

Лекция 9. Производство стёкол с особыми свойствами и выращивание кристаллов

1. Цветные оптические стёкла

Варят из шихты основного Ca-Na, Ca-K-Na стекол, в состав которых дополнительно вводят красители в количестве 0,2 – 10% по массе. В качестве основных молекулярных красителей используют соединения:

- 1) Co (CoO) – окрашивают в синий цвет;
- 2) Cu и Fe (CuO и FeO) – окрашивают в красный цвет;
- 3) Ni (NiO) – окрашивают в фиолетовый цвет;
- 4) Cr (Cr₂O₃ и CrO₃) – окрашивают стёкла в зелёный, жёлтый и оранжевый цвета;
- 5) Fe₂O₃ - поглощают инфракрасные излучения – теплофильтры.

Кроме концентрации красителей на окраску стёкол влияют температурные условия, продолжительность варки, окислительно-восстановительные свойства печи, соотношение в составе основного стекла кислотных и основных окислов. Это связано с тем, что такие красители как Cu, Cr и Fe имеют переменную валентность в соединениях с O₂ и образуют при определённых условиях соли с различной окраской.

2. Оптические ситаллы

Оптические ситаллы имеют основу из стекла Li₂O, Al₂O₃ - SiO₂. Кристаллизация в стекле вызывается введением в его состав катализатора TiO₂ и последующей обработкой в твёрдой фазе. Термообработка происходит в электропечах по режиму, предусматривающему 2 степени выдержки (рис 9.1).

- 1-я выдержка при температуре T₁=1800°C обеспечивает условие для равномерного образования множественных центров кристаллизации по всему объёму.
- 2-я выдержка при температуре T₂=880°C – интенсивный рост кристаллов до заданных размеров.

Оптические ситаллы выпускают в заготовках, имеющих форму дисков или листов с наибольшим размером до полутора метров.

3. Оптическое кварцевое стекло.

Оптическое кварцевое стекло варят из природного горного кварца, предварительно подвергающегося тщательной сортировке, комплексному обогащению и помолу на крупу размером зёрен до 0,1 мм. Допустимое содержание посторонних примесей не должно превышать $3 \cdot 10^{-4} \%$. Одним из основных методов варки кварцевого стекла является вакуум – компрессионный. Для этого кварцевую трубку загружают в тигель вакуумно-компрессионной печи и нагревают под вакуумом до расплавления при температуре T=1800÷1850°C. после этого в печь под давлением подаётся газ: азот, аргон или углекислота. Вакуумные межкусковые пустоты стекла под давлением газа распрессовывают и стекло после охлаждения получается безпузырным. Особо чистое оптическое кварцевое стекло получают в пламени водорода и кислорода с помощью установки, показанной на рис. 9.2.

В процессе варки шихту подают через электрический муфель 4 в камеру 3, где частички шихты подхватываются пламенем горелки 5 и, расплавляясь на лету, попадают на разогретую подложку 1, которая, медленно вращаясь, отводится по мере наплавки муфеля 2.

4. Бескислородные стёкла

Бескислородные стёкла варят из материалов, не имеющих в своём составе кислорода. Основным компонентом является аурипигмент – природный минерал, содержащий до 50% мышьяка. Бескислородные стёкла варят в запаянных кварцевых ампулах, из которых предварительно откачивают воздух до давления 0,1 Па. Ампулы помещают в электрические печи и нагревают до 600°C. В процессе варки для размешивания стекломассы печи с ампулами совершают качательные движения. Сваренная стекломасса обжигается непосредственно в ампулах. Остывшие ампулы разбивают и извлекают стекло. Эти стёкла очень ядовиты из-за содержания в них мышьяка! Поэтому надо работать с ними в специальной одежде или вытяжных шкафах.

5. Методы выращивания кристаллов из раствора или расплава

Образование и рост кристалла – это сложный физико-химический процесс, связанный со скачкообразным переходом из неупорядоченного состояния вещества (расплава, раствора, пара) в кристаллическую фазу. Переход в кристаллическое состояние происходит при строго определённой для каждого вещества температуре кристаллизации. Необходимое условие начала кристаллизации – нарушение равновесия системы. Например путём переохлаждения или перенасыщения. Процесс кристаллизации состоит из двух этапов:

- 1) Образование кристаллического зародыша;
- 2) Рост зародыша в кристалле.

Очень часто центром кристаллизации является не самопроизвольно образовавшийся зародыш, а инородные частицы (пылинки, примеси, стенки сосуда). Это явление широко используется в технологии выращивания кристаллов, когда в раствор или расплав вводится кристаллик-затравка со строго определённой кристаллографической ориентацией. После появления кристалла-зародыша (введение затравки в жидкую фазу) начинается спонтанное отложение на нём вещества, образующего многогранный кристалл. Выращивание кристаллов осуществляется кристаллизацией из раствора, расплава или газовой фазы.

5.1 Выращивание кристаллов из раствора

Получают кристаллы веществ, образующих пересыщенные растворы. В качестве растворителей применяют воду, ацетон, толуол и щелочные растворы. Условия перенасыщения раствора создают за счёт испарения растворителя, понижения температуры или создания температурного градиента; для выращивания обычно используют затравочные кристаллы. В процессе роста кристалла раствор перемешивают. Этот способ прост, не требует сложного оборудования, но для выращивания оптических кристаллов применяется редко. Более совершенным является гидротермальный синтез, который реализуется с помощью установки, показанной на рис. 9.3.

С помощью этой установки выращивают кристаллы кварца. В автоклав **1** засыпают размельчённый природный кварц **4**, потом заполняют щелочным растворителем и помещают внутрь рамку **2** с затравочными кристаллами. После этого автоклав закрывают и устанавливают в электрическую печь, где раствор нагревают до 400°C. Под действием температуры внутри автоклава образуется давление $3 \cdot 10^8$ Па. При этих условиях кварц интенсивно растворяется в щёлочи, образуя насыщенный раствор. Температуру в верхней части автоклава поддерживают на 20°C ниже, чем в нижней, поэтому там образуется зона кристаллизации. Благодаря температурному градиенту и перфорационной решётке **3** создаются конвекционные потоки раствора, обеспечивающие его перемешивание и подачу

свежего перенасыщенного раствора в верхнюю кристаллизационную зону автоклава. Скорость роста кристаллов достигает 1мм в сутки. Выращивают кристаллы массой до 800 гр.

5.2 Выращивание кристаллов из расплава

Метод Чохрольского реализуют с помощью установки, показанной на рис.9.4; применяют для получения кристаллов Ge, Si, GaAs, InAs путём вытягивания их из расплава. Слегка перегретый расплав **4**, помещённый в тигель **5**, опускают монокристалльную затравку **1**, имеющую заданную кристаллографическую ориентацию. Оплавляют поверхность затравочного кристалла для удаления дефектов поверхностного слоя и, регулируя мощность нагревателя **6**, постепенно понижают температуру расплава. Затем затравочный кристалл медленно поднимают вверх, одновременно вращая его с частотой 60 об/мин, что вызывает перемешивание расплава и уменьшение влияния неравномерного распределения температуры в расплаве. Вращающаяся затравка увлекает за собой столбик расплава, который, поднявшись над поверхностью, попадает в зону пониженных температур, где и происходит кристаллизация. Отсутствие контакта кристалла со стенками тигля, возможность наблюдения за процессом роста кристалла, работа под вакуумом или в защищённой среде позволяет получать крупные, совершенные по форме кристаллы, массой до 4 кг.

Метод Киропулоса. Выращивают щелочногеллоидные кристаллы из расплава кремния. Установка показана на рис. 9.5. Отличие от метода Чохрольского: фронт кристаллизации расположен под зеркалом расплава. Исходная кристаллическая соль **2** расплавляется в цилиндрическом тигле **4** и нагревается до температуры, на 100°C превышающей температуру плавления. На поверхность перегретого расплава опускают закреплённый на охлаждаемом стержне **6** затравочный кристалл и медленно понижают температуру. В определённый момент на границе раздела "кристалл – расплав" за счёт отвода тепла через стержень создаётся переохлаждение, и на затравке начинает расти монокристалл **1** в радиальном направлении от затравки к стенкам тигля, не распространяясь в глубину. Когда диаметр кристалла достигает размеров, близких к размерам внутреннего диаметра тигля, стержень с растущим кристаллом начинают медленно поднимать, следя за тем, чтобы фронт кристаллизации находился под поверхностью расплава. При выращивании крупных кристаллов необходимость подъёма выращиваемого кристалла отпадает, т. к. уровень расплава понижается за счёт сокращения его объёма при кристаллизации (до 17%). Для предотвращения испарений и образования окислов над поверхностью расплава, внутри герметичного кварцевого сосуда **5** поддерживают атмосферное давление инертного газа. Заготовка или расплав вращается с частотой 2 об/мин, а в течение суток выращивают кристалл массой до 2 кг.

По *методу Вернейля* выращивают пламенной плавкой кристаллы с температурой плавления 1500 ÷ 2500°C (корунды, титанаты бария, стронций), применяя установку показанную на рис. 9.6. Для выращивания кристаллов в химически чистую окись алюминия Al_2O_3 с добавкой Cr_2O_3 загружают в бункер **2**, предварительно измельчив до частиц размером 1 – 20 мкм. Под действием встряхивающего устройства порошок через сетчатое дно бункера попадает в струю пламени $H_2 - O_2$ горелки **3**. Снизу через муфель **6** вводится ориентированный затравочный кристалл **5**. Благодаря малым размерам, частицы шихты расплавляются на лету и, попадая на затравочный кристалл, образуют расплавленный слой **4**. Затравка, медленно вращаясь, опускается и, по мере охлаждения расплава происходит кристаллизация и рост кристаллов. Полученные кристаллы отжигают во избежание образования трещин и снятия внутреннего напряжения.

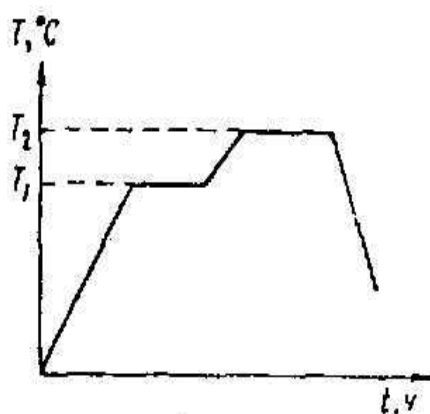


Рис.9.1 График термообработки ситаллов
наплавки кварцевого стекла

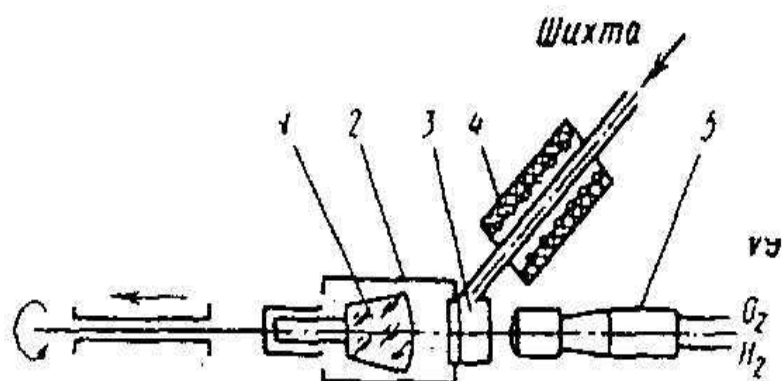


Рис.9.2 Установка

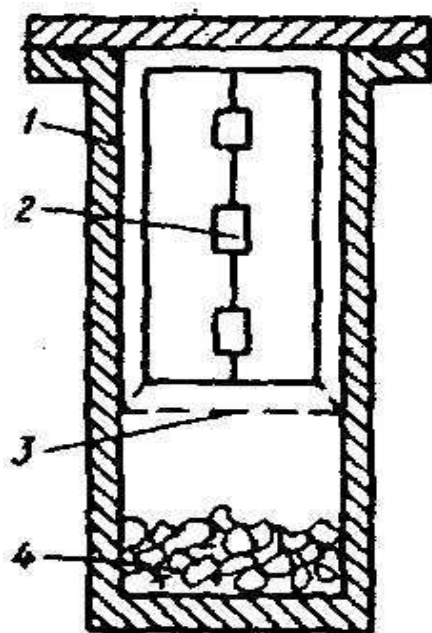


Рис.9.3 Установка гидротермальной
кристаллизации кварца

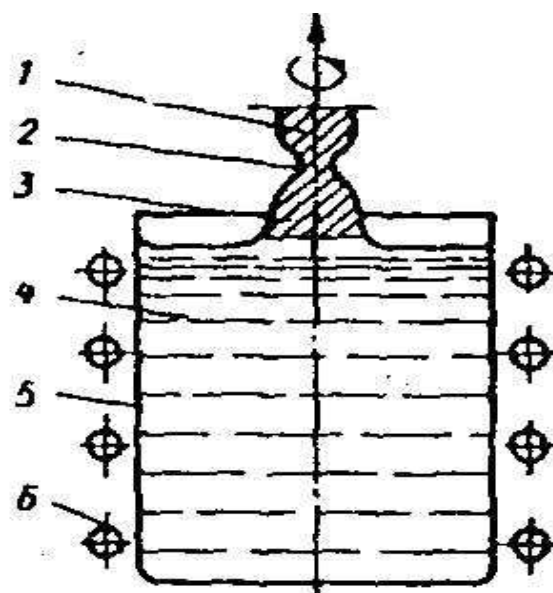


Рис.9.4 Выращивание кристаллов из расплава
по методу Чохральского

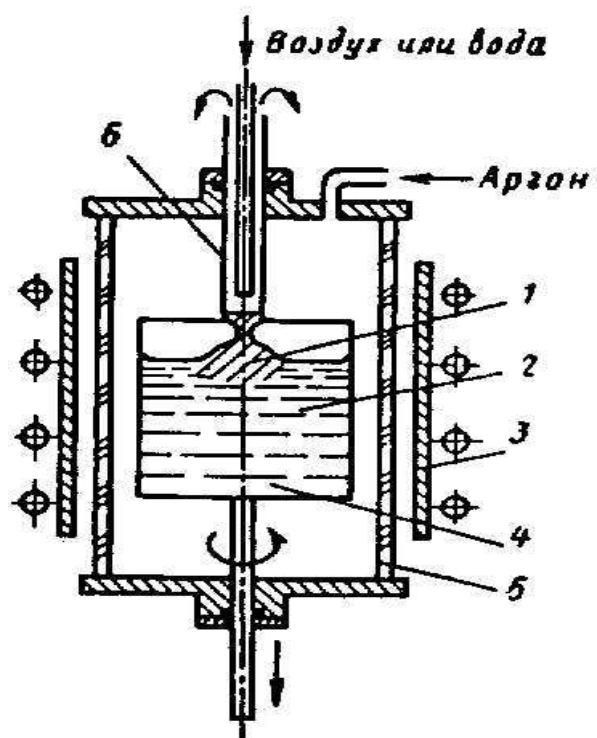


Рис.9.5 Установка для выращивания кристаллов щелочно-галогидных солей

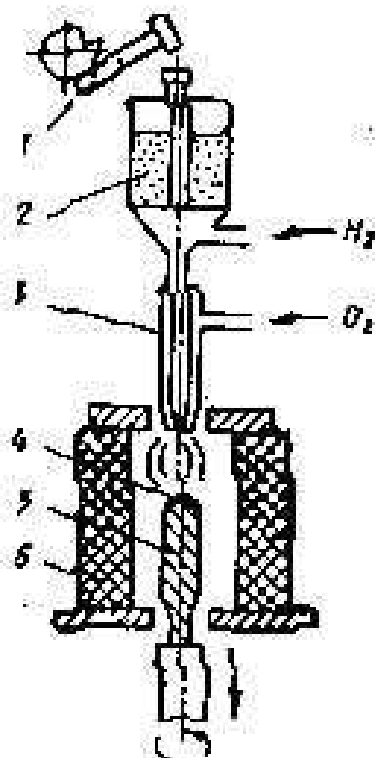


Рис.9.6 Выращивание кристаллов методом Вернейля