



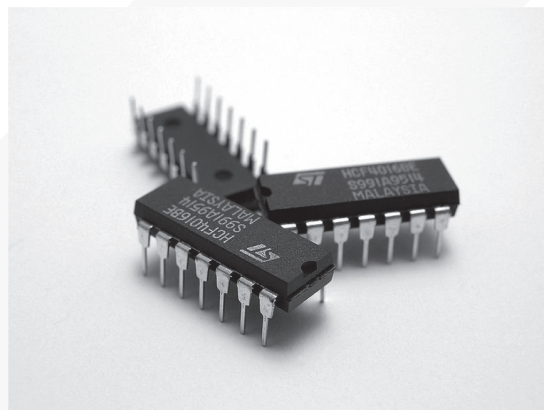
Hodowla kryształów

Andrzej Danel

Niewiele jest osób, które patrząc na zamieszczone poniżej zdjęcie (fot. 1), mogłyby powiedzieć, że wiedzą, kogo przedstawia. A właśnie ten człowiek zasługuje na to, aby go rozpoznawać. Dlaczego? Kiedy siedzimy przed monitorem komputera czy słuchamy muzyki z odtwarzacza MP3/4/, prawdopodobnie nie zdajemy sobie sprawy, że owe cuda techniki zawdzięczamy poniekąd polskiemu uczonemu Janowi Czochralskiemu (1885–1953). To dzięki jego metodzie można hodować bardzo duże monokryształy krzemu do budowy układów scalonych lub procesorów (fot. 2), bez których trudno sobie wyobrazić istnienie współczesnej cywilizacji i nowoczesnej elektroniki.



Fot. 1. Jan Czochralski



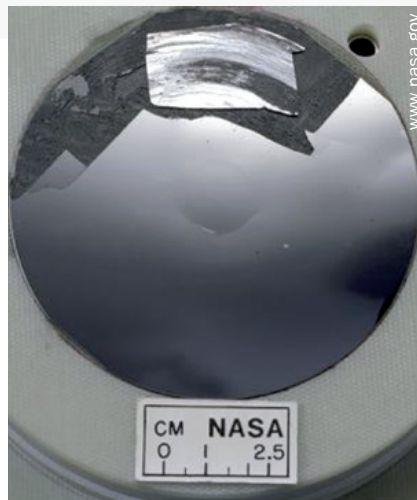
Fot. 2. Układy scalone

Początek badań uczonego, który doprowadził do opracowania techniki hodowli kryształów, zwanej w podręcznikach fizyki czy chemii metodą Czochralskiego (szkoda, że nie została przez niego opatentowana), był dosyć przypadkowy, jak wielu zresztą innych odkryć naukowych.

Czochralski, pracując w laboratorium do późnych godzin nocnych, zapisywał wyniki przeprowadzonego eksperymentu. Zmęczony, przez pomyłkę zamiast w kałamarzu z atramentem zanurzył końcówkę pióra (nie używano wtedy wiecznych piór) w tygielku ze stopioną cyną (temperatura topnienia cyny wynosi 231,93°C). Gdy tylko zorientował się, co się stało, natychmiast wyciągnął pióro. Za stalówką ciągnęła się cienka cynowa nitka. Uczony nie zbagatelizował tego faktu i dokładnie zbadał ową nitkę, która okazała się kryształem cyny. Przez jakiś czas nikt nie interesował się jego odkryciem, ponieważ nie było potrzeby hodowli tego typu kryształów. Dopiero w latach 50. ubiegłego stulecia metoda została na nowo „odnaleziona” w zapiskach i publikacjach Czochralskiego. Zrobili to Amerykanie z Bell Laboratories, którzy zaadaptowali ją do hodowli monokryształów krzemu i nazwali od imienia jej odkrywcy.



Fot. 3. Tygiel z krzemem



Fot. 4. Wypolerowana płytka krzemu

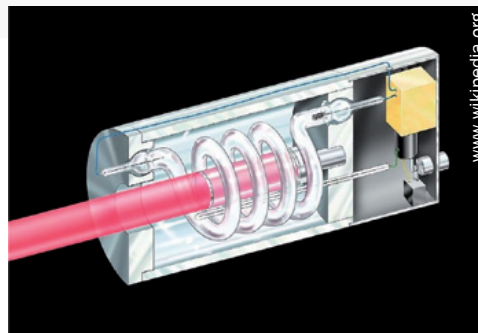
Na czym polega metoda Czochralskiego? Widoczny na zdjęciu ceramiczny tygiel (fot. 3) napełnia się kawałkami krzemu (krystaliczny krzem, podobnie jak diament, jest przykładem substancji, w której występują wiązania kowalencyjne) i topi, ogrzewając całość do wysokiej temperatury (1680°C). Następnie powierzchnię stopionej masy dotyka się kryształkiem krzemu podwieszonym na wisiędniku i bardzo powoli wyciąga do góry, jednocześnie obracając. Rozpoczyna się krystalizacja i z tygla jest wyciągany cylindryczny kryształ krzemu. Następnie taki kryształ tnie się na plasterki, poleruje i wykorzystuje do budowy elementów elektronicznych.

Trzeba jeszcze nadmienić, że wypolerowana powierzchnia krzemu jest najbardziej idealnym płaskim obszarem, jaki można sobie wyobrazić (fot. 4). Jeżeli powiększylibyśmy plasterek krzemu (o średnicy 20 cm) do rozmiarów średnicy Ziemi, to na powierzchni równej Europie Środkowej różnice wzniesień sięgałyby co najwyżej 20 m. Innym rekordem, który należy do krzemu hodowanego w laboratorium, jest jego czystość. Poziom zanieczyszczeń w takim krzemie jest porównywalny ze stężeniem cukru w roztworze powstałym przez rozpuszczenie łyżeczki cukru w 2700 m³ wody (objętość dużego basenu pływackiego to 2000 m³).

Metoda Czochralskiego służy nie tylko do otrzymywania kryształów krzemu, ale również kamieni szlachetnych, których zasoby naturalne często nie zaspokajają popytu (fot. 5). W laboratorium zaczęto hodować kryształy rubinów, szafirów i innych kamieni, oczywiście nie tylko do celów jubilerskich. Rubinów używa się do produkcji laserów oraz łożysk stosowanych w mechanice precyzyjnej (rys. 1). Dzięki tej metodzie można uzyskać rubiny o średnicy 5 cm i długości 25 cm. Z chemicznego punktu widzenia rubin czy szafir to bardzo prosty związek chemiczny o wzorze Al₂O₃, zawierający trochę zanieczyszczeń, które barwią go na czerwono lub niebiesko. Tworzy on kryształy jonowe. Jest chyba jednym z najdroższych tlenków, ponieważ 200 mg kosztuje od 275 000 do 425 000 USD. Oczywiście chodzi tu o najszlachetniejsze naturalne rubiny i szafiry.



Fot. 5. Kryształy padparadży (pomarańczowej odmiany tlenku glinu)



Rys. 1. Schemat lasera rubinowego

Oprócz metody Czochralskiego istnieje jeszcze kilka innych technik hodowli kryształów.

Prawdopodobnie wielu z was próbowało wyhodować kryształy soli kuchennej. Proces ten przebiega w środowisku wodnym, w temperaturze pokojowej i wymaga dużej cierpliwości ze strony hodowcy.

W niektórych dawnych kopalniach soli (Wieliczka w Polsce, kopalnie w Niemczech) można obejrzeć niezwykle duże kryształy soli kuchennej o długości boków dochodzącej do 1 metra (fot. 6). Hodowla trwała naprawdę bardzo długo.

Zdecydowanie szybciej rosną kryształy siarczanu(VI) miedzi(II). Wykorzystał to brytyjski artysta Roger Hiorns, który napełnił opuszczone mieszkanie 75 000 litrów roztworu siarczanu(VI) miedzi(II). Roztwór zostawił na parę tygodni, a potem usunął. Powstała kryształową grocę udostępnił do zwiedzania.



Fot. 6. Kryształy soli w dawnej kopalni w Niemczech

Roger Hiorns miał oczywiście znacznie mniej czasu, niż było to w przypadku pewnej kryształowej groty z Meksyku. W ciągu kilku milionów lat wykształciły się w niej gigantyczne kryształy gipsu osiągające długość 9 metrów. Wyrosły z roztworu wodnego tej soli. Wilgotność w grocie sięga 100%, a temperatura 60°C. Jednak prawdopodobnie nie zostanie ona udostępniona do zwiedzania. Podobno pewien górnik, który chciał nielegalnie wynieść z groty parę mniejszych kryształków, został ukarany przez naturę. Stracił przytomność (wysoka temperatura, wilgotność oraz zmniejszona ilość tlenu), a koledy znaleźli go dopiero po paru dniach. Oczywiście nie żył. Czas przebywania w grocie bez specjalnie chłodzonego skafandra wynosi kilkanaście minut. Na kolejnym zdjęciu widać naukowca badającego kryształy (fot. 7). To nie jest fotomontaż!



Fot. Roger N. Weller
źródło: <http://skywalker.cochise.edu/weller/bigcrystals/>
bigcrystals.htm

Fot. 7. Kryształy gipsu z kopalni Naica w Meksyku

W przemyśle też stosuje się hodowlę kryształów w środowisku wodnym, z tym że warunki są nieco bardziej drastyczne. Technologia hydrotermalna wykorzystywana do produkcji dużych okazów kryształu górskiego, ametystu czy cytrynu (wszystko to są odmiany kwarcu) przebiega w autoklawach pod dużym ciśnieniem (do 10^3 kPa) i w wysokiej temperaturze (między 300 a 400°C) (rys. 2). Czas trwania hodowli wynosi 30–60 dni.

Do autoklawu wrzuca się kawałki kwarcu, zalewa wodą z dodatkiem wodorotlenku sodu lub węglanu sodu. Do roztworu wprowadza się jako zarodki kawałki kwarcu, na których będzie się osadzał rozpuszczony kwarc. Temperaturę ustala się tak, aby na dnie autoklawu była ona o 40°C wyższa niż w sferze wzrostu. Dzięki temu kwarc na dnie ma większą rozpuszczalność od kwarcu, na którym osadza się kryształ. Do wody dodaje się sole żelaza, glinu lub kobaltu w celu uzyskania barwnych kryształów (fot. 8). Oprócz kwarcu można w ten sposób wyhodować odmiany berylu (szmaragd czy akwamaryn). Pierwsze szmaragdy otrzymano metodą hydrotermalną między innymi w laboratoriach niemieckiego koncernu IG Farben (tam również produkowano cyklon B do komór gazowych).



Copyright by www.theimage.com

Rys. 2. Schemat autoklawu do hodowli kryształu górskiego

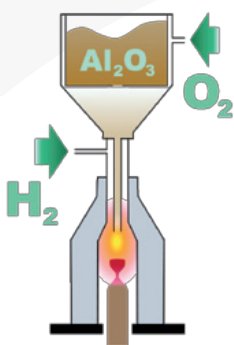


Fot. Roger N. Weller
źródło: <http://skywalker.cochise.edu/weller/mingem/gemsyn/hydroquartz2.htm>

Fot. 8. Kryształy kwarcu hodowanego metodą hydrotermalną



Rubiny i szafiry można również otrzymywać metodą Verneuil, która polega na wprowadzaniu proszku Al_2O_3 (oraz związków chromu lub tytanu jako substancji barwiących) do płomienia palnika tlenowo-wodowego (temp. ok. 2200°C) (rys. 3). Stopiona mieszanina osadza się w postaci gruszki (fot. 9).

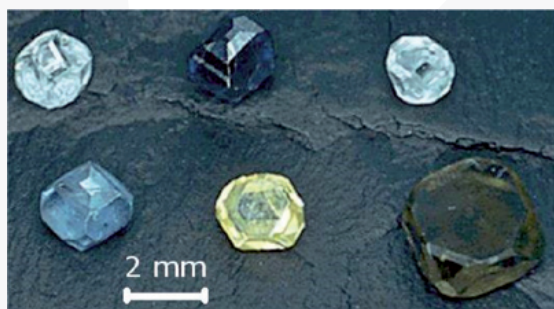


Rys. 3. Schemat procesu Verneuil



Fot. 9. Gruszka rubinowa

Najbardziej ekstremalne warunki panują podczas otrzymywania syntetycznych diamentów (fot. 10) do celów technicznych i jubilerskich. W specjalnej prasie grafit jest poddawany ciśnieniu rzędu 5–11 GPa w temperaturze do 3000°C , czyli ok. 30 razy większej niż temperatura wrzenia wody. Wielkość takiego ciśnienia można wręcz poczuć, wyobrażając sobie np. sytuację, gdy podczas wsiadania do autobusu elegancka dama w szpilkach stanie nam na stopie obcasem o powierzchni kilku milimetrów kwadratowych. Siła tego nacisku będzie równa ciężarowi wieży Eiffela (fot. 11).

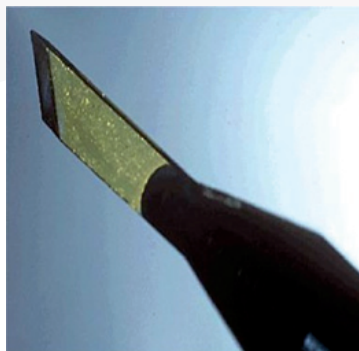


Fot. 10. Syntetyczne diamenty



Fot. 11. Wieża Eiffela w Paryżu

Z racji swojej niezwyklej twardości syntetyczne diamenty mają szerokie zastosowanie jako materiał służący do wyrobu narzędzi tnących (piły), ściernych oraz wiertel. Z diamentów wykonuje się doskonałej jakości skalpele chirurgiczne (fot. 12), do których nie przylega tkanka. Pozwalają one na ograniczenie krwawienia z rany aż do 70%. Ze względu na swoją twardość diamenty są wykorzystywane także w prasach (tzw. komorach diamentowych), w których osiąga się olbrzymie ciśnienia (360 GPa), porównywalne z ciśnieniem we wnętrzu Ziemi. Diamenty charakteryzują się doskonałym przewodnictwem cieplnym, co z kolei znajduje zastosowanie w elektronice (elementy chłodzące dla laserów półprzewodnikowych oraz tranzystorów).



Fot. 12. Skalpel z diamentowym ostrzem

Diamenty, jak śpiewała Marilyn Monroe (fot. 13), są oczywiście najlepszym przyjacielem kobiety, ale niestety nie są wieczne (wbrew tytułowi jednego z filmów z Jamesem Bondem – fot. 14). Właściciele diamentowej biżuterii mogą jednak spać spokojnie. Przemiana diamentu w grafit jest procesem niesłychanie powolnym, tak że nie ma obawy, by jakaś młoda narzeczona obudziła się pewnego dnia, mając na palcu pierścionek z grafitowym oczkiem.



Fot. 13. Marilyn Monroe podczas wykonywania piosenki *Diamenty są najlepszym przyjacielem kobiety*



Fot. 14. Plakat reklamujący film *Diamenty są wieczne*

Na koniec powróćmy jeszcze raz do osoby profesora Czochralskiego. Jest on jednym z najczęściej cytowanych polskich uczonych na świecie (dodatkowo wymieniany w większości akademickich podręczników do chemii nieorganicznej). Trzeba jeszcze dodać, że Jan Czochralski był samoukiem bez matury (podobno nie odebrał świadectwa maturalnego, nie mogąc się pogodzić z niesprawiedliwymi ocenami). Pod koniec życia został odsunięty od działalności naukowej i zajmował się wytwarzaniem artykułów chemii gospodarczej. Zmarł, kiedy na świecie już zaczęto powszechnie stosować jego technikę do hodowli kryształów na skalę przemysłową. Warto więc zapamiętać nazwisko Czochralskiego, oprócz oczywiście Skłodowskiej, Kopernika czy Wróblewskiego i Olszewskiego.



Literatura i materiały pomocnicze

1. Quadbeck-Seeger H.J., Faust R., Knaus G., Siemling U., *World Records in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 1999.
2. Gübelin E., Erni F.X., *Kamienie szlachetne. Symbole piękna i władzy*, Arkady, Warszawa 2001.
3. <http://www.janczochralski.com/>
4. <http://www.theimage.com/newgems/index.html>
5. <http://giantcrystals.strahlen.org/indexneu.htm>
6. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gemstones/sp14-95/synthetic.html>
7. <http://www.platandia.com/include/Diamond-Fact-Sheet.pdf>