля. Рассмотрим первую часть задачи, так называемый процесс стартового плавления (рис. 4, *а*). Прежде всего определим, какое количество исходного твердого материала надо расплавить, чтобы образовавшийся расплав мог нагреваться полем и разрастаться в объеме. Условием его «жизнеспособности» является неравенство

$$V \cdot P > K (T_p - T_0) \pi D^3, \quad (3)$$

где V — объем стартового расплава, P — мощность, поглощаемая единицей объема расплава, K — коэффициент теплопередачи от расплава к теплоносителю (охлаждающей воде), T_p — температура расплава, T_0 —

температура теплоносителя, D — диаметр капли. Термодинамика фазового перехода из рассмотрения исключена, поскольку процесс плавления можно в принципе вести сколь угодно медленно. При диаметре капли D , значительно меньшем внутреннего диаметра контейнера, допущение о постоянстве удельной поглощаемой мощности P является не слишком грубым. Из (3) получаем

$$D > \frac{6K}{P} (T_p - T_0). \quad (4)$$

Как видно из неравенства, критический размер капли расплава зависит при заданной напряженности электромагнитного поля и электропроводности расплава (они определяют величину P) в основном от теплоизолирующих свойств твердой фазы. Таким образом, выполнив условие (4), мы получим «жизнеспособную» каплю расплава, которая, поглощая энергию ВЧ поля, будет увеличиваться в размере за счет плавления окружающей твердой фазы.

Для ответа на вопрос, будет ли процесс плавления идти вплоть до полного расплавления всей твердой фазы или прекратится на какой-то стадии, рассмотрим условие фазового равновесия, т. е. пространственной устойчивости границы раздела между расплавом и твердой фазой (рис. 4, б). Фазовое равновесие означает, что температура в любой точке фазовой границы равна $T_{\text{пл}}$ и не меняется со временем. Количество тепла, отдаваемого расплавом стенке твердой фазы (при допущении полного перемешивания расплава) $Q_1 = \alpha_1(T_p - T_{rp}) \cdot F \cdot \tau$, где α_1 — коэффициент теплоотдачи, T_{rp} — температура на границе твердой и жидкой фаз, F — поверхность теплоотдачи, τ — время. Количество тепла, передаваемого через слой твердой фазы толщиной $\sigma_{\text{тв}}$ и с теплопроводностью λ теплоносителю равно $Q_2 = \lambda / \sigma_{\text{тв}} \cdot (T_{rp} - T_0) \cdot F \cdot \tau$. Для стационарного режима $T_{rp} = T_{\text{пл}}$, $Q_1 = Q_2$. Тогда получаем $\alpha_1(T_p - T_{\text{пл}}) (\lambda / \sigma_{\text{тв}}) \cdot (T_{\text{пл}} - T_0)$ или

$$\frac{\lambda}{\sigma_{\text{тв}} \alpha_1} = \frac{T_p - T_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} - T_0}. \quad (5)$$

Здесь $T_p - T_{\text{пл}} = \Delta T$ — величина, характеризующая перегрев расплава. При $\Delta T \rightarrow 0$ $\sigma_{\text{тв}} \rightarrow \infty$; это значит, что для поддержания фазового равновесия расплав должен быть перегретым. Примем λ , α и T_0 не зависящими от $\sigma_{\text{тв}}$, тогда

$$\sigma_{\text{тв}} \Delta T = \text{const}. \quad (6)$$

Из формул (5) и (6) видно, что на повышение или понижение T_p система реагирует уменьшением или увеличением толщины слоя твердой фазы. С другой стороны, для полного расплавления твердой фазы необходим бесконечно большой перегрев. Далее, любые процессы в твердой оболочке, приводящие к изменению ее теплопроводности (например, спекание), нарушают фазовое равновесие и требуют изменения либо температуры расплава, либо толщины твердого слоя. На состояние фазового равновесия влияет также характер перемешивания расплава, который определяет величину коэффициента теплоотдачи. Требование перегрева, определяющее само существование расплава в рассматриваемой схеме, сильно отличает холодный контейнер от обычно применяемых нагреваемых тиглей: в последнем случае расплаву можно сообщить температуру, сколь угодно близкую к температуре плавления, а в некоторых случаях даже переохладить расплав. Неизбежный перегрев расплава в холодном контейнере вызывает некоторые важные последствия при кристаллизации расплава, в частности, при выращивании монокристаллов (см. ниже).

Обсудим далее еще одну важную особенность системы холодный контейнер — твердая оболочка — расплав. Рассмотрим, как реагирует система на снижение поглощаемой расплавом мощности ΔP (вызванное, например, неконтролируемым понижением мощности ВЧ генератора). Понижение мощности сразу же вызывает понижение T_p , что нарушает фазовое равновесие: начинается увеличение толщины твердой оболочки — отношение диаметра нагрузки (D_n) к диаметру индуктора (D_i) уменьшается. При этом либо 1) установится новое состояние равновесия с большим, чем раньше, значением σ_{tb} ; либо 2) произойдет неконтролируемое полное застывание расплава. Дело в том, что при росте σ_{tb} одновременно происходит уменьшение диаметра области расплава, являющейся нагрузкой в индукторе ВЧ генератора; при этом уменьшается связь с индуктором. С другой стороны, при увеличении толщины твердой оболочки возрастает тепловая изоляция и уменьшается тепло-

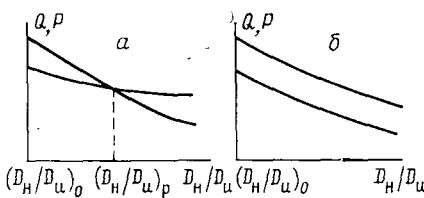


Рис. 5. Реакция системы расплав — твердая фаза в холодном контейнере на снижение мощности генератора; система *a* — устойчивая (D_n — диаметр расплава, D_i — диаметр индуктора)

вой поток от расплава к холодному контейнеру. Законы уменьшения поглощаемой расплавом мощности и тепловых потерь при этом различны. На рис. 5, *a*, *b* схематически изображены два возможных варианта реакции системы на снижение мощности генератора. Результат в значительной степени определяется величиной теплопроводности твердой фазы: чем выше теплопроводность, тем менее устойчива система. Возникновение пространственной неустойчивости фазовой границы при ВЧ плавлении высокотемпературных неметаллических материалов — новый фактор, с которым не приходилось сталкиваться специалистам, работающим в области ВЧ нагрева металлов. Этот эффект оказывает большое влияние на техническое оформление и технологические режимы плавления и кристаллизации конкретных высокотемпературных материалов.

В Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР разработаны несколько типов установок для прямого ВЧ плавления и кристаллизации неметаллических высокотемпературных материалов¹³⁻¹⁵. Установки состоят из высокочастотного генератора с колебательной мощностью от 10 до 80 квт и частотой от 1 до 13 Мгц, рабочей камеры с охлаждаемыми водой стенками, контейнера, систем стабилизации мощности генератора и потока охлаждающей воды. Высокочастотный генератор может использоваться как с одноконтурной, так и с двухконтурной схемами. Его особенностью является то, что он должен устойчиво работать при максимальном напряжении в условиях резких изменений нагрузки: практически от полного ее отсутствия (на стадии стартового плавления) до максимальной. Рабочая камера служит для создания требуемой атмосферы (инертный газ, восстановительная или окислительная атмосфера). Для поддержания постоянства средней температуры расплава и фазового равновесия в системе расплав — твердая оболочка применяются устройства стабилизации анодного напряжения (или накала генераторной лампы) и потока охлаждающей воды.

К конструкции охлаждаемого контейнера предъявляется ряд специальных требований. Прежде всего, поскольку источник энергии находится вне контейнера, последний должен быть «прозрачным» для энергии.

Это означает, что он либо должен быть выполнен из диэлектрического материала, либо (в случае, если контейнер сделан из металла) должен иметь разрезы, препятствующие замыканию круговых токов. Кроме того, контейнер должен быть изготовлен из материала с высокой теплопроводностью и интенсивно охлаждаться водой (или иным теплоносителем). В Физическом институте разработано несколько типов контейнеров из диэлектрических материалов (кварцевое стекло) и из различных металлов (медь, алюминий).

Наиболее удачными для плавления и кристаллизации тугоплавких неметаллических материалов оказались контейнеры, изображенные на рис. 6. Один из них (рис. 6, а) позволяет плавить и кристаллизовать большое число различных материалов (табл. 2, 3). Для получения кристаллов материалов, имеющих в твердом состоянии теплопроводность

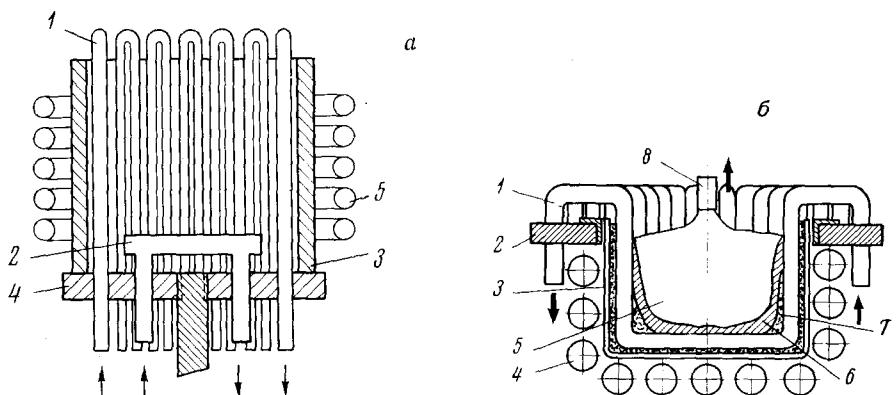


Рис. 6. Конструкции холодных контейнеров; а — многоэлементный холодный контейнер для периодического плавления и кристаллизации тугоплавких неметаллических материалов: 1 — трубчатый водоохлаждаемый элемент; 2 — водоохлаждаемое дно; 3 — изолирующий кварцевый цилиндр; 4 — изолирующее кольцо из микалекса; 5 — индуктор ВЧ генератора; б — многоэлементный холодный контейнер для периодического плавления и кристаллизации тугоплавких неметаллических материалов с теплопроводностью в твердом состоянии выше $6 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{град}$: 1 — трубчатый водоохлаждаемый элемент; 2 — изолирующее кольцо из микалекса; 3 — изолирующий стакан из кварца; 4 — индуктор ВЧ генератора; 5 — расплав; 6 — слой закристаллизованного расплава; 7 — шихта; 8 — растиущий кристалл; в — многоэлементный холодный контейнер для непрерывного плавления и кристаллизации тугоплавких неметаллических материалов: 1 — разрезной водоохлаждаемый конический контейнер; 2 — изолирующий кварцевый экран; 3 — индуктор ВЧ генератора; 4 — расплав; 5 — блок закристаллизованного материала; 6 — бункер-питатель с шихтой

выше $6 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{град}$, целесообразнее использовать контейнер другого типа (рис. 6, б), позволяющий подводить энергию не только с боковой поверхности расплава, но и снизу. Контейнер, показанный на рис. 6, в, предназначен для непрерывного плавления и кристаллизации материалов.

Прямое экспериментальное определение к. п. д. описанных установок показало, что в контейнере с расплавом выделяется 50—60% электрической мощности, подводимой к установке.

ТАБЛИЦА 2
Соединения, расплавленные в холодном контейнере

| Соединение | Т. пл., °C | Соединение | Т. пл., °C | Соединение | Т. пл., °C |
|----------------------------------|------------|---------------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| LiF | 842 | La ₂ O ₃ | 2230 | Lu ₂ O ₃ | 2470 |
| NaF | 995 | CeO ₂ | — | TiO ₂ | 1855 |
| CaF ₂ | 1403 | Pr ₆ O ₁₁ | 2040 | ZrO ₂ | 2690 |
| NaCl | 800 | Nd ₂ O ₃ | 2315 | HfO ₂ | 2790 |
| KCl | 770 | Sm ₂ O ₃ | 2320 | V ₂ O ₅ | 670 |
| MgO | 2880 | Gd ₂ O ₃ | 2395 | Nb ₂ O ₅ | 1510 |
| CaO | 2585 | Tb ₄ O ₇ | 2330 | Ta ₂ O ₅ | 1877 |
| SrO | 2430 | Dy ₂ O ₃ | 2485 | Bi ₂ O ₃ | 817 |
| BaO | 1923 | Ho ₂ O ₃ | 2395 | Cr ₂ O ₃ | 2300 |
| Al ₂ O ₃ * | 2046 | Er ₂ O ₃ | 2400 | MnO _x | 1700 |
| Sc ₂ O ₃ * | 2405 | Tm ₂ O ₃ | 2390 | Na ₂ CO ₃ | 851 |
| Y ₂ O ₃ | 2410 | Yb ₂ O ₃ | 2420 | | |

* Получены монокристаллы.

ТАБЛИЦА 3

| Соединение | Т. пл., °C | Т. синтеза, °C |
|--|------------|----------------|
| Na ₂ O·11Al ₂ O ₃ | 1923 | 1970 |
| MgO + Al ₂ O ₃ → MgAl ₂ O ₄ | 2130 | 2300 |
| CaO + Al ₂ O ₃ → CaAl ₂ O ₄ | 1600 | 2300 |
| BaO + Al ₂ O ₃ → BaAl ₂ O ₄ | 2000 | 2300 |
| 3Y ₂ O ₃ + 5Al ₂ O ₃ → 2Y ₃ Al ₅ O ₁₂ * | 1930 | 2100 |
| La ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ → 2LaAlO ₃ | 2100 | 2300 |
| 3Al ₂ O ₃ + 2SiO ₂ → 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ | 1910 | 2100 |
| 2Al ₂ O ₃ + SiO ₂ → 2Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ | 1850 | 2100 |
| SrO + TiO ₂ → SrTiO ₃ | 2038 | 2200 |
| R ₂ O ₃ + 2TiO ₂ → R ₂ Ti ₂ O ₇ | — | 2000—2300 |
| (R = Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) | | |
| CaO + ZrO ₂ → CaZrO ₃ | 2345 | 2600 |
| Sc ₂ O ₃ + 2ZrO ₂ → Sc ₂ Zr ₂ O ₇ * | 2700 | 2900 |
| SrO + ZrO ₂ → SrZrO ₃ | 2470 | 2600 |
| La ₂ O ₃ + 2ZrO ₂ → La ₂ Zr ₂ O ₇ | — | 2400 |
| SrO + HfO ₂ → SrHfO ₃ | — | 3000 |
| Y ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ → 2YCrO ₃ * | 2290 | 2500 |
| MgO + Cr ₂ O ₃ → MgCr ₂ O ₄ | 2150 | 2300 |
| CaO + HfO ₂ → CaHfO ₃ | 2700 | 2900 |
| La ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ → 2LaCrO ₃ * | 2430 | 2600 |
| CaO + MoO ₃ → CaMoO ₄ | 1449 | 1700 |
| SrO + MoO ₃ → SrMoO ₄ | 1468 | 1800 |
| CaO + WO ₃ → CaWO ₄ | 1580 | 1800 |
| SrO + WO ₃ → SrWO ₄ | 1566 | 1800 |
| ZrO ₂ + (8÷50 мол. %) MgO, CaO, SrO, Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , TR ₂ O ₃ * | — | 2700—2900 |
| HfO ₂ + (8÷50 мол. %) MgO, CaO, SrO, Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , TR ₂ O ₃ * | — | 2800—3000 |
| R ₂ O ₃ — Al ₂ O ₃ — SiO ₂ (R = Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb)*** | — | 1800—2400 |

* Получены монокристаллы.

** Примесь 5 вес. %. CaCr₂O₄.

*** Оптически прозрачные стекла.

Технологический процесс плавления включает в себя три стадии. Началом его служит получение «затравочного» расплава, что, как уже говорилось выше, может быть достигнуто только за счет дополнительного источника нагрева. В этих целях могут быть использованы: 1) плавление путем подвода лучистой энергии; 2) плавление с помощью факелов; 3) нагрев и плавление с помощью электрической дуги; 4) плавление путем введения в вещество постороннего электропроводного материала — тела нагрева. Наиболее удобным для плавления окисных и некоторых других типов материалов оказался способ стартового плавления, основанный на применении небольших количеств (обычно нескольких граммов) металла, атомы которого входят в состав расплавляемого материала: алюминия в случае окиси алюминия, иттрия в случае окиси иттрия и т. п.¹⁴ При включении ВЧ генератора введенные в шихту кусочки металла разогреваются энергией ВЧ поля и расплавляют окружающую шихту. По мере плавления металл окисляется кислородом воздуха и получающаяся окись смешивается с расплавом, не загрязняя его. После превышения критического объема стартового расплава под воздействием ВЧ поля происходит постепенное расплавление всей шихты, за исключением слоя, контактирующего с охлаждаемыми стенками контейнера. В расплав добавляются новые порции шихты до достижения желаемого объема. Это — вторая, переходная, стадия процесса. С расплавлением шихты устанавливается равновесное состояние, которое может поддерживаться неопределенно долгое время. Это — третья стадия процесса плавления. При выключении ВЧ генератора происходит быстрая массовая кристаллизация или застекловывание расплава, и получаются поликристаллические слитки или стекла. При медленной направленной кристаллизации расплава путем постепенного снижения мощности генератора или медленного опускания контейнера с расплавом относительно индуктора можно получить крупные монокристаллические блоки. Монокристаллы можно также получить путем вытягивания на затравках. Более подробно процессы кристаллизации и стеклообразования будут описаны ниже в разделах, посвященных конкретным материалам.

III. ХОЛОДНЫЙ КОНТЕЙНЕР — ЭФФЕКТИВНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

Важнейшим элементом технологии высокотемпературных материалов является химический синтез соединений, поскольку большинство материалов представляют собой сложные соединения: сложные окислы, кислородсодержащие солеобразные вещества, сложные фториды, смешанные соединения или простые соединения, в которые введены примеси. Для того чтобы получить монокристаллы, стекла или керамику, необходимо из исходных простых веществ синтезировать сначала нужные соединения. Как правило, синтез ведется методом твердофазных реакций. Для этого исходные вещества в виде мелкодисперсных порошков тщательно перемешиваются и затем нагреваются при температуре ниже точки плавления продукта взаимодействия. Обычно температура составляет 0,5—0,7 от $T_{\text{пп}}$. Механизм химических реакций в твердой фазе сложен²⁵. Однако, независимо от деталей, неизбежной его стадией служит диффузия атомов одного из компонентов (или атомов обоих компонентов) через слой твердых продуктов реакции. Коэффициенты диффузии в твердых телах обычно невелики (10^{-6} — $10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$), и, таким образом, диффузия является узким местом твердофазной реакции, ограничивающим ее скорость.

Следствиями малой скорости твердофазных реакций являются большая длительность процесса синтеза и трудность доведения процесса до

конца, в результате чего продукт реакции, как правило, содержит примесь непрореагировавших компонентов, т. е. не является однородным. В случае взаимодействия в расплавах диффузия уже не является «узким местом», так как, во-первых, скорость ее в жидкостях много выше, чем в твердых телах, и, во-вторых, жидкость может интенсивно перемешиваться — принудительно или за счет конвекции, в результате чего скорость протекания реакции еще более возрастает. Кроме того, жидкие продукты реакции можно затем подвергнуть кристаллизации и тем повысить их химическую чистоту и структурное совершенство. Несмотря на очевидные достоинства, синтез высокотемпературных соединений в расплаве, особенно если речь идет о соединениях с $T_{пл} \sim 2000^{\circ}\text{C}$, применяется весьма ограниченно. Можно указать лишь на несколько работ, в которых проведен расплавный синтез в солнечной печи^{26, 27}, во вращающейся плазменной печи²⁸ или дуговых печах²⁹.

Как уже указывалось во введении, весьма универсальным и притом «чистым» высокотемпературным химическим реактором может служить холодный контейнер, в котором расплав исходных веществ и продуктов реакции нагревается токами высокой частоты. Применяя эту технику, нам удалось синтезировать большое число сложных окисных соединений. Эти соединения вместе с уравнениями реакций приведены в табл. 3. Большинство из перечисленных реакций относятся к реакциям соединения и протекают в гомогенной системе. Однако некоторые из них являются комбинированными: наряду с взаимодействием жидких компонентов, происходит гетерогенная реакция с участием компонентов газовой атмосферы. Примером в этом отношении служат синтезированные в¹⁵ твердые растворы двуокисей циркония и гафния, стабилизированные окислами редкоземельных или переходных элементов переменной валентности. Характер реакции и вид ее продуктов меняются в зависимости от состава газовой атмосферы. Другим примером комбинированной реакции служит синтез твердых растворов хромитов иттрия, лантана и редкоземельных элементов с примесью хромитов магния, кальция, стронция и бария. В зависимости от атмосферы резко изменяется электропроводность этих веществ.

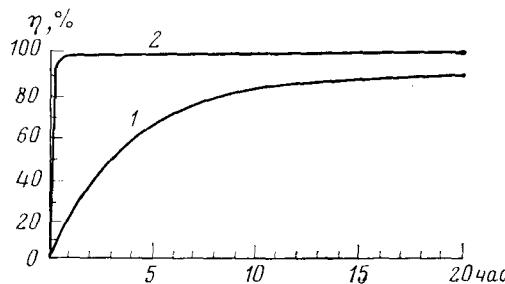
Изучение кинетики реакций соединения в расплавах показало, что химическое взаимодействие исходных компонентов протекает со скоростью, равной скорости растворения частиц твердых компонентов (комков) в расплаве продуктов взаимодействия, т. е. фактически со скоростью плавления. Скорость плавления в типичных случаях составляет 0,1—1,0 кг/мин в зависимости от перегрева расплава, его вязкости и теплоты фазового перехода при плавлении компонентов. Таким образом, гомогенное химическое равновесие в изученных нами системах устанавливается за время от нескольких секунд до нескольких минут. Изучение продуктов взаимодействия с помощью рентгенофазового, микроскопического, электронно-микроскопического, спектроскопического методов неизменно показывает, что при строго стехиометрическом составе исходной смеси компонентов содержание исходных компонентов в конечном продукте не превышает 0,01—0,1 об. %. На рис. 7 кинетическая кривая для реакции синтеза в расплаве (2) сравнивается с соответствующей кривой при твердофазном синтезе (1); видно, что сравнение свидетельствует в пользу расплавного синтеза.

Несколько сложнее обстоит дело с гетерофазными реакциями, когда расплавленное вещество реагирует с газовой атмосферой. Здесь необходимо рассмотреть два предельных случая.

1) Действующий компонент газовой атмосферы не растворим в расплаве. В этом случае поверхность контакта ограничена открытой по-

верхностью расплава. Скорость реакции лимитируется процессами диффузии молекул газа через границу раздела и диффузии продуктов реакции в объеме расплава, если перемешивание расплава отсутствует или скоростью перемешивания можно пренебречь. Поэтому важную роль играет здесь вязкость расплава. Зависимость скорости установления равновесия от вязкости расплава наглядно выявляется при сравнении скорости выгорания стартового металла и продуктов восстановления из расплавов окиси лантана, муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и стекла состава $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Вязкость расплава резко возрастает при переходе от La_2O_3 к $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и особенно к стеклу. В полном соответствии с этим скорость выгорания металлического алюминия и продуктов восстановления, диспергированных в объеме расплава, резко различна. Из

Рис. 7. Кинетические кривые (выход продукта реакции η в зависимости от времени): 1 — для реакции в смеси твердых фаз: $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \rightarrow \text{CaFe}_2\text{O}_4$; ²⁵ 2 — для реакции в расплаве: $\text{CaO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{CaZrO}_3$ (наши данные)



расплава La_2O_3 алюминий выгорает за 5—10 мин; из расплава муллита — за 15—20 мин; из расплава стекла алюминий не выгорает за 10 час при температуре 2000° С.

2) Действующий компонент газовой атмосферы растворим в расплаве; при этом скорость гетерофазной реакции уже не ограничена скоростью диффузии продуктов реакции. Примером гетерофазных реакций с сильным растворением газового компонента служит окисление продуктов восстановления и металлического алюминия в расплавах Al_2O_3 , YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, MgAl_2O_4 и некоторых других. Экспериментально установлено, что расплавы этих веществ растворяют большие количества газообразного кислорода ³⁰. Так, расплав окиси алюминия в контакте с воздухом растворяет свыше 40 об. % кислорода. Гетерофазное равновесие в этом случае устанавливается за 5 мин при объеме расплава 0,5 л. При быстрой кристаллизации расплавов происходит бурное выделение растворенного кислорода, расплав «кипит» и застывший блок пронизан большим числом крупных пор.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА И РУБИНА

Выращивание кристаллов из расплава в холодном контейнере имеет ряд особенностей по сравнению с выращиванием обычными методами из нагретых тиглей (метод Чохральского, Стокбаргера, Киропулоса или зонной кристаллизации). Рассмотрим эти особенности в связи со способом кристаллизации расплава.

Выращивание кристаллов вытягиванием на затравке. Как известно, при выращивании кристаллов вытягиванием на затравках (в обычном варианте — метод Чохральского) необходимо: 1) создать строго определенное распределение температуры в расплаве и на фронте кристаллизации, а именно температуры на фронте кристаллизации, т. е. в средней части поверхности расплава должны быть ниже, чем в любой другой точ-

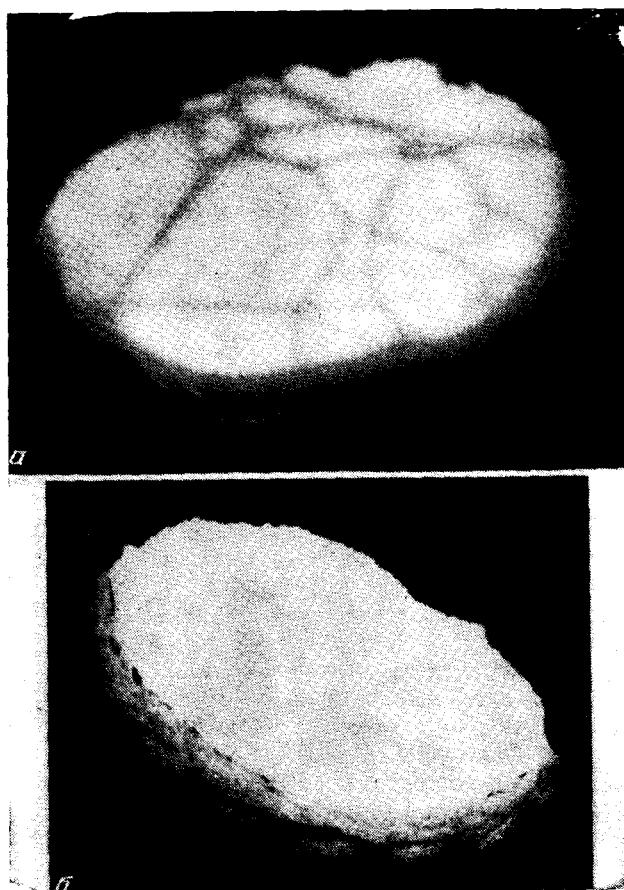


Рис. 8. Конвекционный узор на поверхности расплава:
а — Al_2O_3 ; б — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит)

ке расплава; и 2) хорошо стабилизировать температуру на фронте кристаллизации. Большую роль в установлении распределения температуры играют конвекционные потоки в расплаве. На рис. 8, а, б приведены фотографии конвекционных узоров на поверхности расплавов Al_2O_3 и $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в холодном контейнере. Характер этого узора зависит от частоты генератора, электропроводности материала, перегрева и вязкости расплава и его диаметра. Первый узор является типичным для большинства исследованных нами расплавов. Причиной появления нерегулярного узора, меняющегося во времени, служит объемный характер нагрева из-за сравнительно большой глубины проникновения ВЧ поля.

Создание нужного радиального градиента температуры и стабилизация конвекционного узора достигались путем повышения частоты и увеличения диаметра расплава. На рис. 9 приведен график распределения температуры на поверхности расплава Al_2O_3 диаметром 80 мм при частоте ВЧ поля 5,28 МГц. Видно, что в этом случае радиальное распределение температуры удовлетворяет условию выращивания кристаллов путем вытягивания на затравке. Однако и здесь флуктуация конвекционных потоков во времени остается существенной. Большинство полученных нами расплавов имело низкую вязкость и лишь некоторые из них,

включающие в свой состав стеклообразующие компоненты, такие, как SiO_2 , были вязкими. Отсутствие конвекционного узора на поверхности расплава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 8, б) встречается редко и обязано высокой вязкости расплава.

Как известно, возможность выращивания кристаллов вытягиванием на затравке зависит от температуры расплава и теплопроводности кристалла. Для нормального роста кристалла из расплава необходимо, чтобы температура расплава на фронте кристаллизации, т. е. под кристаллом, была ниже, чем в других точках поверхности расплава (см. рис. 10). Для этого необходимо, чтобы потери тепла с поверхности расплава под кристаллом (Q_1) превышали потери тепла с открытой поверх-

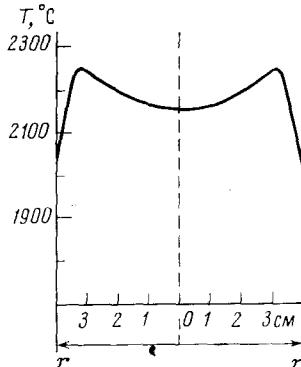


Рис. 9

Рис. 9. Радиальное распределение температуры на поверхности расплава окиси алюминия

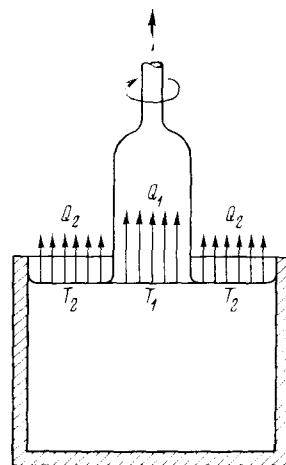


Рис. 10

Рис. 10. Схема, поясняющая характер теплового поля в зоне роста кристалла по методу Чохральского

ности расплава (Q_2). Величина Q_2 при высоких температурах определяется в основном излучением с поверхности. Величина Q_1 для «серых» тел, каковыми являются большинство тугоплавких кристаллов при температуре, близкой к точке плавления, определяется теплопроводностью кристалла. Нормальный рост кристалла возможен только при $Q_1 > Q_2$; в противном случае начинается неуправляемое разрастание кристаллов в тангенциальном направлении. С этим эффектом сталкиваются при выращивании высокотемпературных кристаллов по методу Чохральского. В рассматриваемом же случае дело усугубляется тем, что, во-первых, температуры плавления материалов составляют во многих случаях 2000°C и выше, и, во-вторых, тем, что по самой сути метода требуется некоторый перегрев расплава. Все это приводит к большим радиационным потерям с поверхности расплава. Понятно, что достижение условия $Q_1 > Q_2$ при этом затрудняется. В результате происходит неконтролируемое тангенциальное разрастание кристаллов.

Выращивание кристаллов путем опускания тигля. В этом случае выращивание в холодном контейнере также имеет существенное отличие от роста в обычном «горячем» тигле по методу Стокбаргера — Бриджмена. Дело в том, что на всей поверхности фазового раздела расплав находится в контакте с поликристаллической фазой того же состава. При

понижении температуры расплава его кристаллизация начинается сразу на многих уже готовых зародышах. В этом случае практически невозможно вырастить монокристалл, так как происходит направленная кристаллизация большого числа блоков. Однако по мере роста кристаллов в большом объеме расплава благодаря отбору по скоростям роста число кристаллических блоков уменьшается и после полной кристаллизации расплава слиток оказывается сложенным из не слишком большого числа монокристаллов. Таким образом, можно получать небольшие, но весьма совершенные кристаллы Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и некоторых других соединений. Наилучших результатов удалось добиться при выращивании таким способом монокристаллов стабилизированных кубических двуокисей циркония и гафния (см. ниже).

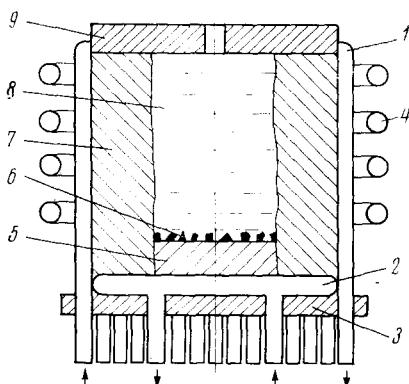


Рис. 11. Схема кристаллизации из раствора в расплаве в холодном контейнере; 1 — трубчатый водоохлаждаемый элемент, 2 — водоохлаждаемое дно, 3 — скрепляющее кольцо из изолирующего материала, 4 — индуктор ВЧ генератора, 5, 7, 9 — поликристаллическая керамика состава шихты, 6 — кристаллы, 8 — расплав

Рост из раствора в расплаве. Как известно, при росте кристаллов из растворов в расплатах расплав оказывается в начальной стадии процесса сильно перегретым. Это делает невозможным использовать технику холодного контейнера в ее чистом виде, так как в этом случае вследствие тождественного химического состава твердой оболочки и расплата оболочка расплавляется. Выходом из положения служит метод, предложенный впервые для выращивания кристаллов полупроводников³¹, при котором в качестве твердой оболочки служит заранее спрессованный цилиндр из материала, по составу тождественного кристаллизуемому материалу (рис. 11). В этом случае насыщенный и перегретый расплав находится в равновесии с твердой оболочкой. Если же температура на границе раствор — твердая оболочка будет неодинаковой в разных точках, то возможен перенос вещества из более горячей части в более холодную путем постепенного растворения оболочки и кристаллизации растворенного материала на зародышах в более холодной части объема (рис. 11). Таким способом могут быть выращены кристаллы из растворов в расплатах, нагретых до температур много выше, чем позволяют используемые в такого рода процессах платиновые тигли (~ 1400 — 1500°C). Не играет здесь роли и химическая агрессивность расплата. В более широком смысле эта техника может применяться не только для кристаллизации, но и для проведения синтеза веществ в перегретых расплатах путем реакций соединения, замещения, обмена и т. д.

Выращивание кристаллов сапфира и рубина^{32—35}. Процесс выращивания кристаллов лейкосапфира и рубина из холодного контейнера в значительной степени определяется: 1) относительно низкой электропроводностью расплата Al_2O_3 ; 2) малой его вязкостью; 3) сильной растворимостью газообразного кислорода в расплатае и 4) высокой теплопро-

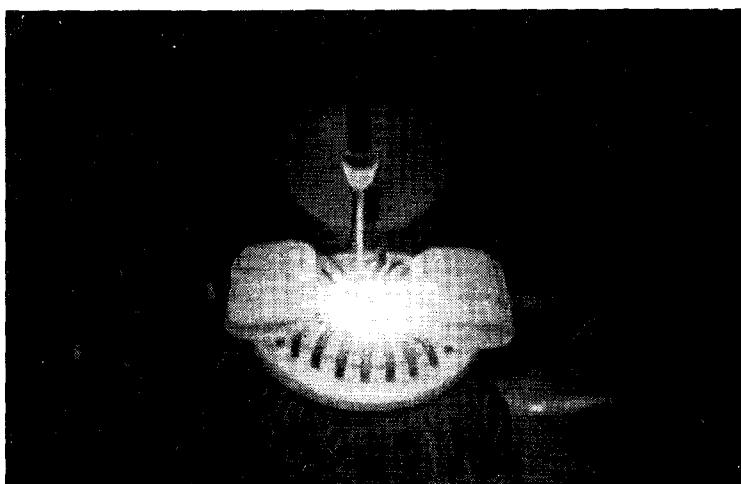


Рис. 12. Фотография растущего кристалла сапфира

водностью твердого корунда. Первые две особенности приводят к образованию флюктуирующего конвекционного узора, создающего колебания температуры на фронте кристаллизации. Третья особенность приводит к тому, что при кристаллизации насыщенного кислородом расплава происходит выделение кислорода на границе с твердой фазой. В результате при малейших колебаниях температуры мелкие пузырьки кислорода врастают в растущий кристалл и создают рассеивающие свет зоны.

Высокая теплопроводность корунда, с одной стороны, делает устойчивым рост кристалла, обеспечивая интенсивный отвод тепла и препятствуя тангенциальному разрастанию; с другой — происходит интенсивный отвод тепла от расплава через твердую оболочку к холодному контейнеру, и это (совместно с малой величиной удельной мощности, поглощаемой расплавом Al_2O_3) приводит к пространственной неустойчивости границы фазового раздела между расплавом и твердой оболочкой и к необходимости больших перегревов расплава. Поэтому для достижения длительного устойчивого роста кристаллов сапфира и рубина мы использовали контейнеры и индукторы, изображенные на рис. 6, б. Такая конфигурация контейнера обуславливает равномерный нагрев расплава не только с боков, но и снизу¹⁴. На рис. 12 приведена фотография растущего кристалла сапфира. Регулирование диаметра кристалла проводится путем изменения положения подвижных экранов, расположенных над расплавом. Скорость вытягивания составляла 10—30 мм/час , скорость вращения — от 20 до 140 об/мин . В тех случаях, когда конвекционный узор сильно флюктуировал, применялось планетарное вращение кристаллов с помощью специального механизма. При таком вращении кристалл пересекает большое число областей с разной температурой и температура на фронте усредняется; соответственно исчезают и оптические неоднородности, связанные с захватом пузырьков кислорода. Фронт кристаллизации у таких кристаллов практически плоский.

Таким способом были получены монокристаллы сапфира и рубина различной ориентации длиной до 160 мм и диаметром до 35 мм . Полученные кристаллы имеют особенности, вытекающие из специфики их получения. Плотность дислокаций в базисной плоскости составляла 10^2 — 10^3 см^{-2} . Плоский фронт кристаллизации приводит к равномерному

радиальному распределению атомов хрома в кристаллах рубина. Распределение хрома по длине кристаллов рубина было неоднородным: по мере вытягивания концентрация хрома уменьшалась. Связано это с выгоранием окиси хрома из расплава при его перегреве. Для выравнивания концентрации хрома по длине кристалла применялась программируемая «подпитка» расплава порошком окиси хрома из специального бункера.

V. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ ДВУОКИСЕЙ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ (ФИАНИТОВ)

Ранее описаны кристаллы двуокисей циркония и гафния моноклинной структуры, полученные из раствора в расплаве³⁶. В³⁷ описано получение этих кристаллов гидротермальным методом. В обоих случаях речь шла о небольших кристаллах размерами в несколько миллиметров. Высокие температуры плавления (см. табл. 2), полиморфные превращения и высокая химическая агрессивность расплавов не позволяли выращивать кристаллы этих окислов из расплава. Нами разработан способ получения кристаллов стабилизированных кубических двуокисей циркония и гафния — фианитов — из расплава^{13, 15, 38}. Исходные компоненты ZrO_2 и HfO_2 , имели квалификацию «особо чистый». Стабилизирующими компонентами служили окислы магния, кальция, стронция, бария, скандия, иттрия, лантана и редкоземельных элементов в концентрациях до 40 мол. %.

Шихта загружалась в водоохлаждаемый медный контейнер (рис. 6, a), для стартового плавления использовали металлический цирконий, гафний или иттрий. Рост проводился при температуре 3000°C путем медленного опускания контейнера с расплавом относительно индуктора. Время роста составляло 8 час. При этом на использовавшихся нами установках получалось одновременно 1,5—6 кг монокристаллических блоков длиной до 8 см и площадью поперечного сечения до 10 cm^2 (рис. 13). Выращенные кристаллы подвергались затем отжигу в вакуумных или газовых печах.

Структура кристаллов. Рентгеноструктурный анализ³⁹ проводился на установке ДРОН-0,5 на излучении $CuK\alpha$. Постоянная решетки для кристаллов стабилизированной двуокиси циркония определялась по пику (531) с точностью 0,001 Å. Степень упорядоченности структуры характеризовалась отношением интенсивностей линий (600) и (200) и нормированной шириной пиков (531) на полувысоте. По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы, стабилизированные X_2O_3 , в основном имели стабилизированную высокотемпературную кристаллическую форму с кубической решеткой структурного типа флюорита. Пространственная группа 5O_h — $Fm\bar{3}m$. На рис. 14 приведены экспериментальные и расчетные величины периода решетки и количество вакансий в ZrO_2 в зависимости от концентрации стабилизирующего окисла. Расчет проводился на основе представления об упаковке шаров разного радиуса по формуле:

$$d = 2,31 \left(R_{zr} + R_o + \frac{2m\Delta R}{100+m} \right), \quad (7)$$

где d — период решетки, R_{zr} и R_o — радиусы ионов циркония и кислорода (0,81 и 1,40 Å соответственно), m — концентрация Y_2O_3 (в мол. %), ΔR — разность радиусов ионов иттрия (0,90 Å) и циркония. Как видно из формулы (7) и графиков рис. 14, концентрационная зависимость



Рис. 13. Блок кристаллов двуокиси циркония

периода решетки не является линейной. Дифрактограммы образцов с 6 мол. % Y_2O_3 содержат расщепленные линии, что наряду с отклонением периода решетки в сторону больших значений свидетельствует, что эти образцы включают одновременно кубическую и искаженную тетраго-

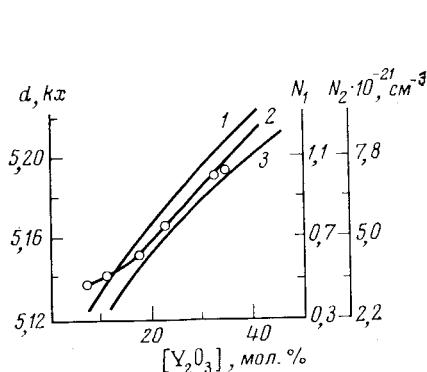


Рис. 14

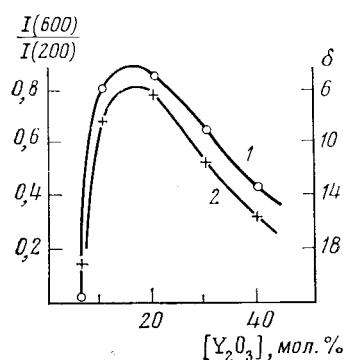


Рис. 15

Рис. 14. Изменение периода решетки и количества вакансий в кристалле $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ в зависимости от содержания Y_2O_3 : 1 — период решетки d , рассчитанный по формуле (2); 2 — экспериментальные значения d ; 3 — количество вакансий в анионной подрешетке (N_1 — в элементарной ячейке, N_2 — в 1 см^3)

Рис. 15. Изменение степени упорядоченности в зависимости от содержания Y_2O_3 : 1 — ширина линии (531) на ее полувысоте; 2 — отношение интенсивностей линий (600) и (200)

нальную фазы. Естественно при этом, что концентрацию Y_2O_3 надо отнести только к кубической фазе, что и приводит к увеличению в ней периода решетки до 5,136 Å. Из этих данных можно оценить содержание тетрагональной фазы в образце: оно составляет $\sim 25 \text{ об. \%}$, что согласуется с интенсивностью пиков на дифрактограммах.

По формуле $V=4m/(100+m)$ определялось количество анионных вакансий V , приходящихся на одну элементарную ячейку. Как видно из графика рис. 14, *a*, в кристалле с 33 мол. % Y_2O_3 в каждой элементарной ячейке содержится одна вакансия O, что соответствует $7,1 \cdot 10^{21}$ в 1 см^3 . На рис. 15 приведены кривые, характеризующие упорядоченность структуры. Как видно, упорядоченность максимальна при содержании Y_2O_3 , равном 15 мол. %. При уменьшении концентрации Y_2O_3 упорядоченность резко падает из-за неполной стабилизации кубической структуры. При увеличении $m > 20\%$ также происходит разупорядочение структуры в связи с постепенной перестройкой решетки флюоритового типа в решетку твердого раствора ZrO_2 в Y_2O_3 .

ТАБЛИЦА 4

Плотность монокристаллов двуокиси циркония в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 (ρ_1 рассчитана по рентгеновским данным, ρ_2 определена методом гидростатического взвешивания)

| $[\text{Y}_2\text{O}_3]$, мол. % | ρ_1 , $\text{г}/\text{см}^3$ | ρ_2 , $\text{г}/\text{см}^3$ | $[\text{Y}_2\text{O}_3]$, мол. % | ρ_1 , $\text{г}/\text{см}^3$ | ρ_2 , $\text{г}/\text{см}^3$ |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 10,3 | 5,920 | 5,910 | 19,8 | 5,661 | 5,655 |
| 13,8 | 5,868 | 5,863 | 31,2 | 5,596 | 5,603 |
| 16,3 | 5,766 | 5,800 | 35,9 | 5,538 | 5,543 |

На основании рентгеновских данных были рассчитаны плотности изученных монокристаллов³⁹. Эти данные (ρ_1) вместе с величинами, полученными экспериментально путем гидростатического взвешивания (ρ_2)⁴⁰, приведены в табл. 4. Значительное уменьшение плотности кристаллов обязано как увеличению объема элементарной ячейки, так и повышению концентрации кислородных вакансий. Электронно-микроскопические исследования, проведенные на растром микроскопе «Стереоскан», подтвердили, что образцы с 6 мол. % Y_2O_3 двухфазны. На фотографиях хорошо видны включения различной структуры и ориентации. В кристаллах с 10—20 мол. % Y_2O_3 структура однородна. Образцы с 30 мол. % Y_2O_3 имеют, как показали рентгеновские данные, разупорядоченную однофазную структуру. Тем не менее на электронно-микроскопических фотографиях наблюдались картины, характерные для двухфазных систем. Можно предположить, что в этих образцах выделяется фаза с отличной от средней концентрацией Y_2O_3 , в которой сохраняется тип решетки, но с несколько измененными параметрами.

Структурные замещения и точечные дефекты. Данные рентгеновского анализа, а также результаты измерения плотности показывают, что стабилизированные кристаллы ZrO_2 и HfO_2 представляют собой твердые растворы замещения, в которых катионы стабилизирующего окисла замещают ионы (атомы) Zr^{IV} . Поскольку здесь мы имеем дело с гетеровалентным замещением, образование твердого раствора сопровождается появлением сразу нескольких точечных дефектов. В терминах структурных элементов⁴¹ картина выглядит следующим образом.

1) Твердые растворы $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2-\text{AO}$, где $\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Структурными элементами здесь являются: Zr_{zr} — ион циркония в катионном

флюоритовой подрешетки; A_{Zr} — катион стабилизирующего окисла в узле циркониевой подрешетки; V_0 — вакансии в кислородной подрешетке флюоритовой подрешетки; O_0 — ион кислорода в анионном узле решетке.

Концентрации структурных элементов связаны следующими отношениями: при мольной доле AO в $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$, равной n_1 , $[A_{\text{Zr}}]=n_1$ — доля узлов катионной подрешетки, занятых ионами A , $[V_0]=n_1$ — доля вакантных узлов анионной подрешетки. Это означает, что каждый двухвалентный ион A вносит с собой по одной кислородной вакансии.

2) Твердые растворы $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, где $B=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{TR}$. В этом случае соотношения концентраций структурных элементов записутся так: $[B_{\text{Zr}}]=2n_2$; $[V_0]=n_2$; это означает, что одна вакансия кислорода вносится каждыми двумя трехвалентными ионами B .

Таким образом, стабилизация путем введения посторонних окислов вносит в кристаллическую решетку ZrO_2 и HfO_2 большое число точечных дефектов, сильно влияющих (как это будет показано ниже) на физические свойства этих кристаллов, в частности, на электрические и спектроскопические.

Оптическая неоднородность. Большинство полученных нами монокристаллов, стабилизированных ZrO_2 и HfO_2 , обладали высоким оптическим совершенством. Однако в некоторых образцах встречались дефекты; рассмотрим⁴² наиболее характерные из них. Как известно, оптическая однородность твердого раствора в значительной степени определяется равномерностью распределения компонентов раствора, которая зависит в свою очередь от величины эффективного коэффициента распределения. Нами⁴² был определен коэффициент распределения Y_2O_3 в твердом растворе $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$. Расчет эффективного коэффициента распределения проводился по методу, описанному в⁴³. Концентрация Y_2O_3 по длине кристалла определялась с помощью химического анализа. При 10 мол. % Y_2O_3 коэффициент распределения равен 1,088⁴².

При исследовании кристаллов $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ под микроскопом в скрещенных николях обнаружена слабо выраженная неоднородность погасания, вызванная внутренними напряжениями. Угол между оптическими осями близок к 90° . Разница между показателями преломления n_1 и n_2 , полученная из формулы $\Delta\lambda=\alpha(n_1-n_2)$ и цветной номограммы (при толщине пластины $d=1,5$ мм) равна $7,7 \cdot 10^{-4}$. Конопскопические исследования показали, что под действием остаточных напряжений изотропные кристаллы $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ становятся двусмыми, оптически положительными, однако величина деформации невелика. Оптическая индикатриса кристаллов представляет собой слабо деформированный шар, слегка вытянутый в направлении оси роста кристалла [011]. Для снятия внутренних напряжений кристаллы подвергали высокотемпературному отжигу в вакууме или в среде азота. Предварительно определяли скорость испарения кристаллов при разных температурах. Оказалось, что заметное испарение начинается при температуре 2100°C . Для $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ скорость испарения при этой температуре составляла $(7-9 \cdot 10^{-6} \text{ г}/\text{см}^2 \cdot \text{сек})$, для $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3 - (3-5) \cdot 10^{-6} \text{ г}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ (концентрация Y_2O_3 в обоих случаях равна 10 мол. %). Эти данные показали, что отжиг целесообразно вести при температурах выше 2100°C .

Дислокационная структура изучалась методом химического травления. Наиболее подходящим травителем оказалась смесь $2\text{HNO}_3+3\text{HF}$. Типичная плотность дислокаций в плоскости [111] составляла $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Ямки травления имели треугольную форму и распределялись весьма неравномерно; их плотность сильно возрастала по краям монокристал-

лических блоков. После отжига плотность дислокаций уменьшалась на порядок.

Отмечается, что при отжиге кристаллов в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при 2000°C и следующим за ним быстрым (со скоростью 450 град/час) охлаждении кристаллы становятся черными⁴². При малых скоростях охлаждения почернения не происходит. При нагревании почерневших кристаллов на воздухе при 1200°C они восстанавливали исходный цвет и прозрачность. Пochернение кристаллов связано с частичной потерей кислорода и образованием центров окраски, сохранение которых при быстром охлаждении обусловлено закалкой восстановленного состояния циркония. При медленном охлаждении, по-видимому, успевает произойти перестройка решетки, и «восстановленный» цирконий вновь окисляется кислородом воздуха.

ТАБЛИЦА 5

Показатель преломления монокристаллов двуокиси циркония n
в зависимости от концентрации окиси иттрия (моль. %)

| $\lambda, \mu\text{м}$ | Показатель преломления n | | | |
|------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | [Y_2O_3]=9 | [Y_2O_3]=11 | [Y_2O_3]=15 | [Y_2O_3]=17 |
| 0,4358 | 2,2224 | 2,2101 | 2,1783 | 2,1232 |
| 0,5461 | 2,1856 | 2,1737 | 2,1434 | 2,0949 |
| 0,5779 | 2,1790 | 2,1669 | 2,1372 | 2,0897 |
| 0,5893 | 2,1768 | 2,1653 | 2,1352 | 2,0881 |
| 0,6328 | 2,1718 | 2,1581 | 2,1287 | 2,0826 |

Один из наиболее характерных видов неоднородности в исследованных кристаллах — свилеподобные дефекты, расположенные перпендикулярно направлению роста. Они без труда выявляются на проекционно-теневых картинах, снятых по методу светящейся точки⁴². Характер и распределение рассеивающих свет частиц изучали на лазерном ультрамикроскопе⁴²; наблюдение велось под углом 90° к направлению падающего луча Не—Не-лазера ($\lambda=0,63 \mu\text{м}$). В некоторых кристаллах $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ с дополнительной примесью окислов эрбия, церия и неодима под микроскопом хорошо видны микроскопические и субмикроскопические частицы размерами от 0,03 до 8 $\mu\text{м}$. В сильно дефектных образцах средняя плотность этих частиц достигает $(0,5-1) \cdot 10^6 \text{ mm}^{-3}$. Под воздействием длительного высокотемпературного отжига в вакууме рассеивающие частицы укрупняются, а их число уменьшается почти вдвое. В кристаллах $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ без дополнительной примеси рассеяние света наблюдалось в виде конуса Тиндаля, причем интенсивность его существенно зависела от чистоты исходных веществ и условий роста кристаллов. Микроскопические исследования показали, что в этом случае рассеяние обусловлено частицами размером порядка 0,1 λ . Величина концентрации Y_2O_3 не оказывается на размерах и числе частиц; добавление же второй примеси часто вызывало появление рассеивающих центров.

Оптические свойства. Первые измерения показателя преломления монокристаллов, стабилизированных ZrO_2 и HfO_2 , выполнены в⁴⁰. В⁴² показатель преломления измерялся на прецизионном гониометре методом призм; результаты измерений для $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 5; там же приведена зависимость показателя преломления от длины волны. Замечено⁴² изменение показателя преломления по длине кристалла, достигающее величины нескольких тысячных, что связано с неравномерностью концентрации окиси иттрия.

Спектроскопические свойства. Особенностью стабилизированных кристаллов ZrO_2 и HfO_2 является то, что в их кристаллическую решетку может входить большое число разнообразных примесей, причем в больших концентрациях, достигающих иногда 10 мол.%. Фазовая однородность кристаллов при этом не нарушается. В них могут быть введены редкоземельные элементы, элементы группы железа, хром, ванадий, титан и многие другие. Многие примеси могут существовать в твердых растворах на основе ZrO_2 и HfO_2 в нескольких валентных состояниях. По существу, эти твердые растворы представляют собой целый класс веществ, которые, сохранив свою макроструктуру и фазовую однород-

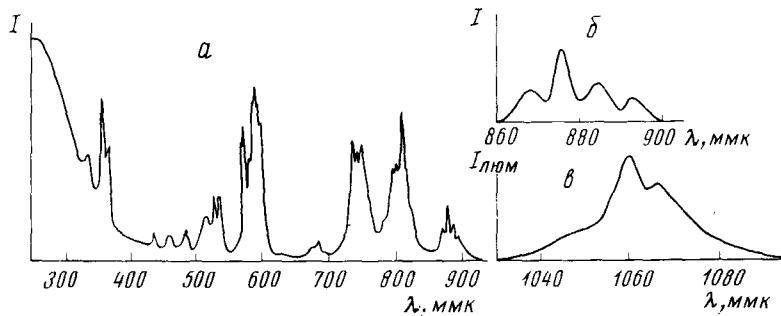


Рис. 16. Оптические спектры кристаллов HfO_2-Nd^{3+} ; *a* — спектр поглощения кристаллов $HfO_2Y_2O_3-Nd^{3+}$ (0,7 вес.%) при 300 К; *б* — полоса поглощения Nd^{3+} , соответствующая переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$; *в* — спектр люминесценции для перехода $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ при 300 К (*I* — интенсивность линий)

ность, в широких пределах могут изменять свои физические свойства. Приведем несколько примеров спектроскопических свойств твердых растворов на основе ZrO_2 и HfO_2 с различными примесями, иллюстрирующих особенности этих систем по сравнению с другими примесными кристаллами, используемыми в оптике и квантовой электронике.

1. Спектры ZrO_2 и HfO_2 с примесью трехвалентных редкоземельных элементов. Эти кристаллы представляют интерес в связи с возможностью их использования в квантовой электронике^{44–46}. На рис. 16, *а* представлен обзорный спектр поглощения $HfO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$ (0,7 вес.%) при 300 К; на рис. 16, *б*, *в* приведены спектр поглощения Nd^{3+} (переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$) и спектр люминесценции (переход $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) того же кристалла, снятые при 300 К с помощью спектрометра ДСФ-12. Ширина штарковских компонент спектров слабо зависит от температуры и составляет 100 cm^{-1} . Аналогичные спектры Nd^{3+} наблюдались для кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$. Измеряемое время жизни уровня $Nd^{3+}(^4F_{3/2})$ в обоих случаях составляло $450 \pm 30 \text{ мксек}$. Генерация Nd^{3+} в $ZrO_2-Y_2O_3$ и $HfO_2-Y_2O_3$ исследовалась в эллиптическом осветителе с импульсной ксеноновой лампой ИФП-800. Резонатор создавался внешними диэлектрическими зеркалами с отражением на $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$, равным 99,9 и 97%. Генерация зафиксирована на кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$ на длине волны $1,0609 \text{ мкм}$, а на $HfO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$ — на $1,0604 \text{ мкм}$. Пороги генерации для кристаллов длиной от 24 до 32 мм и диаметром от 3 до 6 мм лежали в пределах 7—20 Дж. Ширины линий генерации составляли 34 и 38 Å соответственно⁴⁴. Таким образом, по своим спектроскопическим и лазерным свойствам кристаллы твердых растворов на основе ZrO_2 и HfO_2 занимают промежуточное положение между

кристаллами и стеклами, точно так же, как другие кристаллические твердые растворы с разупорядоченной структурой. Как отмечено в⁴⁷, неоднородное уширение линий в спектрах ионов редкоземельных элементов в твердых растворах связано с числом собственных и примесных точечных дефектов и увеличивается с повышением концентрации вводимых примесей.

Такие же особенности спектров свойственны и кристаллам $ZrO_2-Er_2O_3-Ho_2O_3$ и $ZrO_2-Er_2O_3-Tm_2O_3$ ⁴⁶. Эти кристаллы представляют интерес для лазеров, излучающих в области длин волн $\sim 2 \text{ мкм}$. Здесь Er_2O_3 играет одновременно роль и стабилизатора кубической структуры, и сенсибилизатора голмия и тулия. Времена жизни верхних рабочих уровней $Ho^{3+}(^5I_7)$ и $Tm^{3+}(^3H_4)$ при 300 К равны 6,2 и 1,2 мсек, а при 77 К — 6,6 и 2,5 мсек соответственно. Время жизни уровня $^{4I}_{13/2}$ иона Er^{3+} без примесей Ho^{3+} или Tm^{3+} равнялось 8,5 мсек. В присутствии Ho^{3+} и Tm^{3+} зарегистрировать люминесценцию Er^{3+} с уровня $^{4I}_{13/2}$ не удалось. Генерация на кристаллах $ZrO_2-Er_2O_3$ (20 мол. %) — Ho_2O_3 (1 мол. %) и $ZrO_2-Er_2O_3$ (20 мол. %) — Tm_2O_3 (1 мол. %) наблюдалась в эллиптическом осветителе с импульсной ксеноновой лампой ИФП-2000. Лазерные кристаллы в виде цилиндров длиной 33 и диаметром 6 мм помещались в кварцевый дьюар с жидким азотом. Серебряные зеркала наносились на торцы кристаллов; коэффициенты отражения зеркал на рабочей длине волн составляли 100 и 95 %. Пороги генерации составили 400 Дж для Ho^{3+} и 420 Дж для Tm^{3+} ; длины волн генерации 2,115 мкм для Ho^{3+} и 1,896 мкм для Tm^{3+} , что соответствует переходам $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ и $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$. При накачке 800 Дж у обоих кристаллов появилась генерация на $\lambda = 1,620 \text{ мкм}$. Результаты исследования этих кристаллов показывают, что они могут найти применение в перестраиваемых лазерах, так как при большей ширине спектра спонтанного излучения они имеют пороги значительно более низкие, чем стекла.

2. Спектроскопические свойства $Zr(Hf)O_2-Y_2O_3$ с примесными ионами переменной валентности. При изучении кристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 и HfO_2 с примесями было замечено, что оптические свойства этих кристаллов чувствительны к окислительно-восстановительным условиям нагрева и к воздействию ионизирующего излучения. Как правило, это были кристаллы с примесями элементов, склонных к изменению валентного состояния. Эти результаты интересны не только для спектроскопии, но и с точки зрения структуры данных кристаллов и превращений структуры точечных дефектов. Приведем данные для кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$, активированных ионами редкоземельных элементов и хрома⁴⁸. Концентрации Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Yb, Sr составляли 0,5 вес. %. Исходные вещества имели следующую чистоту: ZrO_2 — «ос. ч.», Y_2O_3 , окислы РЗЭ с содержанием основного вещества 99,999 — окись хрома — «х. ч.». Спектры поглощения снимались сразу после выращивания кристаллов (на воздухе) — спектры А, а затем после каждого из следующих видов обработки: 1) после облучения при комнатной температуре γ -лучами ^{60}Co до дозы 10^7 рад (спектры Б); 2) после отжига в вакууме при $1800^\circ C$ (спектры В). Полученные спектры представлены на рис. 17. Видно, что они изменяются в зависимости от обработки кристаллов, причем характер изменений связан с введенным активатором. В неактивированных кристаллах и в кристаллах с Sm и Yb наблюдаются лишь небольшие изменения в УФ-части спектра; для кристаллов, активированных Ce, Pr, Tb, Eu или Sr, изменения значительны и сопровождаются появлением или исчезновением новых полос в видимой части спектра. Спектр кристалла $ZrO_2-Y_2O_3-Ce$, дополнительно отожженного в окислительной атмосфере после отжига в вакууме

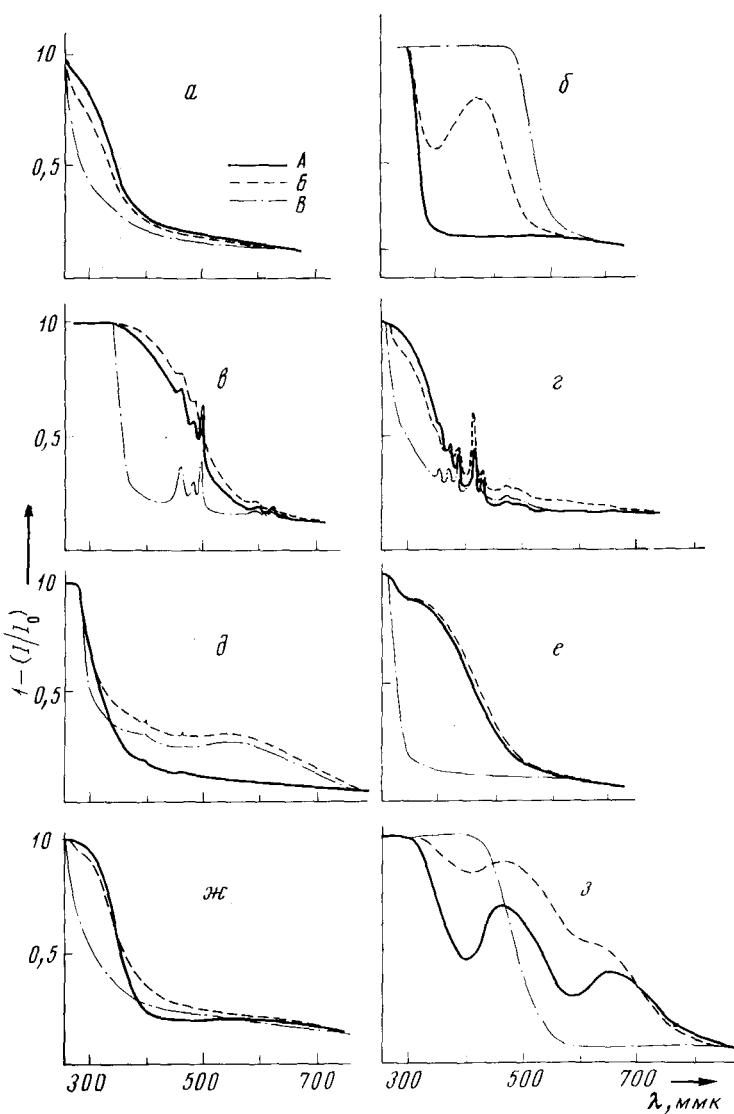


Рис. 17. Спектры поглощения кристаллов $ZrO_2 - Y_2O_3$ после выращивания на воздухе (*A*), γ -облучения (*B*) и отжига в вакууме (*C*); *a* — неактивированный кристалл $d=5,47$; активированный добавкой Ce^{3+} (*b*), $d=2,23$; *c* — Pr , $d=1,90$; *e* — Sm , $d=0,5$; *d* — Eu , $d=1,48$; *e* — Tb , $d=1,61$; *ж* — Yb , $d=4,54$; *з* — Cr , $d=0,96$ мк

уме, совпадал со спектром исходного кристалла (спектром *A*). Нагревание γ -облученных кристаллов вызывает исчезновение полос, наведенных облучением; γ -облучение при 77 К приводило к тому, что все кристаллы становились непрозрачными в видимой части спектра. При последующем нагреве до комнатной температуры они постепенно обесцвечиваются.

Спектры *A*. В спектрах поглощения кристаллов, выращенных на воздухе, обращает на себя внимание отсутствие полос Ce^{3+} в случае $ZrO_2 - Y_2O_3 - Ce$ и полоса поглощения в области 3500—6000 Å для кристаллов Pr^{3+} и Tb^{3+} , существующая наряду с полосами поглощения

Pr^{3+} и Tb^{3+} . Аналогичная полоса в области 3000—5000 Å появляется в спектрах γ -облученных кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — Pr и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — Tb , где она связана с присутствием в этих кристаллах Pr^{4+} и Tb^{4+} ⁴⁹. Трехвалентные ионы Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} в кристаллах, как известно, легко переходят в четырехвалентное состояние⁵⁰. Учитывая эту их особенность, а также окислительные условия роста кристаллов и выгодность четырехвалентного состояния примеси в решетке ZrO_2 , можно заключить, что весь Ce и часть Pr и Tb в процессе роста входят в кристаллы кубической ZrO_2 в четырехвалентном состоянии. Примеси Sm , Eu , Yb , Cr в этих же условиях входят в виде трехвалентных ионов.

Спектры Б. γ -облучение выращенных на воздухе кристаллов с примесью Ce и Eu приводит к появлению новых по сравнению со спектрами А полос; это полосы ионов Ce^{3+} и Eu^{2+} . В кристаллах с Pr и Tb после облучения происходит небольшое увеличение интенсивности полосы при 3500—6000 Å, вызванное дополнительным переходом части Pr^{3+} и Tb^{3+} в Pr^{4+} и Tb^{4+} . Спектр Б кристалла с примесью Cr не дает возможности однозначно определить, с чем связано увеличение интенсивности полос, существовавших в спектрах А. Предположительно можно считать, что в выращенном на воздухе кристалле наряду с Cr^{3+} присутствует и Cr^{4+} . Тогда увеличение интенсивности полос может быть связано с переходом Cr^{4+} в Cr^{3+} при γ -облучении.

Спектры В. Как следует из рис. 17, отжиг в вакууме оказывает сильное влияние на спектры поглощения кристаллов. В спектрах кристаллов ZrO_2 — Y_2O_3 и кристаллов с Sm и Yb исчезает полоса 2600—3700 Å; исчезает полоса 3500—6000 Å в спектрах кристаллов с Pr и Tb , остаются лишь полосы, свойственные р. з. э. По аналогии с кристаллами $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — Pr и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — Tb полосу поглощения в области от 3000 Å до края собственного поглощения можно отождествлять с переходами $4f \rightarrow 5d$ в ионах Pr^{3+} и Tb^{3+} . В спектрах ZrO_2 — Y_2O_3 — Ce и ZrO_2 — Y_2O_3 — Eu аналогично спектрам Б появляются полосы, принадлежащие Ce^{3+} и Eu^{2+} . В спектре кристалла с Cr появляется новая полоса в области 4000 Å и пропадают полосы Cr^{3+} . Все эти изменения указывают на восстановление активаторов при вакуумном отжиге, что скорее всего связано с возникновением во время этого процесса атомарного кислорода и с удалением его из решетки. Повторный отжиг в окислительной атмосфере возвращает образцы в исходное состояние, т. е. изменения, происходящие при нагреве образцов в вакууме до 1800° С, приводят к обратимым изменениям характера и концентрации точечных дефектов. При увеличении температуры вакуумного отжига изменения становятся необратимыми: покривневшие в вакууме кристаллы после прокаливания на воздухе становятся мутными⁴². На основании полученных результатов можно утверждать, что исчезновение полос Cr^{3+} после вакуумного отжига свидетельствует о переходе его в Cr^{2+} , а уменьшение интенсивности полосы 2600—3700 Å в спектрах Б и полное ее исчезновение в спектрах В кристаллов ZrO_2 — Y_2O_3 , ZrO_2 — Y_2O_3 — Sm и ZrO_2 — Y_2O_3 — Yb указывает на то, что эта полоса принадлежит дефектам, имеющим эффективный положительный заряд и захватившим электрон, скорее всего вакансиям кислорода.

Таким образом, образование центров окраски в активированных кристаллах кубических твердых растворов ZrO_2 — Y_2O_3 при γ -облучении и термообработке связано в основном с захватом носителей заряда на активаторных центрах и определяется их природой. Относительно высокая радиационная стойкость кристаллов ZrO_2 — Y_2O_3 при комнатной температуре обязана малой глубине залегания большинства «собственных» уровней захвата в запрещенной зоне.

Электрические свойства. В работе⁵¹ установлено, что в керамике из ZrO_2 , стабилизированной CaO , SrO , Y_2O_3 , La_2O_3 , преобладает ионный тип проводимости. В⁵² приводятся данные об электропроводности поликристаллических образцов двуокисей циркония и гафния в интервале температур 500—1300° С. На рис. 18 приведена зависимость удельного сопротивления от температуры для монокристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ (10 мол. %) и $HfO_2-Y_2O_3$ (10 мол. %), полученное трехзондовым методом⁵³. В области низких температур экспериментальные точки ложатся на кривые, описываемые уравнениями: $\rho = 1,6 \cdot 10^{-4} \exp(1,20/kT)$ для

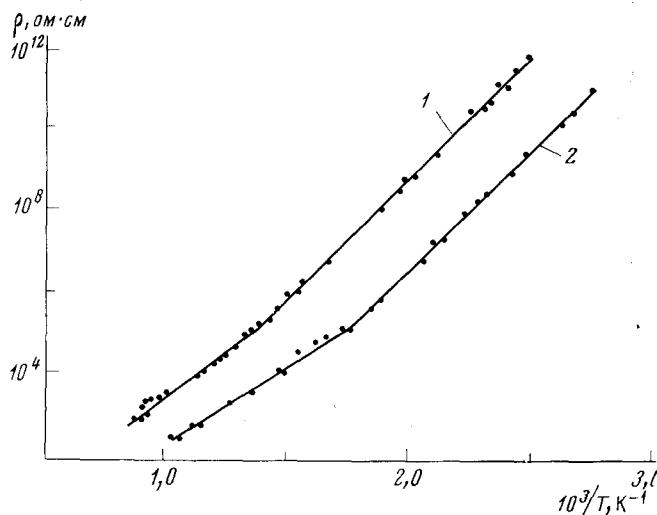


Рис. 18. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов; 1 — $HfO_2-Y_2O_3$ (10 мол. %), 2 — $ZrO_2-Y_2O_3$ (10 мол. %)

$HfO_2-Y_2O_3$ (10 моль. %) и $\rho = 3,1 \cdot 10^{-5} \exp(1,12/kT)$ для $ZrO_2-Y_2O_3$ (10 мол. %), где kT выражено в эв, ρ — в ом·см. Удельное сопротивление различных образцов монокристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ одинакового номинального состава значительно различалось в низкотемпературной области, что связано, по-видимому, с разной концентрацией дефектов в кристаллах, выращенных в различных условиях. Если электрическое поле приложить к кристаллу, нагретому до 300° С и выше, то у отрицательного электрода возникает окрашенная область, которая начинает затем увеличиваться по направлению к аноду. В спектре поглощения появляется широкая полоса вблизи собственного края поглощения (такая же, как при γ -облучении кристаллов); ее с достаточным основанием можно отнести к кислородным вакансиям, захватившим электроны.

На рис. 19 приведены частотные зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ для монокристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ (10 мол. %) и $HfO_2-Y_2O_3$ (10 мол. %), а на рис. 20 — температурная зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ ⁵³. Относительно низкая дисперсия ϵ показывает, что поляризация исследуемых кристаллов имеет релаксационный характер и, возможно, обусловлена смещением слабо связанных кислородных вакансий или ионов примеси. Из рис. 20 видно, что ϵ с температурой возрастает.

Исследование электропроводности монокристаллов двуокиси циркония при температурах от 800 до 1900° С проведено в⁵⁴. Измерения проводились либо в трубчатой графитовой печи в вакууме 10^{-4} мм рт. ст., либо в инертной атмосфере на установке, описанной в⁵⁵, по четырех-

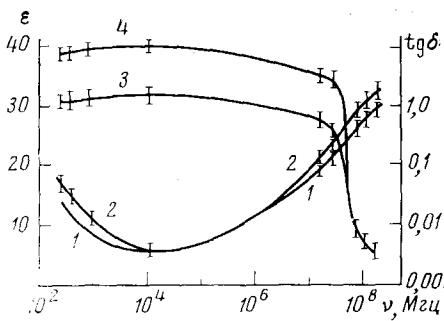


Рис. 19

Рис. 19. Частотная зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ монокристаллов $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %): 1 — $\operatorname{tg} \delta$, 3 — ϵ и $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %); 2 — $\operatorname{tg} \delta$; 4 — ϵ

Рис. 20. Температурная зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ монокристаллов а — $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %), б — $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %); кривые 1 — ϵ , 2 — $\operatorname{tg} \delta$

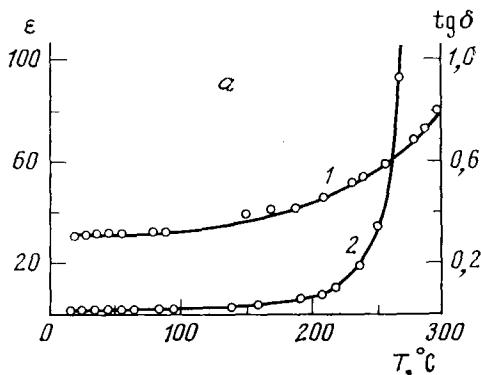
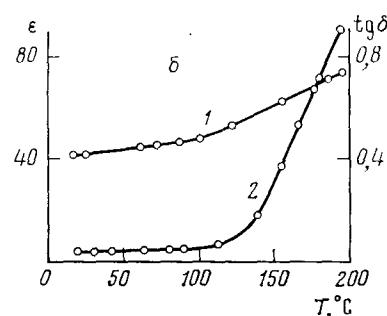


Рис. 20



зондовому методу на переменном токе частотой 50 гц. Электропроводность измеряли как при постепенном повышении температуры от 800 до 1900° С, так и при последующем ступенчатом охлаждении⁵⁴. Это позволяло учесть влияние дефектов, связанных с частичным восстановлением кристаллов. Сравнение данных для монокристаллов с данными для керамических образцов того же состава показывает, что монокри-

Рис. 21. Температурная зависимость удельной электропроводности монокристаллов: 1 — $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %) + 1 вес. % CeO_2 ; 2 — $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %) + 1 вес. % Pr_6O_{11} ; 3 — $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %) + 1 вес. % Nd_2O_3 ; 4 — $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %) + Sm_2O_3 — 1 вес. %; 5 — $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %) + 1 вес. % Tb_2O_3 ; 6 — $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (10 мол. %) + 1 вес. % Yb_2O_3

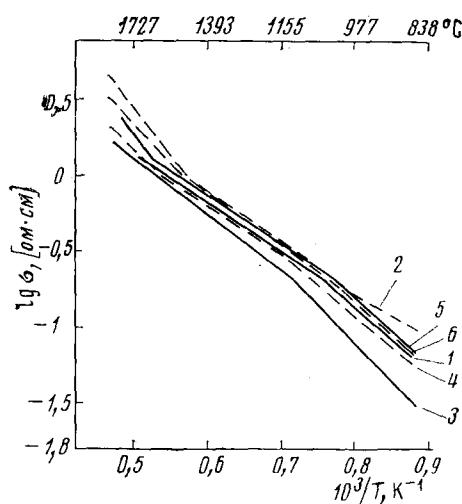


ТАБЛИЦА 6
Акустические параметры монокристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$

| $[Y_2O_3]$, моль. % | ρ , g/cm^3 | Направление распро- странения звука | Поляриза- ция звука | Скорость зву- ка, км/сек | | Упругие константы, $\times 10^{12}$, дин/ cm^2 | | | Температу- ра Дебая, К |
|-------------------------|----------------------|--|------------------------|-----------------------------|---------------------------|--|----------|----------|------------------------------|
| | | | | дан- ные ⁵⁷ | дан- ные ⁶⁰ | C_{11} | C_{44} | C_{12} | |
| 8 | 5,99 | [110] | [001] | — | 3,05 | — | — | — | — |
| | | [110] | [110] | — | 5,02 | 3,94 | 0,56 | 0,91 | 543 |
| | | [110] | [110] | — | 7,05 | — | — | — | — |
| 10,3 | 5,91 | [100] | [001] | 3,12 | — | — | — | — | — |
| | | [100] | [100] | 8,26 | — | — | — | — | — |
| | | [1/2-1/2, $\sqrt{1/2}$] | T_1 | 4,54 | — | 4,03 | 0,58 | 0,83 | 555 |
| | | [1/2-1/2, $\sqrt{1/2}$] | T_2 | — | — | — | — | — | — |
| | | [1/2-1/2, $\sqrt{1/2}$] | L | 6,89 | — | — | — | — | — |
| 12 | 5,89 | [110] | [001] | — | 3,24 | — | — | — | — |
| | | [110] | [110] | — | 5,78 | 4,49 | 0,62 | 0,55 | 584 |
| | | [110] | [110] | — | 7,30 | — | — | — | — |

ТАБЛИЦА 7
Упругие и фотоупругие свойства монокристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$

| $[Y_2O_3]$, моль. % | ρ , g/cm^3 | Упругая анизотропия $(C_{11}-C_{12})/2C_{44}$ | n | Фотоупругие константы * | | | Анизотропия $(P_{11}-P_{12})/2P_4$ |
|----------------------|-------------------|---|-------|-------------------------|----------|------------|---------------------------------------|
| | | | | P_{11} | P_{12} | P_{44}^* | |
| 10 | 5,95 | 2,401 | 2,193 | — | — | — | 1,80 |
| 12 | 5,89 | 2,559 | 2,183 | 0,285 | -0,115 | 0,400 | 2,00 |
| 16,5 | 5,81 | 2,347 | 2,177 | — | — | — | 2,63 |
| 20 | 5,76 | 2,001 | 2,174 | 0,470 | -0,101 | 0,400 | 2,85 |

* Величина константы P_{44} условно принята за 0,100.

ТАБЛИЦА 8
Скорость звука в кристаллах $HfO_2-Y_2O_3$
(10 моль. %), направление возбуждающего света [110]

| Направление рассеян- ного света | Волна * | Скорость звука, км/сек |
|------------------------------------|---------|---------------------------|
| [110] | L | $6,29 \pm 0,04$ |
| [110] | T_2 | $2,50 \pm 0,02$ |
| [001] | qL | $5,46 \pm 0,02$ |
| [001] | T_2 | $3,20 \pm 0,01$ |
| [001] | qT_1 | $3,48 \pm 0,04$ |

* Обозначения: L — продольная звуковая волна, T_2 — поперечная звуковая волна с направлением поляризации, перпендикулярным плоскости рассеяния, T_1 — то же с направлением, параллельным плоскости рассеяния. Индекс q указывает квазипродольность или квазипоперечность звуковой волны.

сталлы имеют удельную электропроводность, в 1,5 раза более высокую. На рис. 21 приведены данные для тройных систем, содержащих 10 моль. % стабилизирующей примеси и 1 вес. % одного из окислов редкоземельных элементов. Видно, что при добавлении второй примеси

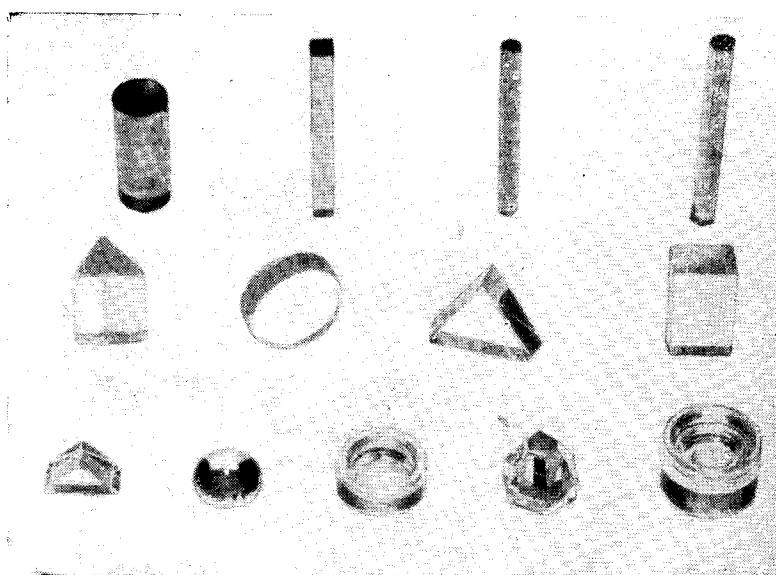


Рис. 22. Фотография технических изделий из фианитов

электропроводность возрастает. Сначала она растет от Ce к Pr, затем падает у Nd и опять постепенно растет от Nd к Tb.

Упругие, фотоупругие и акустические параметры. В работах⁵⁶⁻⁵⁸ методом мандельштам-брюллюновского рассеяния света измерены упругие, фотоупругие и акустические свойства монокристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ и $HfO_2-Y_2O_3$. Исследования проводились на экспериментальной установке, описанной в⁵⁹. Источником света являлось излучение Ar^+ -лазера на длине волны 5145 Å. Спектр рассеянного света исследовался с помощью эталона Фабри—Перо, сканируемого давлением, и регистрировался фотоэлектрически с применением техники счета фотонов. Результаты обработки полученных данных приведены в табл. 6, 7 и 8.

Анализ полученных результатов показывает следующее:

1. В твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $HfO_2-Y_2O_3$ имеются направления возбуждающего и рассеянного света, для которых продольные волны практически не дают вклада в рассеяние света. Аналогичные результаты ранее были получены для некубических кристаллов сапфира⁶¹ и ниобата лития⁶².

2. Скорость продольных и поперечных звуковых волн в твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3$ существенно зависит от направления их распространения, т. е. эти монокристаллы (кубические) сильно анизотропны для скорости звука.

3. Константы C_{11} и C_{44} монотонно меняются с концентрацией Y_2O_3 , а C_{12} — немонотонно.

4. Упругая анизотропия кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ весьма значительна, и в зависимости от содержания Y_2O_3 меняется от 2 до 2,6. Так же велика, как следует из табл. 7, фотоупругая анизотропия этих кристаллов. Она увеличивается по мере роста концентрации Y_2O_3 от 1,80 до 2,85.

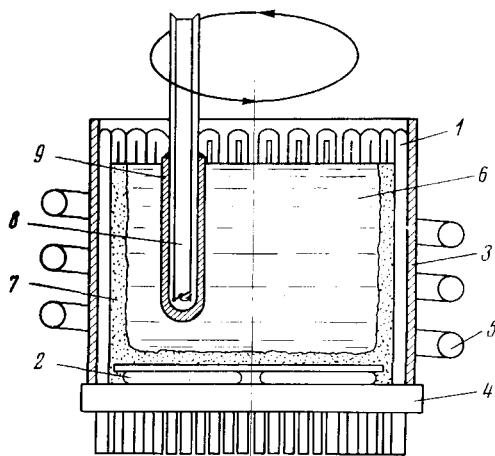
Благодаря уникальному сочетанию физических и физико-химических свойств монокристаллы фианитов могут быть использованы в оптике, высокотемпературной технике, квантовой электронике и ювелирной про-

мышленности. На рис. 22 приведены фотографии технических изделий (линз, призм, окон, тиглей, лазерных элементов, электродов) из фианитов.

VI. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТЕКОЛ

Получение стекол проводится обычно в газовых или электрических печах в платиновых или керамических тиглях⁶³. При этом возникают те же проблемы, что и при росте кристаллов из расплава: 1) трудность получения продукта, не загрязненного материалом тигля, и 2) трудность получения стекол при температурах выше 1600—1700° С. В¹⁴ описаны первые эксперименты по варке стекол в холодном контейнере. Позже описана⁶⁴ варка стекол в кварцевых обдуваемых стаканах с прямым

Рис. 23. Схема получения высокотемпературных стекол из холодного контейнера: 1 — трубчатый водоохлаждаемый элемент; 2 — водоохлаждаемое дно; 3 — изолирующий кварцевый цилиндр; 4 — скрепляющее кольцо из электроизолирующего материала; 5 — индуктор ВЧ генератора; 6 — расплав; 7 — шихта; 8 — водоохлаждаемая мешалка; 9 — гарнисаж



нагревом стеклянной массы токами высокой частоты. Ниже описаны некоторые свойства новых высокотемпературных стекол системы $R_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, где R_2O_3 — окисел скандия, иттрия, лантана или редкоземельного элемента⁶⁵. Получение стекол в холодном контейнере имеет особенности по сравнению с получением кристаллов. Прежде всего у стекла нет четкой температуры плавления, поэтому нет и четкой фазовой границы между расплавом и твердой фазой. Переход от твердого вещества, прилегающего к стенкам холодного контейнера, к расплаву происходит постепенно через стеклообразное вещество с постепенно уменьшающейся вязкостью. Другая особенность — высокая вязкость расплава стекла, затрудняющая конвекцию, перемешивание компонентов, удаление газов и в конечном счете гомогенизацию расплава и получение стекла высокого оптического качества. На рис. 23 приведена схема получения высокотемпературных оптически однородных стекол. Для перемешивания вязких расплавов мы применили охлаждаемую мешалку. На части мешалки, погруженной в расплав, нарастает корка из твердого стекла, и, таким образом, перемешивание не приводит к загрязнению материала.

Варка стекла проводилась в течение нескольких часов. Затем расплав в контейнере охлаждали до температуры 800° С; получаемый блок извлекали из контейнера и переносили в силитовую печь для отжига (800° С). Отжиг проводился в течение 8 час. Для получения образцов заданной формы расплав стекла выливали в графитовые лодочки.

ки. Таким образом, были получены блоки стекла весом до 1,5 кг. Стекла были оптически однородными и не содержали непроплавов и пузырей. Мелкие пузыри содержались лишь в узкой зоне вязкого расплава, призывающего к стенкам контейнера.

Физико-химические свойства. Температура размягчения в метасиликатном разрезе системы $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ лежит в интервале 1100—1300° С и возрастает по мере уменьшения концентрации Y_2O_3 ⁶⁵. Аналогичные данные получены и для скандиевых, лантановых и эрбьевых стекол. Интересен характер дилатометрических кривых для стекол с не-

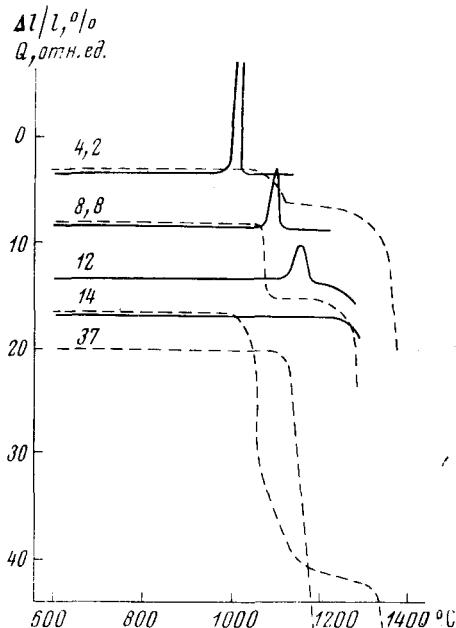


Рис. 24. Дилатометрические кривые (показаны штриховыми линиями) и кривые дифференциального термоанализа (показаны сплошными линиями) стекол в системе $\text{Er}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (числа у кривых — Er_2O_3 , мол. %). Начала координат кривых $\Delta l/l$ смешены по оси ординат относительно верхней кривой

большими добавками R_2O_3 (2—10 вес. %). До 1000° С наблюдается нормальное тепловое расширение стекол, при 1000—1050° С происходит резкая усадка образцов, которая столь же резко заканчивается при дальнейшем повышении температуры, и лишь выше 1300° С начинается размягчение (рис. 24). Концу первичной усадки (1000—1050° С) соответствует экзотермический эффект на дифференциальных термограммах, а началу размягчения — эндотермический. Величина экзотермического пика тем больше, чем меньше содержание окисла R_2O_3 . Связан этот эффект с кристаллизацией стекла. Рентгеновское и микрорентгеноспектральное изучение образцов показало, что при кристаллизации стекол с небольшими добавками R_2O_3 выделяется фаза муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При увеличении содержания R_2O_3 начинают выделяться кристаллы силикатов или алюмосиликатов трехвалентных элементов. Наибольшей кристаллизационной способностью обладают стекла со Sc_2O_3 , наименьшей — с La_2O_3 , что определяется разницей в основных свойствах окислов.

Физико-механические и электрические свойства. В табл. 9 приведены свойства некоторых высокотемпературных стекол, полученных в холодном контейнере⁶⁵; для сравнения приведены соответствующие свойства кварцевого стекла⁶⁶. Видно, что полученные стекла по механическим свойствам близки или несколько превосходят плавленый кварц, по температуре размягчения приближаются к нему, а показатель преломле-

ТАБЛИЦА 9
Физико-механические и электрические свойства высокотемпературных стекол

| Свойство | кварцевое стекло | Состав стекла, вес.% | | | |
|--|-----------------------------------|--|--|--|--|
| | | $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:$ $=60:30:10$ | $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:$ $=50:20:30$ | $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:$ $=54:21:25$ | $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:$ $=60:30:10$ |
| Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ | 2,20—2,21 | 2,578 | 3,05 | 3,016 | 2,833 |
| Показатель преломления | 1,4588 | 1,542 | 1,592 | 1,573 | 1,555 |
| Модуль Юнга, $\text{кг}/\text{мм}^2$ | 7450—7140 | 12 740 | 11 040 | 9650 | 9080 |
| Модуль сдвига, $\text{kgs}/\text{мм}^2$ | 3200 | 5 100 | 4510 | 3940 | 3660 |
| Коэффициент Пуассона | 0,16 | 0,249 | 0,225 | 0,225 | 0,240 |
| Микротвердость, $\text{кг}/\text{мм}^2$ | 795 | 780 | 1050 | 735 | 930 |
| Коэффициент линейного расширения, град^{-1} | $5 \div 7 \cdot 10^{-7}$ | $27 \cdot 10^{-7}$ | $70 \cdot 10^{-7}$ | $28 \cdot 10^{-7}$ | $10,3 \cdot 10^{-7}$ |
| Температура начала размягчения, $^{\circ}\text{C}$ | 1250 | 1200—1250 | 1000 | 1100—1200 | 1150—1200 |
| Удельное электросопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$ | | | | | |
| при 20°C | $1 \cdot 10^{19}—1 \cdot 10^{18}$ | $3 \cdot 10^{18}$ | $2 \cdot 10^{18}$ | $4 \cdot 10^{18}$ | $1 \cdot 10^{18}$ |
| при 600°C | $6 \cdot 10^7—6 \cdot 10^6$ | $1 \cdot 7 \cdot 10^5$ | — | $1 \cdot 10^5$ | $1,7 \cdot 10^7$ |
| при 1000°C | $1 \cdot 10^6—2,5 \cdot 10^5$ | $1,1 \cdot 10^4$ | — | $5 \cdot 10^3$ | $5 \cdot 10^3$ |
| Диэлектрическая проницаемость при 20°C | 3,2 | 6,8 | 7,0 | 7,1 | 6,9 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь в диапазоне частот $30 \text{ кГц}—10 \text{ мГц}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |

ния имеют более высокий, чем кварц. В отличие от кварцевого стекла, в них можно без затруднений ввести многие примеси, в том числе и редкоземельные.

VII. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛАВЛЕНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Получение плавленых поликристаллических материалов, используемых для приготовления литой либо прессованной керамики, в принципе мало чем отличается от описанного выше процесса, протекающего при проведении высокотемпературных химических реакций или при получении кристаллов и стекол. Полученный описанным выше способом расплав нужного состава выдерживается некоторое время в перегретом состоянии для гомогенизации и затем быстро охлаждается. При этом происходит массовая кристаллизация расплава и весь расплав застывает в поликристаллический слиток, сложенный более или менее крупными кристаллическими зернами. Обычно плавление ведется в контейнерах, имеющих конструкцию, изображенную на рис. 6, а. Для непрерывного наплавления поликристаллического слитка используются контейнеры, изображенные на рис. 6, в.

Для примера, на рис. 25 приведена фотография слитка окиси иттрия. Хорошо видна структура слитка, указывающая на форму изотермы кристаллизации. По существу, мы имеем здесь дело с направленной кристаллизацией, так как даже при мгновенном выключении высокочастотного генератора большая масса расплава охлаждается неравномерно

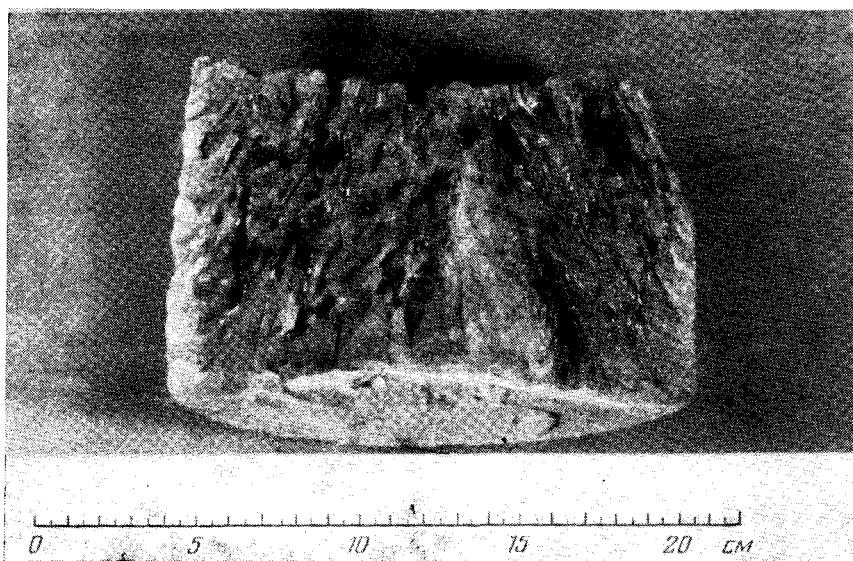


Рис. 25. Фотография поликристаллического слитка окиси иттрия

(у охлаждаемых водой стенок быстрее, чем в середине), в результате чего в объеме расплава устанавливается градиент температуры. Кроме того, на стенках твердой оболочки присутствует бесчисленное количество зародышевых кристаллов, на которых происходит кристаллизация. В центральных частях расплава зародышей нет, и для начала зарождения и роста кристаллов требуется некоторое переохлаждение. Тем не менее даже в таких температурных условиях некоторые материалы кристаллизуются объемно, одновременно во всех частях расплава. Так кристаллизуются, например, расплавы хромита иттрия и иттрий-алюминиевого граната (на воздухе). В результате слитки этих материалов сложены не крупными удлиненными блоками, а мелкими изометрическими кристаллами. Характер кристаллизации расплава (направленный или объемный) определяет однородность химического и фазового состава слитка. Особенно это относится к случаям инконгруэнтной кристаллизации, и в частности к кристаллизации расплавов сложного состава.

Получение и свойства электропроводных плавленых окисно-керамических материалов. Окисно-керамические материалы, обладающие электропроводностью ионного или электронного типа, приобретают в последнее время значение в связи с развитием техники высоких температур. Среди технических проблем, требующих применения таких материалов, можно отметить создание нагревательных элементов для печей, дающих температуру до 2000°С в окислительной среде, изготовление электродных стенок магнитно-гидродинамических генераторов, разработку датчиков состава атмосферы при высоких температурах. Важную проблему представляет также получение керамических перегородок с ионным типом проводимости для новых химических источников тока. В 1960 г. в⁶⁷ был предложен новый тип электропроводных материалов — хромиты лантана и редкоземельных элементов общей формулы $RCrO_3$ с примесью хромита кальция. Позже эти материалы были исследованы в работах⁶⁸⁻⁷¹. Оказалось, что они обладают электронным типом проводимости, достаточно высокой уже при комнатной температуре.

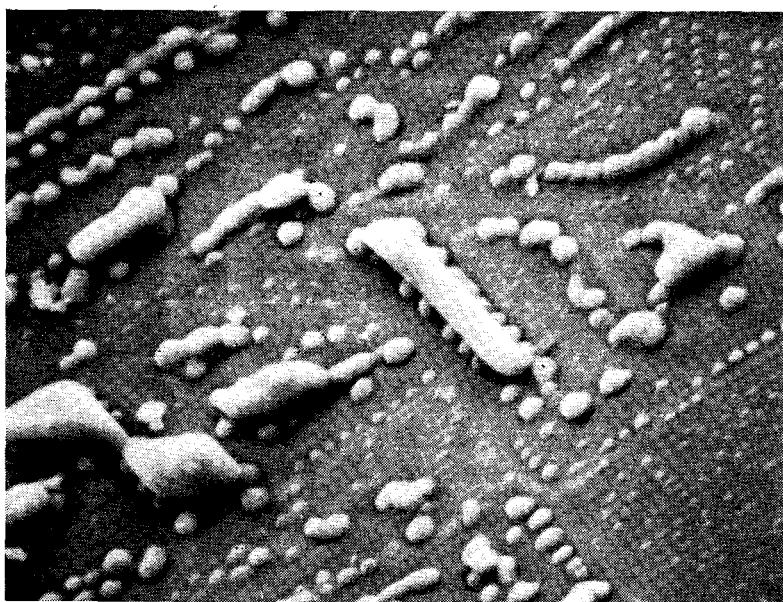


Рис. 26. Электронная микрофотография слитка LaCrO_3 с добавкой 7 мол.-% хромита кальция

Разработан способ синтеза и кристаллизации хромитов скандия, иттрия, лантана и редкоземельных элементов из расплава в холодном контейнере^{13, 15}. Полученные из расплава хромиты имеют хорошо сформированную кристаллическую структуру и высокую химическую чистоту и фазовую однородность. Приводим некоторые свойства плавленых хромитов и керамики, полученной на их основе. На рис. 26 приведена электронная микрофотография скола слитка LaCrO_3 с примесью 7% хромита кальция. На фотографиях хорошо видны кристаллические зерна твердого раствора La, Ca-хромита и капли эвтектического состава, обогащенного, как показал микрорентгеноспектральный анализ, окисью кальция, отжатого на границы между кристаллами. Слитки хромитов измельчались, и из полученного порошка различными приемами керамической технологии изготавливалаась керамика.

На рис. 27 приведены зависимости удельной электропроводности от температуры для керамики из плавленого хромита лантана с примесью кальция*. Уже при комнатной температуре этот материал обладает высокой электропроводностью. Интересная особенность хромитной керамики — резкая зависимость электропроводности от окислительно-восстановительных свойств атмосферы. Высокая электропроводность в области температур от комнатной до 1000° С обеспечивается лишь после прогрева образцов в окислительной атмосфере. Нагрев в восстановительной или нейтральной атмосфере или в вакууме резко повышает удельное сопротивление керамики в низкотемпературной области (рис. 27). Повторный прогрев в окислительной атмосфере полностью восстанавливает исходную электропроводность. Рентгенодифракционные исследования плавленого хромита лантана показали, что в материале, подвергнутом восстановительному обжигу, присутствует лишь одна

* Данные по электропроводности керамики из хромитов лантана и иттрия получены Э. Г. Спиридоновым и В. Г. Гордоном в ИВТАНе.

фаза LaCrO_3 . После нагрева в окислительной среде наряду с линиями этой фазы на рентгенограммах появляются новые линии, свидетельствующие о появлении примеси новой фазы. Таким образом, можно заключить, что электронная электропроводность ниже 1000°C связана с образованием в материале примесей, в которых валентность хрома выше трех. Полученные плавленые хромиты хорошо сочетаются с другими металлическими и неметаллическими фазами, давая начало новой серии полифазных материалов.

Известно, что одним из наиболее привлекательных керамических материалов для создания керамики с низкотемпературной электропроводностью ионного типа для новых источников тока служит $\text{Na}\text{-}\beta\text{-глиноzem}$ состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{72, 73}. Благодаря особенностям кристаллической структуры этого соединения ионы Na^+ обладают высокой подвижностью уже при 300°C , что позволяет использовать керамику из $\text{Na}\text{-}\beta\text{-глинозема}$

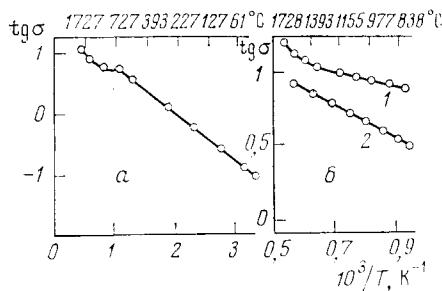


Рис. 27. Температурная зависимость электропроводности образца хромита лантана с примесью 7 мол.% хромита кальция; а — непосредственно после получения; б — кривая 1 — нагрев на воздухе, кривая 2 — охлаждение в аргоне

в качестве перегородок в натрийсерных аккумуляторах. Обычно это соединение синтезируется путем спекания исходных компонентов — Na_2CO_3 и Al_2O_3 при температурах ниже точки плавления ($\text{т. пл.} = 1930^\circ\text{C}$)^{73, 74}. В этом случае трудно добиться полноты протекания реакции и отсутствия примесных неэлектропроводных фаз, повышающих электрическое сопротивление продукта. Проведены синтез и кристаллизация $\text{Na}\text{-}\beta\text{-глиноzemа}$ в расплаве с использованием техники прямого ВЧ плавления в холодном контейнере⁷⁴. Исходными веществами служили Al_2O_3 и Na_2CO_3 высокой степени чистоты. Компоненты смешивались и прокаливались в течение 2 час при 1000°C для удаления основной части CO_2 . После этого частично провзаимодействовавшая смесь переносилась в холодный контейнер и расплавлялась. Стартовым металлом служил алюминий. После расплавления материала расплав выдерживали в течение 10—20 мин при $\sim 1980^\circ\text{C}$; при этом происходило полное взаимодействие компонентов и гомогенизация расплава. Затем мощность, подводимая к расплаву, плавно снижали и проводили кристаллизацию. На поверхности расплава вырастали монокристаллы в виде плоских квадратных табличек со сторонами до 20 мм. Весь слиток оказался сложенным из мелких кристаллических блоков. Слитки измельчали и из порошка изготавливали керамические изделия. Плотность полученных образцов 3,17—3,19 g/cm^3 ; удельное сопротивление, измеренное на переменном токе с частотой 150 kГц при 300°C , составляло 3—10 $\text{ом}\cdot\text{см}$.

Если для создания электропроводных материалов (имеются в виду неметаллы) в них вводятся примеси, то материалы электроизоляционные должны обладать высокой степенью химической чистоты и структурного совершенства. В этом отношении обсуждаемая техника представляет большие возможности. Получен ряд высокотемпературных электроизоляционных материалов: цирконаты и гафнаты кальция и стронция, окислы иттрия, скандия и др.¹⁵ Все они обладают высокой

химической чистотой, фазовой однородностью, структурным совершенством и как следствие хорошими электроизоляционными свойствами до 2000°C . Из-за высоких температур плавления получить эти материалы со степенью чистоты, исключающей примесную проводимость, другими методами трудно.

Другой класс веществ с интересными «электрическими» свойствами, которые с успехом получаются путем кристаллизации в холодном контейнере,— диэлектрики типа титанатов и цирконатов редкоземельных элементов (см. табл. 3) ¹⁵.

Получение и свойства плавленых материалов для огнеупорной керамики. В металлургии, химии, высокотемпературной технике широко используется огнеупорная поликристаллическая керамика. Основными требованиями к такой керамике служат высокая термостойкость, а также химическая стойкость при высоких температурах. Оба эти свойства тесно связаны с химической чистотой и структурным совершенством материала керамики. Методом прямого ВЧ плавления в холодном контейнере ¹⁵ были получены плавленые поликристаллические слитки многих огнеупорных материалов: муллита, окислов иттрия, скандия и некоторых редкоземельных элементов, шпинелей, цирконатов, тройных соединений окислов алюминия, циркония, кремния (бакор), некоторых силикатов (табл. 2, 3). Приведем несколько примеров.

1. Муллит ^{76–78}. Это соединение с т. пл. 1910°C благодаря своей отличной термостойкости является одним из лучших огнеупоров. Обычно синтез его ведется методом твердофазных реакций, что занимает много времени и дает продукт, загрязненный фазами непрореагировавших компонентов. Слиток муллита, полученный путем кристаллизации расплава в холодном контейнере, сложен длинными призматическими иглами, ориентированными вдоль направления кристаллизации слитка. Анализ полученных слитков показал, что в любой части слитка кристаллическая фаза имеет состав, отличающийся от состава индивидуальных соединений $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и соответствует промежуточному составу в области непрерывного ряда твердых растворов ^{76, 77}. В табл. 10 приведены некоторые свойства керамики, полученной из плавленого муллита.

2. Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Sc_2O_3 ^{79–83}. Плотная поликристаллическая керамика из окиси иттрия обладает высокой огнеупорностью, хорошими диэлектрическими и механическими свойствами, малой летучестью. Для плавления и кристаллизации нами использована окись иттрия марки Y—О с суммой примесей $\sim 0,1\%$ ⁸². Для инициирования процесса плавления использовался металлический иттрий соответствующей степени чистоты. Для получения крупнокристаллического слитка контейнер с расплавом после выдержки в течение 15–20 мин опускался со скоростью 100–200 мм/час относительно индуктора; при этом происходила направленная кристаллизация расплава. Полученный слиток снаружи был бесцветным; после раскалывания его было видно, что его внутренние части интенсивно окрашены в серовато-синий цвет. После отжига на воздухе при 1200°C окраска исчезала. Эти факты свидетельствуют о том, что даже при плавлении на воздухе происходит частичное восстановление окиси иттрия, приводящее к образованию центров окраски. По мере охлаждения во внешних частях материала, находящихся в контакте с окислительной атмосферой, происходит окисление восстановленного ранее иттрия до трехвалентного состояния. На рис. 25 приведена фотография крупнокристаллического слитка окиси иттрия. Из плавленой Y_2O_3 методом прессования с жидкой связкой изготавлялась зернистая керамика; некоторые ее свойства приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Свойства керамики из материалов, полученных методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере

| Свойства | Состав | | | | |
|---|--|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | Sc_2O_3 | Y_2O_3 | Gd_2O_3 | Er_2O_3 |
| Содержание основного вещества, % | 99,7 | 99,0 | 99,9 | 99,98 | 99,9 |
| T. пл., °C | 1970 | 2405 | 2440 | 2330 | 2340 |
| Плотность истинная, $\text{г}/\text{см}^3$ | 3,45 | 3,96 | 5,03 | 8,33 | 8,66 |
| Плотность кажущаяся, $\text{г}/\text{см}^3$ | 2,5—2,6 | 3,28 | 4,25 | 6,8 | 7,5 |
| Пористость кажущаяся, % | 17—18 | 15—19 | 14,8 | 18,4 | 15,5 |
| Предел прочности при сжатии, $\text{кг}/\text{см}^2$: | 500 | 1400 | 190 | 300—350 | 300—350 |
| при изгибе, $\text{кг}/\text{см}^2$: | | | | | |
| при 20°C | 150 | — | 120 | — | — |
| при 1000°C | — | — | 100 | 100—200 | 100—200 |
| при 1300°C | — | — | 125 | — | — |
| при 1400°C | — | — | — | 20 | 20 |
| Модуль упругости $E \cdot 10^8$, $\text{кг}/\text{см}$ | 0,37 | — | 1,5 | — | — |
| Температура деформации под нагрузкой $2 \text{ кг}/\text{см}^2$, °C; | 1760—4810 | — | 1950 | — | — |
| начало размягчения 4% сжатия | 1780—1830 | — | 2250 | 1700—1800 | 1700—1800 |
| Ползучесть в вакууме, $\text{мм}/\text{мм}\cdot\text{час}$ | — | — | — | — | — |
| при 1650°C , нагрузка $14,7 \text{ кг}/\text{см}^2$ | — | — | $9,8 \cdot 10^{-4}$ | — | — |
| Коэффициент линейного расширения, град ⁻¹ | | | | | |
| при $20—800^\circ\text{C}$ | — | — | $7,3 \cdot 10^{-6}$ | $8,4 \cdot 10^{-6}$ | $7,5 \cdot 10^{-6}$ |
| при 850°C | $4,4 \cdot 10^{-6}$ | — | — | — | — |
| Электросопротивление, $\text{ом}\cdot\text{см}$ | | | | | |
| в вакууме, при 1000°C | — | — | $2,5 \cdot 10^6$ | — | — |
| при 1500°C | — | — | $3,0 \cdot 10^3$ | — | — |
| на воздухе, при 1000°C | — | — | $1 \cdot 10^6$ | $10^4—10^5$ | — |
| при 1600°C | — | — | $3 \cdot 10^3$ | — | — |
| Теплопроводность при 1200°C , $\text{ккал}/\text{м}\cdot\text{час}\cdot\text{град}$ | — | — | 0,75 | — | — |
| Термостойкость, 1300°C —вода | — | — | 12 | — | — |
| Скорость испарения в вакууме, $\text{г}/\text{см}^2\cdot\text{сек}$ | | | | | |
| при 1700°C | $0,5 \cdot 10^{-7}$ | — | — | — | — |
| при 1800°C | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | — | — | — | — |
| при 1900°C | — | — | $1,6 \cdot 10^{-8}$ | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | $1,2 \cdot 10^{-5}$ |
| при 2000°C | — | — | $1,5 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,9 \cdot 10^{-5}$ |

Весьма перспективны для использования в качестве высокотемпературных конструкционных материалов плавленые поликристаллические окислы гадолиния, эрбия и скандия. Получение этих материалов в принципе не отличается от получения кристаллической окиси иттрия. Некоторые свойства зернистой керамики из плавленых Sc_2O_3 , Cd_2O_3 , Er_2O_3 ^{81—83} приведены в табл. 10.

* * *

Рассмотрение возможностей новой технологии и исследование свойств полученных с ее помощью материалов позволяют сделать следующие заключения.

Прямое высокочастотное плавление в холодном контейнере дает большие технологические преимущества. Так, например, с помощью этой

техники возможно получение полифазных эвтектических композиций, структурированных композиционных материалов типа металл — окисел и окисел — окисел непосредственно путем плавления и кристаллизации расплава в холодном контейнере, а также новых стекол, монокристаллов и однофазных керамических материалов, некоторые из которых описаны выше.

Рассмотренный метод благодаря своим принципиальным достоинствам и легкой практической осуществимости представляет собой хорошую основу для создания на его основе эффективной промышленной технологии получения широкого класса высокотемпературных неметаллических материалов, существенным образом определяющих прогресс во многих современных областях техники и промышленности.

Большие возможности дает этот метод и для научных исследований при высоких температурах: при изучении химических реакций в расплаве, гетерофазных равновесий, физических и физико-химических свойств расплавов и т. п., а также для исследований в области химии высокотемпературных материалов.

На основе технологии плавления в холодном контейнере возможно получение не только конечных продуктов, но и плавленых полуфабрикатов для использования при выращивании монокристаллов сапфира, граната и др. и варке стекол традиционными способами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Czochralski*, Z. Phys. Chem., 92, 219 (1917).
2. *W. V. Bolton*, Z. Electrochemie, 11, 45 (1905).
3. А. А. Неуструев, Г. Л. Ходоровский, Вакуумные гарнисажные печи, «Металлургия», М., 1967.
4. А. А. Фогель, Изв. АН СССР, металлургия и топливо, 1959, 24, № 2.
5. *G. H. Schipperoit*, J. Metals, 13, № 2, 140 (1961).
6. *H. F. Sterling, R. W. Warren*, Metallurgia. The Brit. J. of Metals, 67, 404, (1963).
7. Л. Л. Кочергин, А. Е. Слугоцкий, А. С. Васильев, Ю. Б. Петров. Авт. свид. СССР № 138755 (1960); Бюлл. изобр., 1961, № 11, 52.
8. *F. K. Monforte*, J. Appl. Phys., 32, 959, (1961).
9. *G. W. Clark, A. T. Chapman*, International Symposium, Dresden, 1965, p. 6.
10. Пат. Франции 1358438 (1963) «Bulletin officiel de la Propriete industrielle» N 16, 1964.
11. Пат. Франции 1430962 (1964) «Bulletin officiel de la Propriete industrielle», N 11, 1966.
12. Ю. Б. Петров, Э. А. Бездрукова, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер. 4, 1162 (1968).
13. *V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, V. M. Tatarintsev*, Current Topics in Materials Science, v. 1, ed. E. Kaldus, North Holland Publ, 1978.
14. В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Отчет ФИАН, М., 1968.
15. В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев, Вестник АН СССР, 1973, № 12, 29.
16. Ю. А. Полонский, Е. Р. Скуе, В. И. Могиленский, В. М. Ганюченко, Ю. Б. Петров, Огнеупоры, 1973, № 7, 26.
17. *J. F. Wenckus*, Study Design and Fabricate a Cold Crucible System, Scientific Report. Boston № 1, 15 May, 1974.
18. А. М. Вайнберг, Индукционные плавильные печи, Госэнергоиздат, М.—Л., 1960.
19. Высокочастотная электротермия, Справочник, ред. В. А. Донской, «Машиностроение», М.—Л., 1965.
20. *Дж. А. Стреттон*, Теория электромагнетизма, Гостехиздат, 1948.
21. Fused Salts, ed. B. R. Sundheim, McGraw Hill, N. Y., 1964.
22. Физико-химические свойства окислов, Справочник, ред. Г. В. Самсонова, «Металлургия», М.—Л., 1965.
23. Э. Э. Шпилрайн, Д. Н. Коган, Л. С. Бархатов, Л. И. Жмакин, Теплофизика высоких температур, 15, 423 (1977).
24. В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 8, 956, (1972).
25. П. П. Будников, А. М. Гинслинг, Реакции в смесях твердых веществ, Стройиздат, М., 1971.
26. *M. Foex*, Rev. haute temp. refract., 3, 309, 1966.
27. *W. M. Cohn, G. Braught*, J. Opt. Soc. Amer., 44, 45 (1954).

28. *M. Foex*, III Colloque national du Centre national de la recherche scientifique sur la chimie des hautes température, Paris, 1963, p. 177.
29. Л. Я. Ольшанский, В. П. Прянишников. Химическая электротермия, Госхимиздат, М.—Л., 1962.
30. В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, В. Т. Удовенчик, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 9, 236 (1973).
31. В. Н. Романенко, Получение однородных полупроводниковых кристаллов, «Металлургия», М., 1966.
32. В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев. Приборы и техника эксперимента, 1970, № 5, 222.
33. V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, V. M. Tatarintsev, Пат. США 3824302 (1971), US Department of commerce Official Gazette of the United states patent office Volume 924, N 3, p. 651, 1974.
34. V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, V. M. Tatarintsev, Брит. пат. 1335877 (1971), «Abridgments of Patent Specifications», H5, 1972.
35. V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, V. M. Tatarintsev, Франц. пат. 2122768 (1971), «Bulletin officiel de la Propriete industrielle», N 35, 1972.
36. З. Н. Зонн, В. А. Иоффе, в сб. Рост кристаллов, т. 8. «Наука», М.—Л., 1963, стр. 78.
37. В. А. Кузнецов, О. В. Сидоренко, Кристаллография, 13, 748, 1966.
38. V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, V. M. Tatarintsev, V. T. Udoenichik, Брит. пат. 1373888 (1972); С. А. «Abridgments of Patent Specifications», Cl, 1973.
39. В. И. Александров, Г. Е. Вальяно, Б. В. Лукин, В. В. Осико, А. Е. Раутборт, В. М. Татаринцев, В. Н. Филатова, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 12, 273 (1976).
40. В. И. Александров, Е. Е. Ломонова, А. А. Майер, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, В. Т. Удовенчик, Краткие сообщения по физике (ФИАН), 1972, № 11, 3.
41. Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, «Мир», М., 1969.
42. В. И. Александров, В. Ф. Калабухова, Е. Е. Ломонова, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 13, 2192 (1977).
43. В. Н. Виедорович, Ю. П. Адлер, В. В. Марычев, Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, 1961, № 3, 108.
44. В. И. Александров, Ю. К. Воронько, В. Г. Михалевич, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев, В. Т. Удовенчик, Г. П. Шипуло, ДАН СССР, 199, 1282 (1971).
45. В. И. Александров, А. А. Каминский, Г. В. Максимова, А. М. Прохоров, Э. Г. Саркисов, А. А. Соболь, В. М. Татаринцев, Там же, 211, 567 (1973).
46. В. И. Александров, Т. М. Мурина, В. И. Жеков, В. М. Татаринцев, Краткие сообщения по физике (ФИАН), 1973, № 2, 17.
47. А. А. Каминский, В. В. Осико, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер. 3, 417 (1967).
48. В. И. Александров, С. Х. Батыгов, Ю. К. Воронько, Б. И. Денкер, Е. Е. Ломонова, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Там же, 11, 664 (1975).
49. С. Х. Батыгов, Ю. К. Воронько, Б. И. Денкер, А. А. Майер, В. В. Осико, В. С. Радюхин, М. И. Тимошечкин, Физика твердого тела, 14, 977 (1972).
50. С. Х. Батыгов, Р. Г. Микаэлян, В. В. Осико, М. М. Фурсиков, В. Т. Удовенчик, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 3, 760 (1967).
51. A. Anthony, Rev. hautes temp. refract., 1966, № 2, p. 147.
52. D. W. Strikler, W. G. Carlson, J. Amer. Ceram. Soc., 47, 122 (1966).
53. В. И. Александров, В. В. Воронов, Ю. С. Кузьминов, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Краткие сообщения по физике (ФИАН), 1975, № 3, 3.
54. В. И. Александров, В. Г. Гордон, В. Л. Виноградов, А. В. Джола, В. В. Осико, Э. Г. Спиридовонов, В. М. Татаринцев, Там же, 1976, № 6, 10.
55. В. Г. Гордон, Э. Г. Спиридовонов, Отгнеупоры, 1969, № 5, 46.
56. В. И. Александров, В. Ф. Китаева, И. В. Козлов, В. В. Осико, Н. Н. Соболев, В. М. Татаринцев, И. Л. Чистый, Кристаллография, 18, 1085 (1973).
57. В. И. Александров, В. Ф. Китаева, И. В. Козлов, В. В. Осико, Н. Н. Соболев, В. М. Татаринцев, И. Л. Чистый, Физика твердого тела, 16, 2230 (1974).
58. В. И. Александров, В. Ф. Китаева, В. В. Осико, Н. Н. Соболев, В. М. Татаринцев, И. Л. Чистый, Краткие сообщения по физике (ФИАН), 1975, № 3, 21.
59. I. L. Chisty, V. F. Kitaeva, N. N. Sobolev, IEEE, J. Quant. Electr., 10, 38 (1974).
60. N. G. Pace, G. A. Saunders, Z. Samengen, J. S. Thorp, J. Mater. Sci., 4, 1106 (1969).
61. В. Ф. Китаева, И. Л. Чистый, Письма в ЖЭТФ, 13, 611 (1971).
62. Д. Ф. Киселев, Т. М. Глушков, М. М. Фирсова, Физика твердого тела, 11, 3592 (1969).
63. Технология стекла, ред. И. И. Китайгородский, Стройиздат, М., 1961.
64. B. Scott, H. Rawson, Glass Technol., 14, 115 (1973).
65. В. И. Александров, М. А. Борик, В. Б. Глушкова, Р. Е. Кривошеев, Н. И. Марков, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Физика и химия стекла, 3, 177 (1977).
66. О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский, Кварцевое стекло, Стройиздат, М., 1965.
67. С. Г. Тресвятский, Авт. свид. СССР № 132347 (1960); Бюлл. изобр., 1962, № 19.
68. К. И. Портной, Н. И. Тимофеева, сб. Химия высокотемпературных материалов, «Наука», Л., 1967, стр. 48.
69. M. Foex, Compt. rend., 260, 6389 (1965).

70. A. Anthony, G. Benezech, F. Cabannes, M. Foex, Vutien Loc, D. Yerou-chalme, III International Symp. on High Temp. Technol, Asilomar, California, 1967, p. 214.
71. R. Berjoan, A. Moise, M. Rivot, J. P. Traverse, Science of ceramics, 7, 343 (1973).
72. Пат. США 3404036 (1968): US Department of commerce Official Gazette of the united states patent office Volume 855, N 1, p. 179, 1968.
73. Брит. пат. 1142798 (1968); «Abridgments of Patent Specifications» С1, 1969.
74. А. А. Ланин, З. Л. Копосова, Е. Д. Пивник, Г. Г. Гаврик, В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Авт. свид. СССР № 471632 (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 19.
75. Л. М. Еришова, Б. В. Игнатьев, Л. П. Кусалова, Е. Е. Ломонова, В. И. Мызина, В. М. Татаринцев, Л. Г. Щербакова, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 13, 2042 (1977).
76. И. А. Суркова, Н. М. Никитина, В. Л. Балкевич, Д. Н. Полубояринов, В. К. Гаранин, В. В. Осико, В. И. Александров, В. М. Татаринцев, Огнеупоры, 1977, № 4, 40.
77. И. А. Суркова, Р. Руппельт, В. Л. Балкевич, Д. Н. Полубояринов, В. К. Гаранин, В. В. Осико, В. И. Александров, В. М. Татаринцев, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 13, 712 (1977).
78. В. Л. Балкевич, Л. Б. Боровкова, Е. С. Лукин, Д. Н. Полубояринов, З. О. Немченок, М. К. Титова, В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Труды МХТИ, «Высшая школа», сер. Силикаты, М., 1973, вып. 72, стр. 61.
79. В. Л. Балкевич, Л. Б. Боровкова, Е. С. Лукин, Д. Н. Полубояринов, З. О. Немченок, М. К. Титова, В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Огнеупоры, 1973, № 4, 45.
80. Ф. А. К. Фехретдинов, М. С. Молчанов, В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Авт. свид. СССР № 482422 (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 32.
81. Ф. А. К. Фехретдинов, М. С. Молчанов, В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев, Огнеупоры, 1976, № 5, 57.
82. В. Л. Балкевич, Ю. М. Мосин, В. В. Осико, В. И. Александров, В. М. Татаринцев. Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 11, 1335 (1975).
83. В. И. Александров, В. В. Воронов, В. Ф. Калабухова, Ю. С. Кузьминов, В. М. Татаринцев, Краткие сообщения по физике (ФИАН), 1975, № 4, 21.

Физический институт АН СССР, Москва