

## **Лекція 9. Виробництво скла з особливими властивостями і вирощування кристалів**

### **1. Кольорове оптичне скло**

Варять із шихти основного Ca-Na, Ca-K-Na стекол, до складу яких додатково вводять барвники в кількості 0,2 – 10% по масі. У якості основних молекулярних барвників використовують з'єднання:

- 1)Co (CoO) – фарбують у синій колір;
- 2)Cu і Fe (Cu і Fe) – фарбують у червоний колір;
- 3)Ni (Ni) – офарблюють у фіолетовий колір;
- 4)Cr (  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_3$  ) – офарблюють скло в зелений, жовтий і жовтогарячий кольори;
- 5) $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - поглинають інфрачервоне випромінювання – теплофільтри.

Крім концентрації барвників на колір скла впливають температурні умови, тривалість варіння, окисно-відновні властивості печі, співвідношення в складі основного скла кислотних і основних оксидів. Це зв'язано з тим, що такі барвники як Cu, Cr и Fe мають перемінну валентність у з'єднаннях з  $\text{O}_2$  і утворюють за певних умов солі з різним кольором.

### **2. Оптичні ситали**

Оптичні ситали мають основу зі скла  $\text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Кристалізація в склі викликається введенням у його сполуку каталізатора  $\text{TiO}_2$  і наступною обробкою у твердій фазі. Термообробка відбувається в електропечах по режиму, що передбачає 2 ступеня витримки (рис 9.1).

- 1-а витримка при температурі  $T_1=1800^\circ\text{C}$  забезпечує умову для рівномірного утворення множинних центрів кристалізації по всьому об'ємі.
- 2-а витримка при температурі  $T_2 = 880^\circ\text{C}$  – інтенсивне зростання кристалів до заданих розмірів.

Оптичні ситали випускають у заготовка, що мають форму дисків або аркушів з найбільшим розміром до півтора метрів.

### **3. Оптичне кварцове скло**

Оптичне кварцове скло варять із природного гірського кварцу, що попередньо піддається ретельному сортуванню, комплексному збагаченню і помелу на крупу розміром зерен до 0,1 мм. Припустимий зміст сторонніх домішок не повинний перевищувати  $3 \cdot 10^{-4} \%$ . Одним з основних методів варіння кварцового скла є вакуум – компресійний. Для цього кварцову трубку завантажують у тигель вакуумно-компресійної печі і нагрівають під вакуумом до розплавлювання при температурі  $T=1800^{\circ}-1850^{\circ}\text{C}$ . після цього в піч під тиском подається газ: азот, аргон або вуглекислота. Вакуумні міжшматкові порожнечі скла під тиском газу розпресовують і скло після охолодження виходить безпузирним. Особливо чисте оптичне кварцове скло одержують у полум'ї водню і кисню за допомогою установки, показаної на мал. 9.2.

У процесі варіння шихту подають через електричний муфель **4** у камеру **3**, де часточки шихти підхоплюються полум'ям пальника **5** і, розплавляючи на лету, попадають на розігріту підкладку **1**, яка повільно обертаючи, відводиться в міру наплавлення муфеля **2**.

### **4. Безкисневе скло**

Безкисневе скло варять з матеріалів, що не мають у своєму складі кисню. Основним компонентом є аурипігмент – природний мінерал, що містить до 50% миш'яку. Безкисневе скло варять у запаяних кварцових ампулах, з яких попередньо відкачують повітря до тиску 0,1 Па. Ампули поміщають в електричні печі і нагрівають до  $600^{\circ}\text{C}$ . У процесі варіння для розмішування скломаси печі з ампулами роблять коливальні рухи. Зварена скломаса обпікається безпосередньо в ампулах. Остиглі ампули розбивають і витягають скло. Це скло дуже отруйне через вміст у них миш'яку! Тому треба працювати з ними в спеціальному одязі або витяжних шафах.

### **5. Методи вирощування кристалів з розчину або розплаву**

Утворення і ріст кристала – це складний фізико-хімічний процес, зв'язаний зі стрибкоподібним переходом з неупорядкованого стану речовини (розплаву, розчину, пари) у кристалічну фазу. Перехід у кристалічний стан відбувається при строго визначеній для кожної речовини температурі кристалізації. Необхідна умова початку кристалізації –

порушення рівноваги системи. Наприклад, шляхом переохолодження або перенасичення. Процес кристалізації складається з двох етапів:

- 1) Утворення кристалічного зародка;
- 2) Ріст зародка в кристалі.

Дуже часто центром кристалізації є не щойно мимовільно утворений зародок, а сторонні частки (порошини, домішки, стінки посудини). Це явище широко використовується в технології вирощування кристалів, коли в розчин або розплав вводиться кристалик-запал зі строго визначеною кристалографічною орієнтацією. Після появи кристала-зародка (введення запалу в рідку фазу) починається спонтанне відкладення на ньому речовини, що утворить багатогранний кристал. Вирощування кристалів здійснюється кристалізацією з розчину, розплаву або газової фази.

### *5.1 Вирощування кристалів з розчину*

Одержують кристали речовин, що утворюють пересичені розчини. Розчинниками служать вода, ацетон, толуол і лужні розчини. Умови перенасичення розчину створюють за рахунок випару розчинника, зниження температури або створення температурного градієнта; для вирощування, звичайно використовують затравочні кристали. У процесі росту кристала розчин перемішують. Цей спосіб простий, не вимагає складного устаткування, але для вирощування оптичних кристалів застосовується рідко. Більш досконалим є гідротермальний синтез, що реалізується за допомогою установки, показаної на мал. 9.3.

За допомогою цієї установки вирощують кристали кварцу. В автоклав **1** засипають роздрібнений природний кварц **4**, потім заповнюють лужним розчинником і поміщають усередину рамку **2** із затравочними кристалами. Після цього автоклав закривають і встановлюють в електричну піч, де розчин нагрівають до 400°C. Під дією температури усередині автоклава утвориться тиск  $3 \cdot 10^8$  Па. При цих умовах кварц інтенсивно розчиняється в лузі і утворює насичений розчин. Температуру у верхній частині автоклава підтримують на 20°C нижче, ніж у нижній, тому там утворюється зона кристалізації. Завдяки температурному градієнту і перфораційним ґратам **3** створюються конвекційні потоки розчину, що забезпечують його перемішування і подачу свіжого перенасиченого розчину у верхню кристалізаційну зону автоклава. Швидкість росту кристалів досягає 1 мм у добу. Вирощують кристали масою до 800 гр.

## 5.2 Вирощування кристалів з розплаву

*Метод Чохрольського* реалізують за допомогою установки, показаної на мал. 9.4; застосовують для одержання кристалів Ge, Si, GaAs, InAs шляхом витягування їх з розплаву. В трохи перегрітий розплав **4**, поміщений у тигель **5**, опускають монокристалний запал **1**, що має задану кристалографічну орієнтацію. Оплавляють поверхню затравочного кристала для видалення дефектів поверхневого шару і, регулюючи потужність нагрівача **6**, поступово знижують температуру розплаву. Потім затравочний кристал повільно піднімають нагору, одночасно обертаючи його з частотою 60 об/хв, що викликає перемішування розплаву і зменшення впливу нерівномірного розподілу температури в розплаві. Обертаючись запал захоплює за собою стовпчик розплаву, що, піднявшись над поверхнею, потрапляє в зону знижених температур, де і відбувається кристалізація. Відсутність контакту кристала зі стінками тигля, можливість спостереження за процесом росту кристала, робота під вакуумом або в захищеному середовищі дозволяє одержувати великі, досконалі за формою кристали, масою до 4 кг.

*Метод Кіропулоса.* Вирощують лужноголоїдні кристали з розплаву кремнію. Установка показана на мал. 9.5. Відмінність від методу Чохрольського: фронт кристалізації розташований під дзеркалом розплаву. Вихідна кристалічна сіль **2** розплавляється в циліндричному тиглі **4** і нагрівається до температури, на  $100^{\circ}\text{C}$  більше температури плавлення. На поверхню перегрітого розплаву опускають закріплений на охолоджуваному стрижні **6** затравочний кристал і повільно знижують температуру. У визначений момент на границі розділу "кристал – розплав" за рахунок відводу тепла через стрижень створюється переохолодження, і на запалі починає рости монокристал **1** у радіальному напрямку від запалу до стінок тигля, не поширюючись в глибину. Коли діаметр кристала досягає розмірів, близьких до розмірів внутрішнього діаметра тигля, стрижень зі зростаючим кристалом починають повільно піднімати, стежачи за тим, щоб фронт кристалізації знаходився під поверхнею розплаву. При вирощуванні великих кристалів необхідність підйому вирощуваного кристала відпадає, тому що рівень розплаву знижується за рахунок скорочення його об'єму при кристалізації (до 17%). Для запобігання випарів і утворення окислів над поверхнею розплаву, усередині герметичної кварцової посудини **5** підтримують атмосферний тиск інертного газу. Заготовка або розплав обертається з частотою 2 об/хв, а протягом доби вирощують кристал масою до 2 кг.

По методу Вернейля вирощують полум'яною плавкою кристали з температурою плавлення  $1500 \div 2500^\circ\text{C}$  (корунди, титанати барію, стронцій), застосовуючи установку показану на мал. 9.6. Для вирощування кристалів у хімічно чистий окис алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з добавкою  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  завантажують у бункер **2**, попередньо подрібнивши до часток розміром 1 – 20 мкм. Під дією струшуючого пристрою порошок через сітчасте дно бункера попадає в струмінь полум'я  $\text{H}_2$  -  $\text{O}_2$  пальники **3**. Знизу через муфель **6** вводиться орієнтований затравочний кристал **5**. Завдяки малим розмірам, частки шихти розплавляються на лету і, потрапляючи на затравочний кристал, утворюють розплавлений шар **4**. Запал, повільно обертаючись, опускається і, у міру охолодження розплаву відбувається кристалізація і ріст кристалів. Отримані кристали відпалюють, щоб уникнути утворення тріщин і зняття внутрішнього напруження.

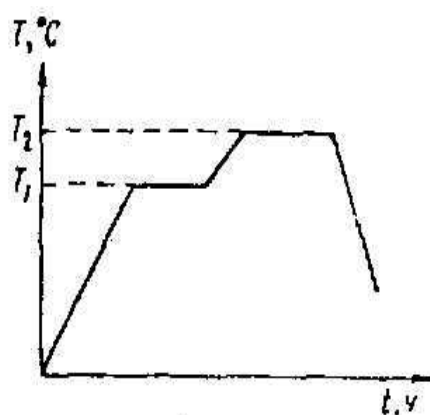


Рис. 9.1 Графік термообробки ситалів

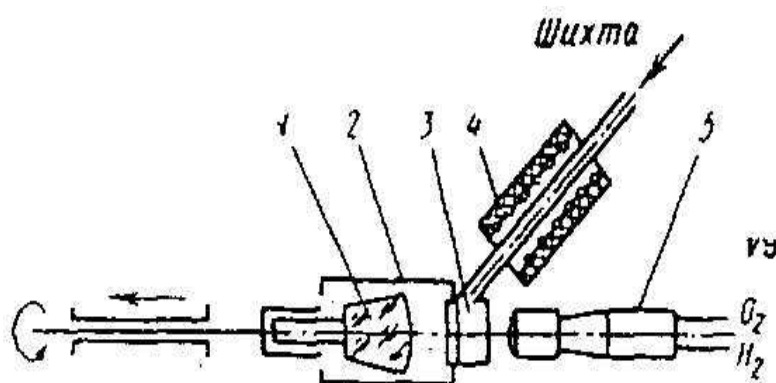


Рис. 9.2 Установка наплавлення кварцового скла

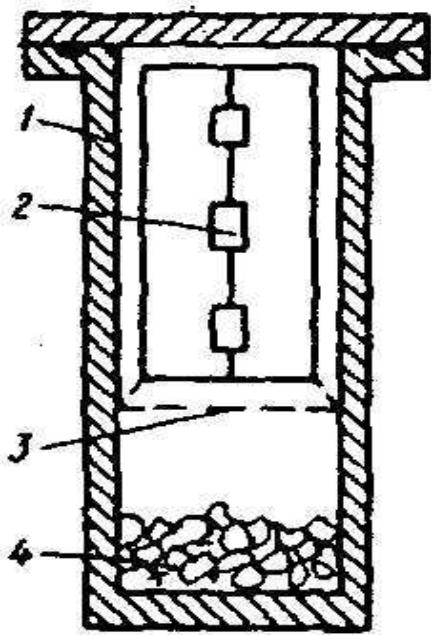


Рис. 9.3 Установа гідротермальної кристалізації кварцу

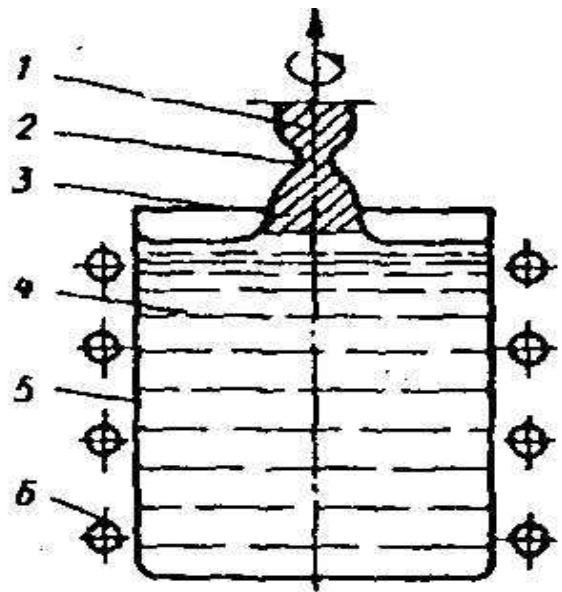


Рис. 9.4 Вирощування кристалів з розплаву по методу Чохрольського

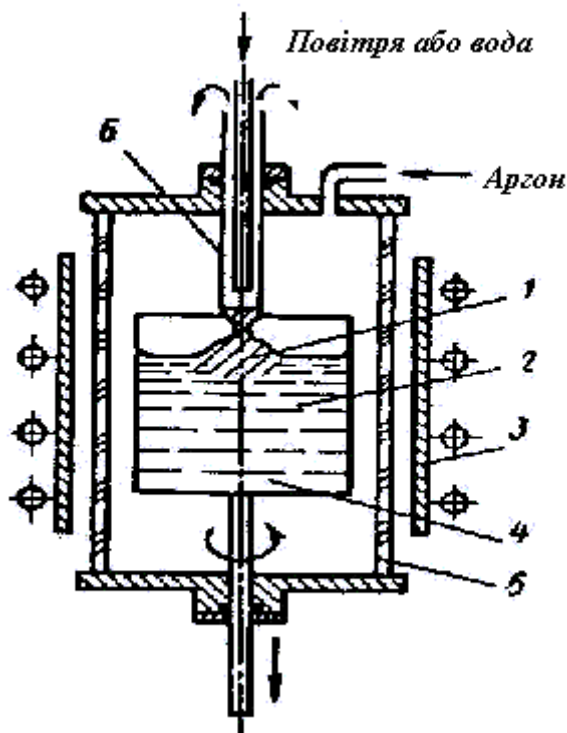


Рис. 9.5 Установа для вирощування кристалів лужно-голоїдних солей

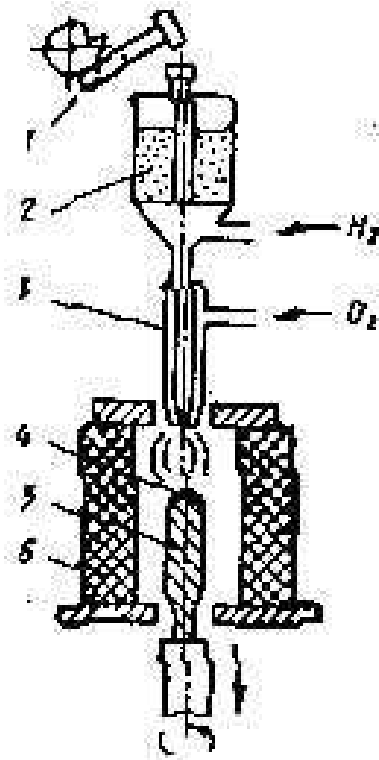


Рис. 9.6 Вирощування кристалів методом Вернейля