

С.В.Немилов

**ОПТИЧЕСКОЕ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:
ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА**

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2011

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

Немилов С.В.

**ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:
ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА**

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2011

С.В.Немилов. «Оптическое материаловедение: Оптические стекла». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011 г. - 175 стр.

Даны сведения об оптических стеклах и стеклах, применяемых в современных оптико-информационных системах, достаточные для формирования у будущих специалистов знаний и навыков решения научно-исследовательских и инженерных задач на современном уровне. Все классы стекол подразделены на группы в соответствии с их использованием в оптике, оптоэлектронике и в др. областях точного приборостроения. Для каждой группы рассмотрены основные физические свойства, эксплуатационные характеристики и принципы производства. Показано, что все свойства стеклообразных материалов предопределены их химической основой, структурой и природой химического взаимодействия между атомами. Сделаны обобщения, необходимые для понимания сущности самых современных технологических процессов (например, получения элементов градиентной оптики), и самых современных материалов, включая и стекла неоптического назначения (например, металлические стекла, используемые в точных механических устройствах и для записи информации).

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по бакалаврскому направлению «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплин «Оптическое материаловедение» направлению подготовки 200700, а также по направлению 200400 «Оптотехника» при изучении дисциплины «Материалы лазерной оптоэлектроники».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения, оптоэлектроники, фотоники и оптоинформатики в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200700 - «Фотоника и оптоинформатика» и 200400 – «Оптотехника».



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

На обложке: «Продавец очков в средневековом городе», гравюра. Автор неизвестен.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2011.

© С.В.Немилов. 2011.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	1
ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ	6
1. КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО	8
1.1 Диаграмма состояния, фазы кремнезема, фазовые переходы.....	8
1.2 Строение элементарных ячеек кварца и кристобалита	9
1.3 Структурные единицы и характер химических связей в кремнеземе.....	10
1.4 Технология получения кварцевого стекла (КИ и КУ).....	12
1.4.1 Электротермический способ (КИ).....	12
1.4.2 Газопламенный способ (КИ).....	13
1.4.3 Синтез из газовой фазы, КУ (паросинтетический)	14
1.5 Структура кварцевого стекла. Распределение валентных углов. Природа избыточной энергии кварцевого стекла.....	15
1.6 Упругие постоянные связей. Модель двухъямного потенциала как основа объяснения аномалий свойств кварцевого стекла. «Полиморфизм» кварцевого стекла	16
1.7 Свойства кварцевого стекла	17
1.7.1 Вязкость и влияние на нее примесей.....	17
1.7.2 Кристаллизационная способность.....	19
1.7.3 Термическое расширение. Модель двухъямного потенциала как основа объяснения аномалий свойств. Термостойкость.....	19
1.7.4 Упругие свойства	20
1.7.5 Прочность, трещины Гриффитца	21
1.7.6 Теплоемкость.....	22
1.7.7 Теплопроводность	23
1.7.8 Электропроводность	24
1.7.9 Особенности релаксации свойств в области температур отжига.....	25
1.7.10 Химическая устойчивость (к щелочам, кислотам, травление HF).....	25
1.7.11 Оптические свойства (пропускание и показатель преломления).....	25
1.7.12 Дефекты структуры и их спектроскопические проявления.....	27
1.8 Области применения кварцевого стекла.....	29
2. СИЛИКАТНЫЕ КРОНЫ.....	30
2.1 Двухкомпонентные щелочносиликатные системы как основа силикатных кронов	30
2.1.1 Области стеклообразования	30
2.1.2 Система $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (диаграммы состояния).....	31
2.1.3 Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (диаграммы состояния).....	31
2.1.4 Система $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (диаграмма состояния)	32
2.1.5 Структурные единицы, их взаимоотношения, структурные мотивы каркаса	33
2.1.6 Сопоставление областей фазового разделения «жидкость – жидкость».....	35
2.1.7 Методы изучения строения стекла.....	36
2.1.8 Кристаллизационная способность и ее связь с диаграммой состояния.....	38
2.1.9 Зависимость вязкости, длины стекла и T_g от состава и строения	39
2.1.10 Зависимость T_g от радиуса катиона.....	41
2.1.11 Зависимость T_g от проявления расслаивания	42
2.1.12 Электрические свойства щелочносиликатных стекол.....	43
2.1.13 Плотность и механические свойства.....	48
2.1.14 Особенности релаксационных процессов.....	49

2.1.15	Химическая устойчивость	50
2.1.16	Оптические свойства.....	51
2.2	Двойные системы со щелочноземельными оксидами	52
2.2.1	Области стеклообразования и области расслаивания	52
2.2.2	Типичные соединения и структурные единицы.....	53
2.2.3	Вязкость, зависимость T_g от радиуса катиона.....	53
2.2.4	Электрические свойства (общая характеристика)	53
2.2.5	Показатель преломления стекол	54
2.3	Системы $R_2O - RO - SiO_2$	54
2.3.1	Общая характеристика областей стеклообразования	54
2.3.2	Специфика изменений состава для стекол различного назначения; применение таких стекол в различных областях	55
2.3.3	Основные принципы технологических процессов производств	55
3.	СИЛИКАТНЫЕ ФЛИНТЫ	58
3.1	Общие сведения о флинтах	58
3.2	Система $PbO - SiO_2$	58
3.2.1	Область стеклообразования	58
3.2.2	Диаграмма состояния.....	58
3.3	Свойства и структура стекол системы $PbO - SiO_2$	59
3.3.1	Плотность.....	59
3.3.2	Показатель преломления	60
3.3.3	Вязкость и длина стекол	60
3.3.4	Электрические свойства	61
3.3.5	Химическая устойчивость	62
3.3.6	Механические свойства	62
3.3.7	Структурная роль оксида свинца в этих стеклах	62
3.4	Стекла группы силикатных флинттов – общие характеристики составов и оптических свойств. Особенности окраски стекол с высоким показателем преломления.....	63
3.5	Принципы производства.....	64
4.	БОРОСИЛИКАТНЫЕ И ЛАНТАНОВЫЕ КРОНЫ И ФЛИНТЫ.....	65
4.1	Боратные стекла	65
4.1.1	Борный ангидрид.....	65
4.1.2	Диаграммы состояния щелочноборатных систем на примере системы $Na_2O -$ B_2O_3	66
4.1.3	Структурные единицы и характер химических связей в борном ангидриде и в щелочноборатных стеклах	67
4.1.4	Зависимость доли атомов бора в четверной координации (N_4) от состава стекол.....	69
4.1.5	Свойства боратных стекол и их расплавов, проявление изменения координации бора на свойствах.....	71
4.1.6	Применение боратных стекол.....	74
4.1.7	Диаграммы состояния систем с оксидами двухвалентных металлов, области стеклообразования в двойных системах	74
4.1.8	Фазовое разделение «жидкость – жидкость» в двойных боратных системах и способы управления этим явлением.....	75
4.2.	Боросиликатные стекла	76
4.2.1	Метастабильное фазовое разделение в системе $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$	76
4.2.3	Технология «викор», стекла типа Пайрекс и др.....	78
4.2.4	Практические составы боросиликатных кронов и особенности их свойств ..	78

4.2.5	Основы технологии производства.....	80
4.3	Алюмоборатные, алюмосиликатные и борнолантановые стекла.....	80
4.3.1	Области стеклообразования в системах $RO - B_2O_3 - Al_2O_3$	80
4.3.2	Общая характеристика свойств стекол	81
4.3.3	Области стеклообразования в системах $RO - B_2O_3 - Ln_2O_3$ и общая характеристика оптических и других свойств	81
4.3.4	Практические составы бороалюминатных и лантансодержащих стекол (ОФ, СТК, ТБФ), особенности физико-химических свойств и основы производства	83
4.3.5	Структурная роль алюминия в силикатных и алюмосиликатных стеклах.....	84
4.3.6	Принципиальные составы алюмо(галиево)силикатных стекол, прозрачных в ближней ИК области спектра.....	86
5.	ФОСФАТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТНЫЕ СТЕКЛА	87
5.1	Оксиды фосфора, их структура и свойства	87
5.2	Состояние фосфорного ангидрида в стёклах. Способы введения P_2O_5 в состав стекла, особенности варки фосфатных стекол	88
5.3	Двухкомпонентные фосфатные системы. Диаграммы состояния, основные химические соединения, структурные единицы, стеклообразование, особенности изменения свойств в зависимости от состава.....	89
5.4	Система $BaO - P_2O_5 - Al_2O_3$. Составы оптических и цветных фосфатных стекол и основные особенности их технологии, общая характеристика эксплуатационных свойств. Другие особенности применения фосфатных стекол.....	91
6.	СПЕЦИАЛЬНЫЕ КЛАССЫ ОПТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ	94
6.1	Германатные стекла	94
6.1.1	Двуокись германия. Свойства и структура кристаллических модификаций и стекла.....	94
6.1.2	Двухкомпонентные германатные системы; изменение координационного числа атомов германия	95
6.1.3	Специальные стекла с двуокисью германия, специфика их свойств и технологии	98
6.1.4	Двуокись германия в градиентной оптике.....	99
6.2	Теллуридные, ванадатные и другие стекла.....	99
6.2.1	Теллуридные стекла: специфика структуры, свойств и технологии.....	99
6.2.2	Ванадатные стекла	101
6.2.3	Титанатные и ниобатные стекла и стеклокристаллические материалы. Структурная роль диоксида титана в силикатных стеклах.....	101
6.2.4	Стекла на основе As_2O_3 , Sb_2O_3 и других высокопреломляющих оксидов	104
7.	СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	104
7.1	Общая характеристика классов органических низко- и высокомолекулярных стекол.....	104
7.2	Общая характеристика свойств стекол этих классов и связь свойств с молекулярной структурой. Зависимость свойств от степени полимеризации (мол. веса). Особенности реологии полимеров.....	105
7.2.1	Низкомолекулярные вещества	105
7.2.2	Полимерные стекла	107
7.3	Полимерные стекла в оптических применениях.....	108
7.3.1	Основные типы процессов получения полимеров и главные технологические этапы получения полимерных стекол оптического качества	108
7.3.2	Общая характеристика физико-химических свойств полимерных стекол семейств полиметилакрилата, поликарбоната и полистирола. Сравнение с оксидными стеклами.....	110

7.3.3 Способы модификации свойств (механических, оптических, спектральных)	110
7.3.4 Диаграмма Аббе для полимерных стекол, крон-флинтвые пары	111
7.3.5 Полимерные стекла в линзовой оптике, волоконной оптике и в самофокусирующихся оптических элементах	112
7.3.6 Полимеры в офтальмологической практике	113
8. ФТОРОСОДЕРЖАЩИЕ ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА	114
8.1 Стеклообразный фтористый бериллий, фторобериллатные стекла, особенности их технологии и свойств. Анионная проводимость стекол	114
8.2 Стекла на основе фторидов металлов и других галогенидов, области применения	115
8.3 Оксифторидные оптические стекла: особенности их свойств и технологии	116
9. СТЕКЛА ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОПТИКИ (ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ)	117
9.1 Элементы VI группы в стеклообразном состоянии (структура, свойства, характер химических связей)	117
9.1.1 Сера	117
9.1.2 Селен	118
9.1.3 Теллур	119
9.2 Двойные системы	120
9.2.1 Система S – Se	120
9.2.2 Система S – As	120
9.2.3 Система Se – As	122
9.2.4 Система Se – Ge	123
9.3 Основные структурные особенности соединений As_2X_3 и их соотношение с пропусканием	125
9.3.1 Изменение ближнего порядка в халькогенидах As_2X_3	126
9.3.2 Изменение границы пропускания в соединениях As_2X_3	127
9.4 Тройные системы. Области стеклообразования и общая характеристика свойств. Использование при разработке составов стекол	127
9.5 Системы с галогенами. Использование при разработке составов	129
9.6 Общая характеристика физико-химических свойств (T_g , механические свойства, химическая устойчивость)	130
9.7 Место халькогенидных стекол в группе стекол, прозрачных в ИК области	134
9.8 Спектры пропускания и идентификация полос поглощения. Способы очистки материалов	134
9.9 Оптические постоянные халькогенидных стекол (диаграмма Аббе), типичные марки оптических стекол	137
9.10 Основы технологии промышленного изготовления халькогенидных стекол	141
9.11 Особые применения (волоконная оптика и ИК-светофильтры)	142
9.12 Фотоструктурные превращения и их проявление на свойствах	142
9.13 Халькогенидные стекла в электронике (краткие сведения)	145
10. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЕКЛА	146
10.1 Определение класса	146
10.2 Способы получения	146
10.3 Области стеклообразования (примеры систем, образующих металлические стекла)	148
10.4 Принципы организации структуры	148
10.5 Общая характеристика свойств, области применения в современной технике	150
11. ПРИРОДА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СТЕКЛАХ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОНИКИ	151

11.1 Структура стекла и основы механизма	151
11.2 Законы диффузии и соотношение Нернста – Эйнштейна.....	152
11.2.1 I закон Фика	152
11.2.2 II закон Фика.....	153
11.2.3 Соотношение Нернста – Эйнштейна.....	154
11.3 Основное статистическое уравнение проводимости	154
11.3.1 Общая зависимость проводимости от концентрации носителей тока.....	154
11.3.2 Энергия активации	156
11.3.3 Общие корреляции, ряд подвижностей.....	157
11.4 Основные закономерности электропроводности	158
11.4.1 Влияние оксидов R ₂ O и R'O	158
11.4.2 Влияние оксидов Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ и Fe ₂ O ₃	160
11.4.3 Проявление фазового разделения	161
11.4.4 Полищелочной эффект	163
11.5 Ионообменные процессы	164
11.5.1. Принцип формирования профиля показателя преломления в элементах градиентной оптики	164
11.5.2 Особенности ионообменных процессов между стеклами и расплавами солей	166
11.5.3. Ионообменные процессы между стёклами и водными растворам электролитов.....	169
12. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ.....	170
12.1 Практическая значимость свойства и его физико-химическое существо	170
12.2 Методы испытаний и классификация стекол по группам.....	171
12.2.1 Пятнаемость кислотами и водой.....	171
12.2.2 Устойчивость к влажной атмосфере	172
12.3 Влияние компонентов стекла на химическую устойчивость.....	173
12.4 Защита стекла от разрушения	173
Список рекомендуемой литературы.....	174
Список использованной литературы.....	175

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Все оптические явления рождаются в определенной среде, свет распространяется и регистрируется также всегда в конкретной среде. Оптическое материаловедение – раздел науки о материалах, в которых происходят эти процессы.

Предлагаемое учебное пособие представляет краткое (конспективное) содержание курса «Оптическое материаловедение: Оптические стекла», читаемого автором студентам Санкт-Петербургского Государственного университета информационных технологий, механики и оптики в 1992 - 2011 годах.

Курс рассчитан на подготовку студентов как будущих специалистов нехимического профиля в области оптических материалов. Такой специалист должен прежде всего хорошо ориентироваться в особенностях эксплуатационных свойств. Поскольку свойства всегда определены структурой конкретного материала на атомно-молекулярном уровне, а эта структура всегда связана с понятиями химического плана, я считал необходимым давать минимум химических представлений, необходимых для каждого раздела. Для их понимания необходимы лишь сведения из курса общей химии и молекулярной физики, которые студенты получают в течение предыдущего обучения. Я стремился дать представления о природе вещей (о структуре, о принципах функционирования «классических» групп материалов и пр.) на современном уровне и по возможности ввести слушателей в курс самых современных материаловедческих проблем, не вдаваясь в их детали.

Я исходил из возможности работы специалиста-выпускника Университета в научно-исследовательских лабораториях, где перед ним стоят научно-исследовательские задачи (разработка новых материалов и их технологий), - как в России, так и в иностранных фирмах подобного профиля. Вместе с тем предлагаемый курс равным образом рассчитан и на подготовку специалистов для решения инженерных задач, где главными являются не научные, а практические вопросы.

В зависимости от задач каждого потока студентов предлагаемый курс может быть сужен или расширен.

Современные разделы материаловедения, в которых используется стекло, преследуют весьма разнообразные цели. Эти цели могут заключаться как в создании новых материалов для оптических приборов (традиционный комплекс задач), так и в решении других, пока нетрадиционных задач в области фотоники (некоторые проблемы волоконно-оптических коммуникаций, проблемы микрооптики и др.). Для решения такого рода задач предназначена и весьма богатая *номенклатура материалов* для оптоэлектроники, где пока невозможно конкретно сформулировать какую-либо общность. В то же время все эти задачи

предполагают использование очень широкого *многообразия* уже известных стеклообразующих систем (химических типов стекол). Таким многообразием пока может похвастаться только материаловедение, предназначенное для нужд оптического приборостроения.

По этой причине в основу курса положено именно оптическое материаловедение. Несомненно, требования к конкретным свойствам и к методам испытания материалов (например, система показателей химической устойчивости и методов их определения) могут видоизменяться применительно к новому материалу. В этом курсе я стремился прежде всего показать физико-химическое *существо* этих важных для эксплуатации и производства свойств. Любой специалист должен прежде всего знать, почему это свойство важно и с чем оно связано по природе материала, остальное всегда может быть доработано, или создано заново.

В качестве основных источников при составлении курса использовались прежде всего многочисленные журнальные публикации в отечественной и зарубежной литературе начиная с 30-х годов прошлого века до настоящего времени. Автору пришлось быть свидетелем и участником формирования современного «стекольного» оптического материаловедения на протяжении около 50 лет; его работа в течение нескольких десятилетий в Государственном оптическом институте им. С.И.Вавилова позволила понять обязательность академических знаний в этой области и выработать критерии практического использования таких знаний. Автор не мог обойти также такие общераспространенные руководства как книга Г.Роусона «Неорганические стеклообразующие системы» (Москва, «Мир», 1970), которые, несмотря на давность их издания, содержат тщательно обдуманную систему уже исторически оправдавших себя классических представлений.

Каждый раздел предлагаемого автором руководства следует рассматривать только как первый шаг ознакомления. По каждому затронутому вопросу существует богатая научная литература, и предлагаемый курс - это лишь краткое и весьма неполное «оглавление» современного «стекольного» оптического материаловедения.

Для понимания природы стеклообразного состояния и используемых в предлагаемом курсе научных терминов автор считает необходимым ознакомление с другим его курсом - «Физическая химия стекла», - который должен читаться студентам до того, как они будут слушать курс оптического материаловедения.

Профессор С.В.Немилов

С.-Петербург,
январь 2011 г.

1. КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

SiO_2 - высший оксид кремния. Молекулярная масса $M = 60.09$
 $A \text{ Si} = 28.09$
 $2A \text{ O} = 32.00$

В природе кремнезем встречается в виде устойчивого α -кварца (песок, монокристаллы горного хрусталя) и в виде опала $\text{SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ гидротермального происхождения (содержит 90-95% мелкокристаллического SiO_2). Стекла природного происхождения (тектиты) образовались при ударе молнии в песок. Кварцевое стекло – одно из немногих простых веществ, которое имеет исключительно большое значение в самых разнообразных областях оптики и техники.

1.1 Диаграмма состояния, фазы кремнезема, фазовые переходы

Фазовая диаграмма характеризуется несколькими фазовыми переходами и наличием метастабильных состояний. Представление о них даёт рис. 1.

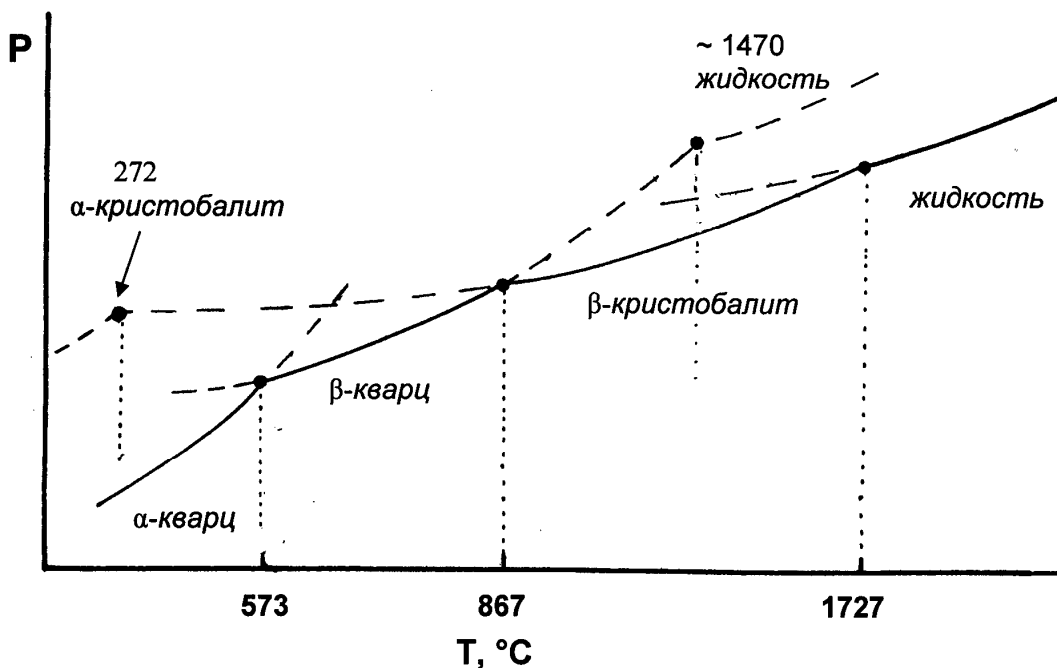


Рис.1. Схема, иллюстрирующая фазовые соотношения кремнезёма.

$T_{\text{пл. } \beta\text{-кristобалита}} = 2000 \text{ K} (1727 \text{ } ^\circ\text{C})$. $T_{\text{пл. } \beta\text{-кварца}} \sim 1470 \text{ } ^\circ\text{C}$ (метастабильное плавление). Ниже сопоставлены плотности и показатели преломления, усредненные по кристаллографическим направлениям, обычного (низкотемпературного) кварца и кристобалита при $20 \text{ } ^\circ\text{C}$.

При наличии примесей (оксидов щелочных металлов и др.) может выделяться промежуточная между кварцем и кристобалитом модификация – (α - или β -) тридимит.

свойство	α -кварц	β -кristобалит
$d, \text{ г/см}^3$	2.656	2.330
n_D	1.545	1.483

При очень высоких давлениях существуют другие модификации кристаллического кремнезема (*коэсит*, давление около 3 ГПа, открыт в 1953 г. Л. Коэсом в компании Джeneral Электрик, и *стишовит*, давление около 8 ГПа, открыт в 1961 г. С.М.Стишовым в МГУ им. М.В.Ломоносова и С.В.Поповой, Институт физики высоких давлений РАН). В *коэсите* координационное число кремния 4, но в *стишовите* атом кремния имеет нетипичное для него координационное число 6.

Фазовые переходы между модификациями кварца или между модификациями кристобалита являются ф.п. II рода. Переходы между кварцем и кристобалитом являются ф.п. I рода, так как при них невозможен постепенный переход от одной элементарной ячейки структуры в другую. Сейчас принято низкотемпературные модификации обозначать как α , а высокотемпературные – как β .

1.2 Строение элементарных ячеек кварца и кристобалита

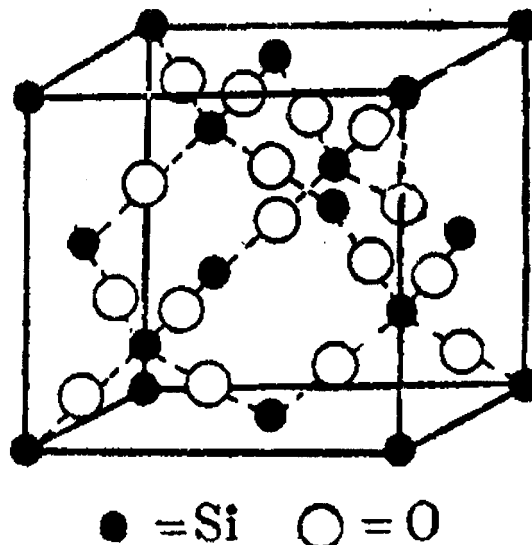


Рис. 2. Элементарная ячейка β -кристобалита.

Элементарная ячейка β -кристобалита - кубическая (см. рис.2), произведенная от решетки алмаза. Структура двух модификаций кварца – тригональная или гексагональная. Все эти структуры отличаются только типом элементарной ячейки, структурные единицы, находящиеся в их узлах – практически одни и те же. В узлах этих решеток находятся тетраэдрические группы $\text{SiO}_{4/2}$. Структура последних уже рассматривалась нами в предыдущем разделе Курса.

1.3 Структурные единицы и характер химических связей в кремнеземе

Внутри каждой группы $\text{SiO}_{4/2}$ – атом кремния, в её вершинах – атомы кислорода. Каждый принадлежит двум тетраэдрам – этому и соседнему. Поэтому в формуле появляется $\text{O}_{4/2}$. Расстояния и углы внутри каждого тетраэдра:

Si—O $1.60 \div 1.63 \text{ \AA}$ (среднее 1.62 \AA) и $\angle \text{O—Si—O} = 109^\circ$. Эти углы точно соответствуют sp^3 - гибридным связям, осуществляемым атомом кремния. Радиусы $R_{\text{O}} = 1.32 \text{ \AA}$, $R_{\text{Si}} = 0.3 \text{ \AA}$. В низкотемпературном кварце $\angle \text{Si—O—Si} \sim 144^\circ$, а в высокотемпературном $\sim 155^\circ$, в кристобалите угол больше и приближается к 180° . Степень ионности связей Si—O около 60%.

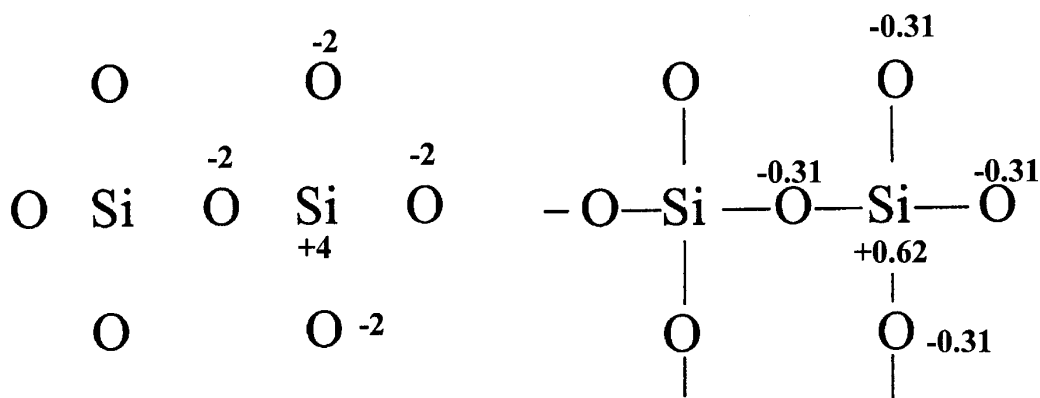


Рис. 3. Распределение зарядов в ионной модели структуры SiO_2 , - слева, и в реальности (по данным изучения аннигиляции позитронов) – справа.

Эффективные заряды атомов (по данным метода аннигиляции позитронов и по картам электронной плотности) *существенно отличаются* от ионных целочисленных значений +4 для Si и -2 для кислорода. Последние приводили бы к чрезвычайно большой электростатической энергии решетки (~ 6300 кДж/моль), что противоречило бы эксперименту (~ 1840 кДж/моль). Эффективные заряды для кремния и кислорода составляют соответственно всего +0.6 и -0.3 абсолютного значения единичного заряда электрона (данные, полученные методом аннигиляции позитронов).

Энергия разрыва (E_d) моля единичных связей Si—O составляет ≈ 460 кДж/моль). Их в «молекуле» SiO_2 четыре. Теплота плавления кристобалита около 8 кДж/моль. Поэтому процесс плавления связан не с разрывом этих связей, а только с изменением характера взаимной ориентации тетраэдров.

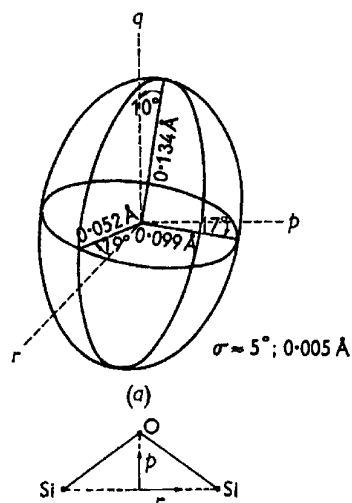


Рис. 4. Эллипсоид амплитуд термических колебаний атомов кислорода в α -кварце при 300 К. Оси p и r показаны внизу, ось q перпендикулярна плоскости рисунка (метод - рентгеновское рассеяние; R.A.Joung, Post Ben, *Acta Crystallogr.* **15**, 337, 1062).

Амплитуды термических колебаний атомов кремния невелики, так как кремний «зажат» кислородом, а изменения валентных расстояний O—Si энергоёмки. Амплитуды атомов кислорода значительно больше, они вырисовывают эллипсоид (см. рис.4). Это связано как с легкими изменением углов связей Si—O—Si (деформационные колебания), так и с либрациями. Последние движения связаны с тем, что атомы кислорода могут легко вращаться вокруг линии Si...Si, на рис. 4 это направление перпендикулярно плоскости рисунка. Эти движения могут переходить в заторможенные вращения, которые требуют преодоления невысокого потенциального барьера около 1.2 кДж/моль.). При низких температурах существование такого потенциала предопределяет своеобразие многих свойств (термического расширения, теплоемкости и др.)

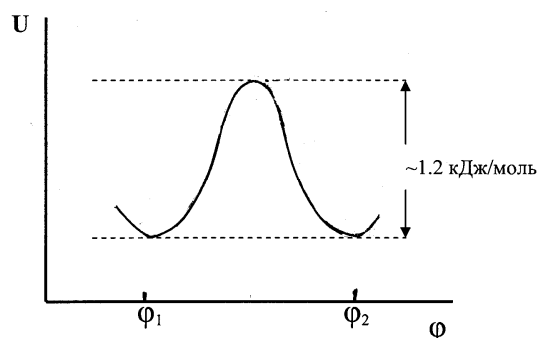


Рис. 5. Двухъямный потенциал при вращении кислорода вокруг линии Si.....Si.

Легкость изменения валентного угла Si—O—Si в широких пределах при сохранении валентных углов O—Si—O внутри тетраэдра SiO_{4/2} при переходе от одной структуры к другой предопределяет и сохранение

ближнего порядка (тетраэдра $\text{SiO}_{4/2}$) при плавлении кристалла и при последующем стекловании жидкости.

1.4 Технология получения кварцевого стекла (КИ и КУ)

Марки отечественного кварцевого стекла делятся на две большие группы – КИ (кварц инфракрасный) и КУ (кварц ультрафиолетовый), в соответствии с применением стекла для ИК и УФ областей спектра.

1.4.1 Электротермический способ (КИ)

Метод известен с I половины 19 века, когда для получения электрической дуги использовали батареи из ~ 1000 элементов Даниэля. Исходный материал – кварцевая крупка из природного кварца (иногда - прошедшего химическую очистку). Современный процесс идет в невысоком вакууме при остаточном давлении He или H_2 $\sim 0.01 - 1$ Па. Окислительно-восстановительные условия регулируются составом газовой среды ($\text{O}_2 + \text{H}_2$).

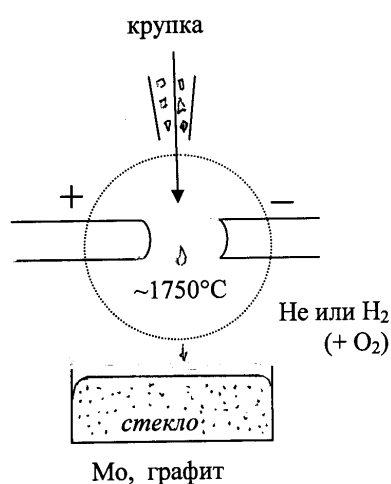


Рис. 6. Схема электротермического способа получения кварцевого стекла.

Крупка подается в пламя электрической дуги сверху (~ 1750 °С, $\eta \sim 10^6-10^7$ П) , рис. 5. Расплав стекает в тигли, изготовленные из Мо или графита. Недостаток метода – *высокая пузырность* стекла, которая является следствием высокой вязкости из-за невысокой температуры. Она может быть уменьшена использованием *вакуум-компрессионного метода* (всесторонне сжатие под давлением заставляя пузыри схлопываться). Так получают кварцевое стекло для труб технического назначения (химическая промышленность, лабораторная посуда, стекло для осветителей и пр.), где не требуется формирование изображения.

Кроме пузырности эти стекла иногда обладают другим недостатком – зернистостью микроструктуры. Это установлено теневыми методами наблюдения оптической однородности. Причина, по-видимому, в неполном проплаве зёрен крупки.

1.4.2 Газопламенный способ (КИ)

Первым применил этот метод Годён в 1839 г. во Франции. Стекло *оптического качества* получается по варианту метода, известному как метод Вернейля. Крупка того же происхождения, как и в предыдущем способе, поступает сверху в пламя, образованное водородно-кислородными горелками, расположенными по кругу. Развивается температура до 2100- 2200 °С и обеспечивается меньшая, чем в предыдущем способе, вязкость ($\sim 10^5$ П), что способствует как *большой однородности* стекла, так и *меньшему количеству пузырей*. Окислительно-восстановительные условия регулируются соотношением O_2 и H_2 . Это оказывается очень существенным как для формирования величины *показателя преломления* (который зависит от этого фактора), так и для *однородности* заготовок стекла.

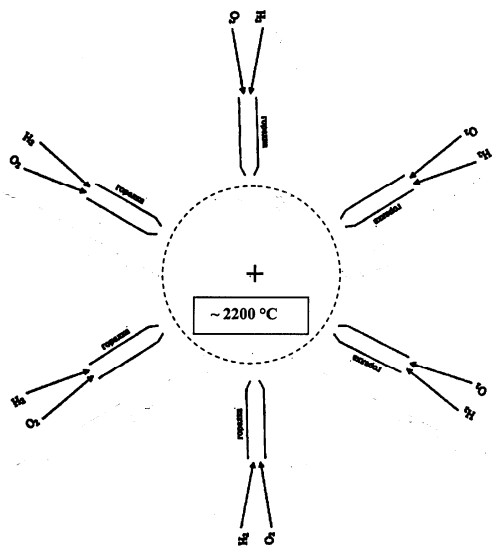


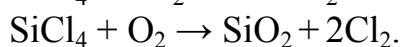
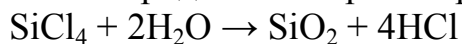
Рис. 7. Схема газопламенного способа получения кварцевого стекла. Несколько горелок (H_2+O_2) обеспечивают существование зоны с высокой температурой. Крупка подается сверху (направление перпендикулярно плоскости рисунка указано знаком «+»).

Этот тип стекол более однороден, чем стекла, полученные описанным выше способом. Однако прецизионными методами установлено, что даже при высокой однородности стекла по *толщине* заготовки, по ее *радиусу* показатель преломления может меняться. Это требует тщательного контроля заготовок, предназначенных для специальных целей (напр., для крупногабаритной оптики).

Недостатки обоих способов в том, что использование природного кварца не избавляет от *примесей* оксидов переходных металлов (Cu, Fe, Ni, Mn и др.), всегда содержащихся в природном сырье. Кроме того, использование молибдена как материала тигля приводит к загрязнению стекла его оксидами, тоже поглощающими в УФ. Такое стекло пригодно только для ИК области спектра.

1.4.3 Синтез из газовой фазы, КУ (паросинтетический)

Метод использует реакции образования SiO_2 при воздействии паров воды или кислорода на четыреххлористый кремний:



Вода и кислород получаются при взаимодействии в водородно-кислородной смеси в пламени, в которое вводится одновременно и SiCl_4 . Капли-частицы SiO_2 имеют радиус примерно 0.1 мкм и слипаются, падая в накопитель, образуя расплав стекла. Газы уводятся из реакционной камеры.

Стекло получается беспузырным и таким образом можно получать большие заготовки оптического качества (диаметром до 3.7 м, толщиной до 0.5 м). Этот метод высокопроизводителен и имеет широкое распространение в промышленно развитых странах. Другое достоинство таких стекол - в отсутствии «зернистости». Последняя может наблюдаться на *микронном* и на более крупном масштабах в стеклах, полученных из крупки (особенно электротермическим способом), по-видимому, из-за «непроплава» крупки.

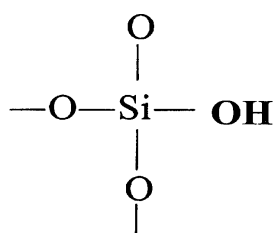


Рис. 8. Гидроксильная группа [ОН] в структуре кварцевого стекла.

Недостатки качества стекла состоят в наличии «водяных» полос поглощения в ИК-области спектра ($1 \div 2.72$ мкм), обусловленных неизбежным присутствием *гидроксильных групп* (рис. 8) и растворенной *воды* в виде молекул (собственные колебания). Всегда присутствует элементарный *хлор* в количестве порядка 0.01%. Возможны нарушения стехиометрии кремнезема.

Самое главное достоинство метода в возможности практически полного удаления примесей оксидов переходных металлов (Cu, Fe, Ni, Mn и др.), которые «срезали» прозрачность в УФ области при использовании кварцевой крупки. Дело в том, что сырьё для этого метода - SiCl_4 - чрезвычайно легко очистить простой перегонкой, поскольку это легко кипящая жидкость, её температура кипения всего 57°C. Это стекло применяется в оптике, когда необходима высокая прозрачность в УФ.

Этим методом получают стекла, допированные до 10% Al_2O_3 и до 5% Nd_2O_3 (для лазеров).

1.5 Структура кварцевого стекла. Распределение валентных углов. Природа избыточной энергии кварцевого стекла

В стекле сохраняются практически неизменными структурные единицы, существующие в кристаллических модификациях (тетраэдры $\text{SiO}_{4/2}$). Валентные углы Si—O—Si (β), однако, имеют широкое распределение (рентгеноструктурный метод, см. рис. 9). Причина возможности широкого распределения валентных углов в том, что эти углы для своей деформации требуют малых энергетических затрат. Силовая постоянная искажения этих углов (β), близкая к силовой постоянной деформационных колебаний, о которых говорилось выше, очень невелика ($K_\beta = \partial^2 U / \partial \beta^2 = 5 \cdot 10^3$ дин/см, по данным колебательной спектроскопии), что намного меньше силовой постоянной изменения валентных расстояний Si—O ($K_{\text{Si-O}} = (3.7 \div 4) \cdot 10^5$ дин/см).

Можно рассчитать работу (энергию $\Delta U(\text{с-к})$), которая необходима для изменения валентных углов Si—O—Si от того значения, которое существует в α -кварце (144°) до тех значений, которые соответствуют экспериментальному распределению этих углов в стекле.

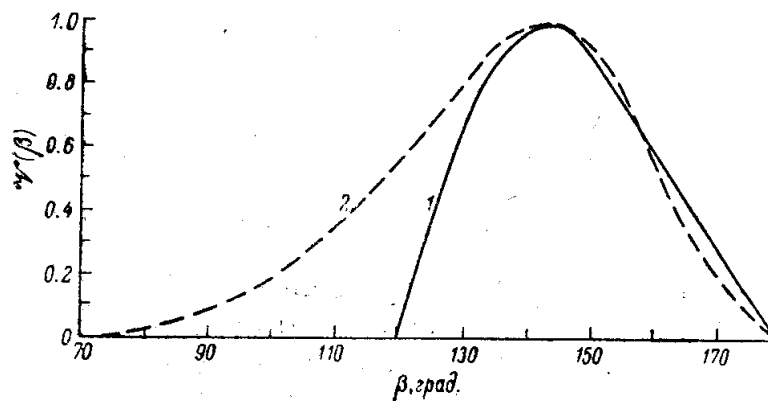


Рис.9. Распределение валентных углов Si-O-Si в стеклообразном кремнезёме по данным двух исследований (С.В.Немилов. *Физ. и хим. стекла*, т.8, 385, 1982).

Для этого надо знать межатомное расстояние Si—O ($r_0 = 1.62 \cdot 10^{-8}$ см), упругую постоянную деформации валентного угла Si—O—Si (K_β , см. выше), число Авогадро ($N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$) и функцию распределения отклонения валентного угла в стекле от такового в кристалле, которая находится из эксперимента, показанного на графике. Соотношение для избыточной энергии, связанной с беспорядком валентных углов, вытекающее из решения чисто геометрической задачи, имеет вид :

$$\Delta U(\text{с-к}) = N_A \cdot r_0^2 \cdot K_\beta \cdot \sum_{\delta\beta_i} g_{\delta\beta_i} (\beta_i - \beta_0)^2.$$

Здесь $g_{\delta\beta_i}$ — статистический вес углов в интервале $\delta\beta$ около каждого значения β_i . β_0 — значение угла в структуре α -кварца. Вся кривая

распределения нормирована на 1. Переходной сомножитель, определяющий размерности, опущен.

Расчет дает $\Delta U(c-k) = 6.96 \pm 2.93$ кДж/моль. Полученное по исключительно термодинамическим расчетам значение составляет 7.19 ± 0.5 . Очевидно, что основная причина различия в энергетике стекла и кристалла состоит в искажении углов мостиковых валентных связей. Избыточная энтропия стекла по отношению к кристаллу при 0К составляет ~ 3.4 Дж/моль·К, что сопоставимо с энтропией плавления кристалла ~ 4.8 Дж/моль·К.

1.6 Упругие постоянные связей. Модель двухъямного потенциала как основа объяснения аномалий свойств кварцевого стекла.

«Полиморфизм» кварцевого стекла

Упругая постоянная, определяющая деформацию валентного угла Si—O—Si, приведена выше. Силовые постоянные, определяющие изменение длин связей Si—O (их упрощенно называют иногда силовыми постоянными валентных колебаний), на два порядка выше: $K_{Si-O} = (3.7 \div 4) \cdot 10^5$ дин/см.

С точки зрения легкости реализации внутренних термических движений деформационные колебания, сопряженные с вращением атомов кислорода вокруг линии, соединяющей центры соседних тетраэдров (Si...Si), требуют наименьшей энергии (см. выше, модель двухъямного потенциала). При таких движениях, как показывает теория, вращение кислорода вызывает сближение соседних атомов Si (как в известной детской игре с пуговицей). Это приводит к уменьшению объема стекла с повышением температуры (что аномально), которое, однако, специфично только для кварцевого стекла.

На свойствах кварцевых стекол наблюдаются изменения, обусловленные сходством строения стекла и кристалла. По данным малоуглового

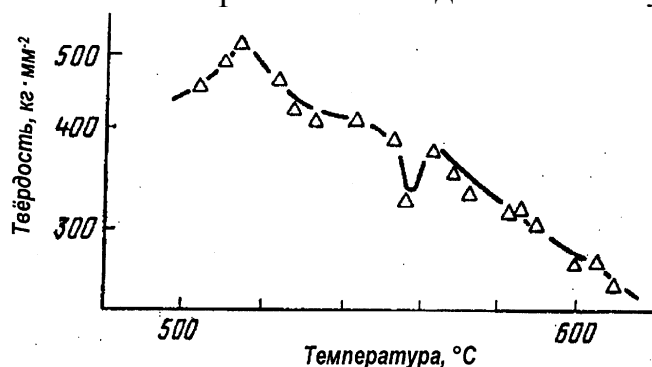


Рис. 10. Микротвёрдость кварцевого стекла как функция температуры. Отжиг 1900°, 1 час. Из книги Г.Роусон, *Неорганические стеклообразующие системы*, Мир, М. 1970. с. 72.

рассеяния, по данным ИК-спектроскопии, а также по данным измерений микротвердости стекол в области температур α - β перехода кварца (573 °C)

наблюдаются отчетливые изменения в характере температурных зависимостей кривых свойств (см. рис.10). Это связано, как считают, с небольшими локальными перестройками в структуре стекла, при всех температурах стремящейся приблизиться к структуре устойчивого при этих условиях кристалла. В принципе не исключено, что это – результат «непроплава» крупки при сравнительно низкой температуре получения стекла в электрической дуге.

По литературным данным (дифракционные исследования) кристаллоподобное упорядочение в стёклах вероятнее всего распространяется на расстояния, не превышающие 10 – 15 Å (средний порядок), что соответствует линейным размерам области из 3 - 5 тетраэдров.

1.7 Свойства кварцевого стекла

1.7.1 Вязкость и влияние на нее примесей

Вязкость стекла марки **IR Vitreosil**¹ с 0.0003 мас.% H₂O (наплав из крупки) в соответствии с уравнением $\eta = \eta_0 \cdot \exp(\Delta E/RT)$ характеризуется в области высоких значений вязкостей ($10^{13} - 10^9$ П) значениями постоянных

$$\eta_0 = 3 \cdot 10^{-13} \text{ (П)} \text{ [lg } \eta_0 = - 12.52] \text{ и } \Delta E = 711 \text{ кДж/моль.}$$

Для стекла марки **Spectrosil** (см. предыд. ссылку), содержащего 0.12 мас.% H₂O, получено

$$\eta_0 = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ (П)} \text{ [lg } \eta_0 = - 6.72], \Delta E = 510 \text{ кДж/моль.}$$

IR Vitreosil		
lg(η , П)	°C	ΔT
13	1185	-
12	1244	59
11	1309	65
10	1379	70
8	1456	75

Spectrosil		
lg(η , П)	°C	ΔT
13	1080	-
12	1153	73
11	1236	80
10	1324	88
9	1425	101

Таблицы показывают, что увеличение содержания воды за счет изменения технологии привело к снижению вязкости и увеличению «длины» стекла. Однако все стекла остаются достаточно «длинными», энтропии активации в области температур стеклования и размягчения [$\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = 2.3 \cdot R(\lg \eta_{0\text{теор.}} - \lg \eta_{0\text{экспер.}})$] изменяются в пределах 40 ÷ 160

¹ G.Hetherington, K.H.Jack, J.C.Kennedy, *Phys. Chem. Glasses* 5,5,1964.

Дж/моль·К. Это значит, что при сохранении экспоненциального закона величина предэкспоненты не очень сильно отличается от теоретического значения $\lg \eta_{0\text{теор.}} = -3.5 \pm 0.5$ и это различие принципиально не меняется в зависимости от технологии. В области T_g и ниже неё свободная энергия активации приближается к энергии разрыва связи (~ 400 кДж/моль).

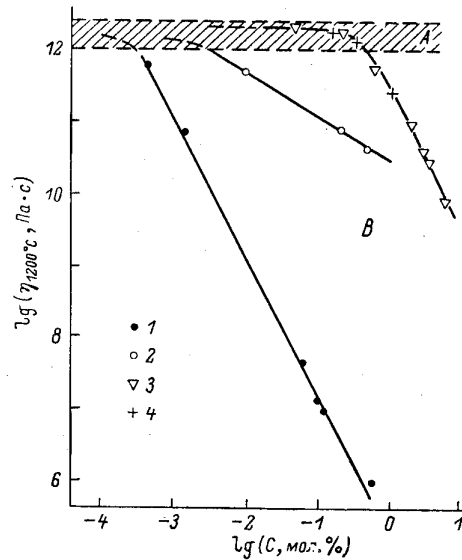


Рис.11. Зависимость вязкости стеклообразного кремнезёма ($T=1200^\circ\text{C}$) от содержания примесей. 1- Na_2O ; 2 – группы OH; 3 – Al_2O_3 ; 4 – Ga_2O_3 . А, заштриховано наверху, – область «собственных» значений вязкости, В – область «примесной» вязкости.

Количественно влияние щелочных оксидов, воды и Al_2O_3 на вязкость изучали В.К.Леко с сотр. (см. В.К.Леко, О.В.Мазурин «Свойства кварцевого стекла», Наука, Л. 1985). В общем виде влияние количества примесей H_2O , щелочных оксидов (Na_2O и т.д.) и хлора иллюстрирует график рис.11. Рис. 12 показывает, в каком направлении смещаются температурные зависимости вязкости с ростом содержания ионогенных примесей.

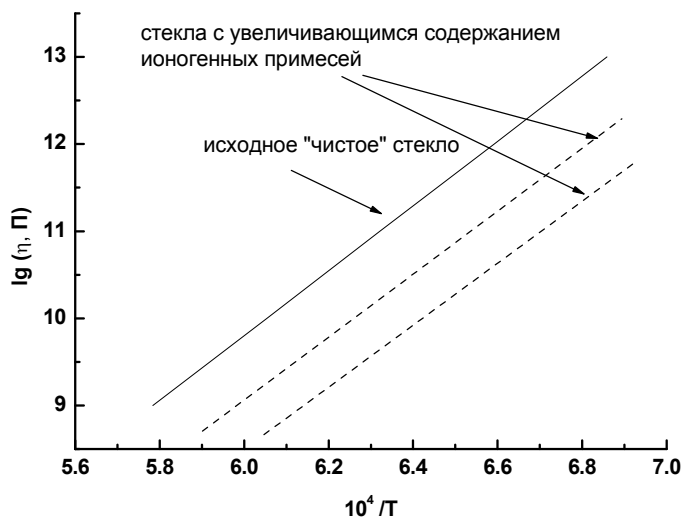


Рис. 12. Смещение температурных зависимостей вязкости кремнезёма с ростом содержания ионогенных примесей.

1.7.2 Кристаллизационная способность

Кварцевое стекло всегда кристаллизуется с поверхности, на которой находятся адсорбированная вода и другие примеси. Скорость кристаллизации существенно зависит от этого фактора (работы В.К.Леко и сотр.).

1.7.3 Термическое расширение. Модель двухъямного потенциала как основа объяснения аномалий свойств. Термостойкость

Коэффициент объемного термического расширения ($\beta = 3\alpha$, α — коэффициент линейного расширения) невелик по абсолютному значению. В области температур ниже 300 К он отрицателен, затем возрастает (до $+15 \div 18 \cdot 10^{-7}$), а в области T_g становится отрицательным (до $-11 \cdot 10^{-7}$) и снова возрастает с температурой до небольших положительных значений (рис. 13).

Низкотемпературная аномалия (отрицательные значения) объясняется количественно (Вукцевич, 1972) в рамках модели двухъямного потенциала (см. выше). Деформационные колебания, сопряженные с вращением атомов кислорода вокруг линии, соединяющей центры соседних тетраэдров ($\text{Si} \cdots \text{Si}$), требуют небольшой энергии активации (см. выше модель двухъямного потенциала). При таких движениях, как показывает теория, вращение кислорода вызывает сближение соседних атомов кремния.

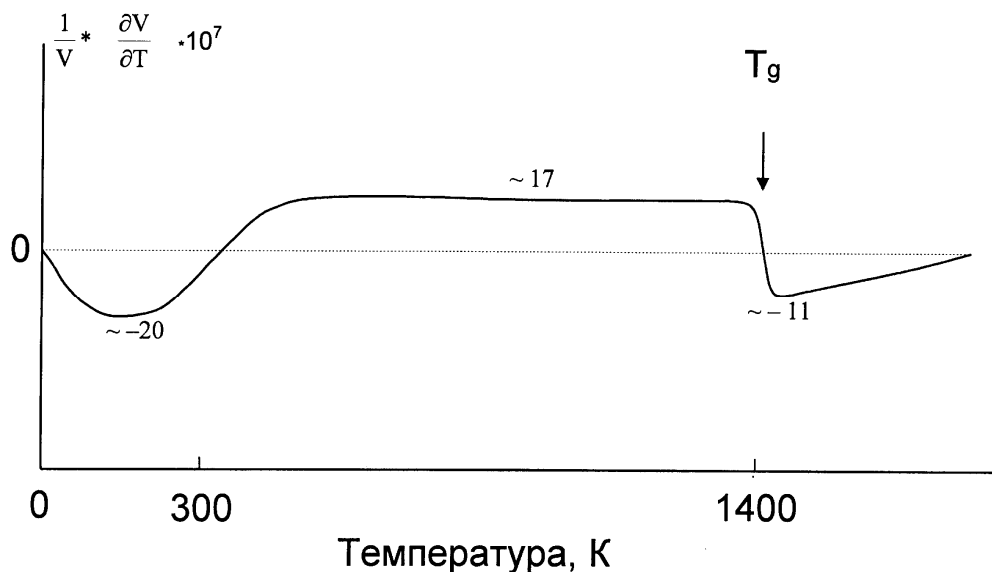


Рис. 13. Принципиальный характер изменения температурного коэффициента объемного расширения кварцевого стекла и жидкости выше T_g .

Это приводит к *уменьшению* объема стекла с повышением температуры до ~ 300 К. Малые значения β в области 300-1400 К объясняются теми же соображениями. У «обычных» стекол в этой области коэффициент термического расширения в 10-30 раз выше. Отрицательные значения $\Delta\beta$ в области стеклования теорией не запрещены и объясняются из тех же соображений. Эти особенности приводят к тому, что кварцевое стекло (трубы с толщиной стенок до 5 мм), нагретое до красного каления (~ 800 °С), может неоднократно сбрасываться в ледяную воду и не трескаться.

1.7.4 Упругие свойства

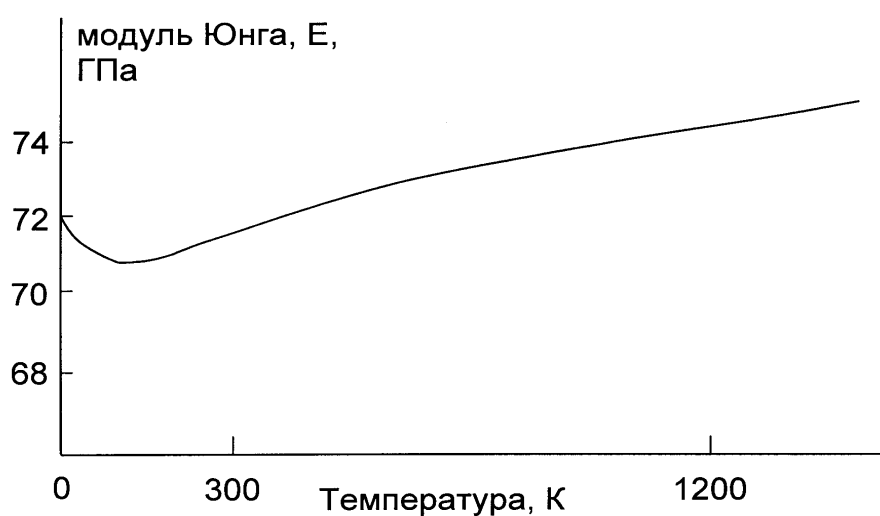


Рис. 14. Характер изменения модуля Юнга с температурой для кварцевого стекла (обобщение данных различных авторов).

Модуль продольной упругости E (модуль Юнга) меняется с температурой незначительно, но в области низких температур имеет отрицательный температурный коэффициент. Коэффициент Пуассона μ – самый низкий среди известных для силикатных стекол и равен 0.15-0.18. Он изменяется с температурой так же, как модуль Юнга.

Микротвердость зависит от способа получения стекла, его предыстории, метода и условий измерений (методы Кнуппа, Виккерса и др.), она находится в пределах 7 – 8 ГПа.

1.7.5 Прочность, трещины Гриффитца

Значение этого свойства для всех стекол получается надежно только при многократных испытаниях, дающих статистику (методы изгиба балки, разрыва нити, испытания с опорой пластины на 3 точки и пр.).

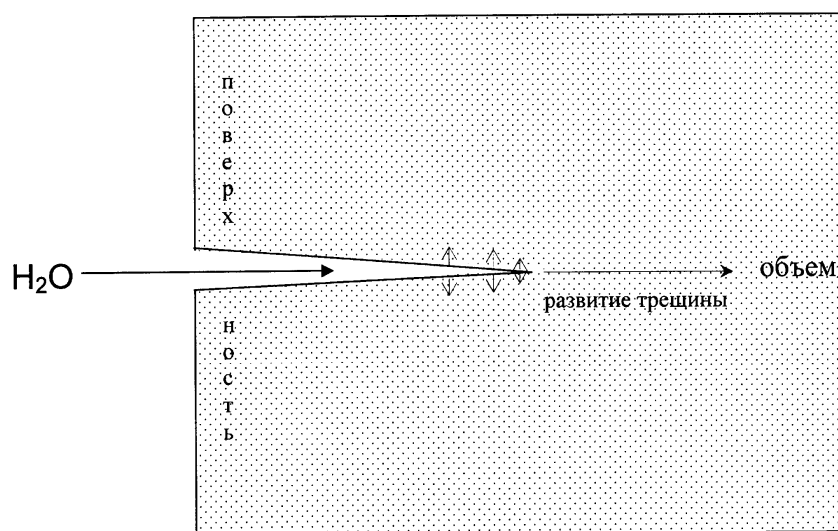


Рис. 15. Схема развития трещины Гриффитца.

Разрушение образца начинается с поверхности, которая имеет дефекты (трещинки разного происхождения). В глубину трещин проникает вода, адсорбируется, и в ее «вершине» оказывает расклинивающее действие (молекулы воды – это диполи), облегчая распространение разрыва вглубь. Скорость распространения разрыва сравнима со скоростью звука. Самое важное в проблеме прочностных свойств – количество поверхностных дефектов (трещин Гриффитца) и влажность при хранении стекла и испытаниях. Максимальная прочность кварцевых стекол (волокна) ~ 15 ГПа (1500 кг/мм^2). Реальная прочность для волокон – всего 0.01 ГПа. ($1 \text{ кгс/мм}^2 = 10^7 \text{ Па}$. «Гига» соответствует 10^9). Температурная зависимость прочности на разрыв нитей показана на рис. 16. Прочность очень сильно зависит от размера образца, например, от диаметра нити. Если при испытаниях диаметр увеличивается в 5-6 раз, прочность может уменьшиться в 6-10 раз.

Для повышения прочности стеклянных волокон (например, в линиях волоконно-оптической связи) их поверхность покрывают полимером сразу в процессе вытяжки волокна.

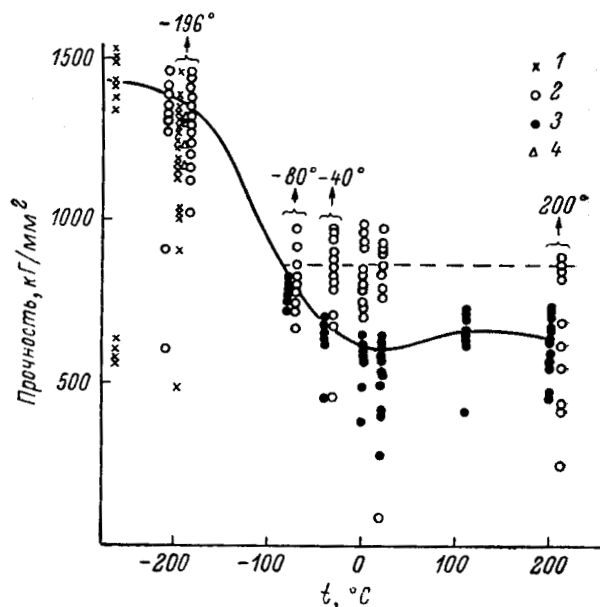


Рис. 16. Прочность кварцевого стекла (на разрыв нитей, Vitreosil). 1- жидкий He или N₂, 2 – вакуум, 3 – воздух. 4 – водород, газ. Proctor, Whitney, Johnson, 1967.

1.7.6 Теплоемкость

Характер изменения теплоемкости SiO₂ как функции температуры типичен для всех стеклообразных веществ.

Вблизи абсолютного нуля (при $T \rightarrow 0$) теплоемкость не подчиняется закону Дебая (возрастание теплоемкости с ростом T как $\sim T^3$), рис. 17. Этот закон справедлив только для кристаллов. Наблюдается некоторое завышение теплоемкости относительно дебаевской, его объясняют существованием в стеклах колебательных движений, связанных с очень низкими частотами. Это явление описывается на основе статистики Бозе-Эйнштейна и их называют бозоновскими возбужденными состояниями или бозонами (работы конца 80-90-х годов). Эти возбужденные состояния локализованы в структуре; их радиус примерно 1 мкм. Такая аномалия наблюдается у всех стекол и кварцевое стекло - не исключение. К сожалению, строгой физической картины этих возбуждений пока не предложено. В области средних температур теплоемкость описывается комбинацией функций Дебая и Эйнштейна.

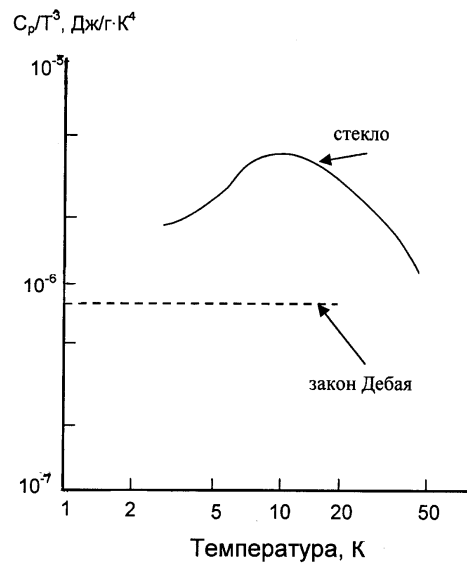


Рис. 17. Теплоемкость стекла SiO₂ при низких температурах (по R.O.Pool, *Low Temperature Specific Heat of Glasses*, в кн.: *Amorphous Solids. Low-Temperature Properties*. Ed. W.A. Phillips, Berlin, Springer, 1981. Chapter 3.

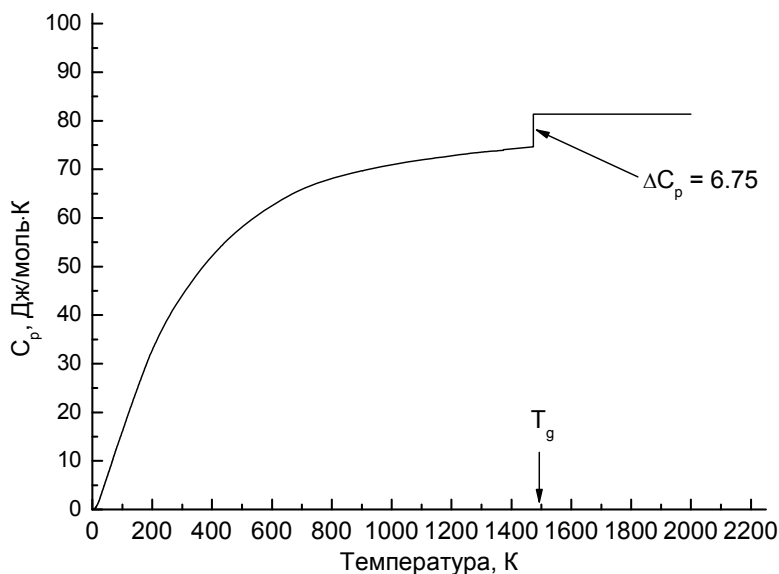


Рис.18. Теплоемкость стеклообразного и жидкого SiO₂. Обобщение литературных данных с 1920 по 1984 гг.

При температуре стеклования теплоемкость возрастает на 6.75 Дж/моль·К и достигает значений 81.4.

1.7.7 Теплопроводность

Теплопроводность – важное теплотехническое свойство, определяющее многие области применения стекла.

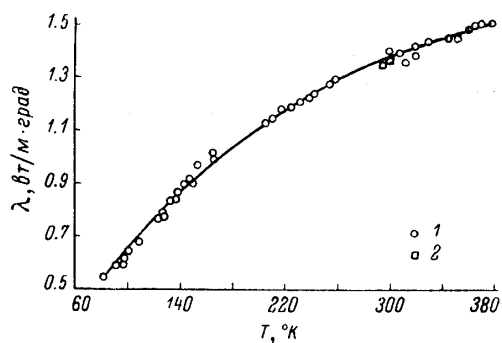


Рис. 19. Зависимость теплопроводности кварцевого стекла от температуры. 1 и 2 – разные методы измерений. Л.Л Васильев. *Инж.-физ. журн.* 7, 76, 1964.

Это свойство при достаточно низких температурах определяется распространением фононов и описывается соотношением

$$\lambda = (1/8) \cdot C_p \cdot \rho \cdot v \cdot l,$$

где C_p - теплоемкость, ρ - плотность, v - скорость звука, l - длина свободного пробега фононов.

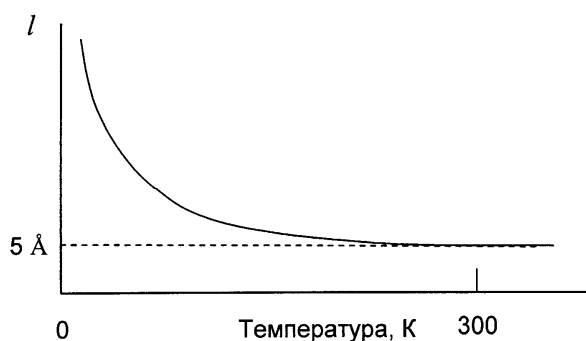


Рис. 20. Характер изменения длины свободного пробега фононов от температуры.

Несмотря на сложный характер изменения сомножителей в этом соотношении, получается, что с ростом T длина пробега асимптотически приближается к размеру примерно двух тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ (рис. 20). При высоких температурах (~ 1000 К и выше) это свойство определено другим механизмом – фотонным.

1.7.8 Электропроводность

Электрический ток в стекле переносят только примеси (протоны, катионы щелочных металлов), поэтому электропроводность зависит от их содержания, но обычно она не велика, при 20°C удельное сопротивление составляет около 10^{15} Ом·см (вещество является изолятором).

1.7.9 Особенности релаксации свойств в области температур отжига

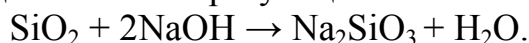
Изменение свойств в процессе отжига определено релаксационной функцией типа растянутой экспоненты:

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta],$$

где t , τ – текущее время и характеристическое время, а $\beta = 0.8 \div 1$. Последнее значение у других оксидных стекол меньше (~ 0.6). Важно, что наличие примесей по-особому влияет на величину устанавливаемого показателя преломления. Направление процесса существенно зависит не только от фиктивной температуры стекла, но и от его высокотемпературной предыстории, когда может формироваться стехиометрия. Отжиг кварцевого стекла обладает особенностями, нетипичными для всех остальных классов стекол.

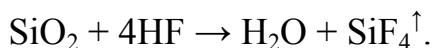
1.7.10 Химическая устойчивость (к щелочам, кислотам, травление HF)

Щелочи при длительном воздействии разъедают кварцевое стекло, поскольку этот оксид – кислотообразующий:



Na_2SiO_3 легко растворим в воде (известный силикатный клей).

Кислоты, даже концентрированные, не воздействуют на стекло. Однако плавиковая кислота быстро растворяет стекло, поскольку образуется летучий продукт SiF_4 :



Этот процесс используется для нанесения рисок, сеток на стекло (и не только на кварцевое), для его грубой полировки. При этом применяют защитные маски на поверхности и в травящий водный раствор добавляют серную кислоту. Действие HF на силикатные стекла аналогично.

1.7.11 Оптические свойства (пропускание и показатель преломления)

Стекла марок КУ и КИ существенно отличаются по пропусканию в УФ и ИК областях (рис. 21). Причины этого были указаны выше, при описании процессов их получения.

Однако и стекло, пропускающее в УФ области, может менять свой спектр пропускания весьма существенно в зависимости от температуры и продолжительности термической обработки (рис. 22) из-за наличия дефектов структуры.

Причина этого в том, что эти дефекты структуры (термического происхождения, о них пойдет речь ниже), могут «залечиваться» и исчезать, когда ещё велика подвижность примесных веществ, присутствующих в стекле после его синтеза.

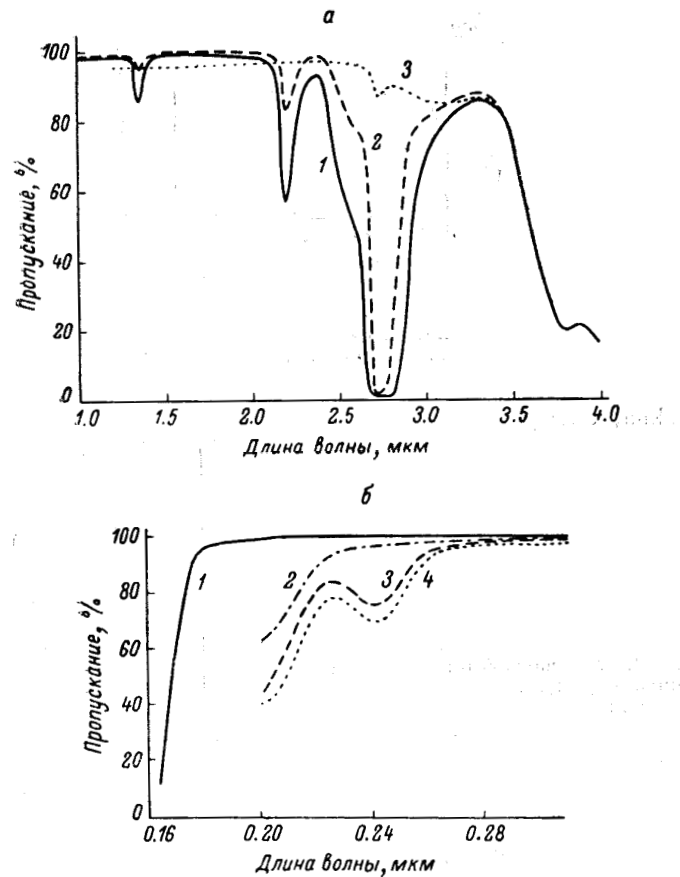


Рис. 21. *а* –пропускание в инфракрасной области спектра: 1 – Spectrosil; 2 – OH и OG Vitreosil; 3 – IR Vitreosil.
б – в ультрафиолетовой области спектра: 1 – Spectrosil; 2 – OH Vitreosil; 3 –OG Vitreosil; 4 – IR Vitreosil. G.Hetherington, К.Н. Jack. *Bull Soc. Frans. Ceram.*, № 55, 3, 1962.

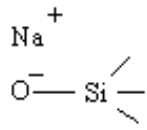
λ , мкм	n
0.34	1.47877
0.44	1.466429
0.54	1.460406
0.64	1.456868
.....

Показатель преломления у кварцевого стекла самый низкий из всех силикатных стекол. Его точное значение определяется технологией производства (значением фиктивной температуры и концентрацией замороженных дефектов). Следующая таблица дает представление о зависимости показателя от длины волны.

Плотность стекла (2.2) наиболее близка к плотности кристобалита (2.33) и поэтому показатель преломления стекла близок к показателю кристобалита $n_D = 1.483$, ($\lambda_D = 0.589$ нм).

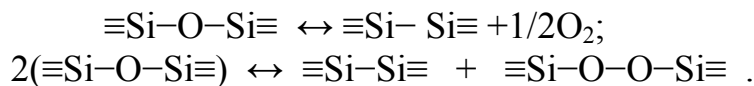
1.7.12 Дефекты структуры и их спектроскопические проявления

Примеси щелочных оксидов образуют структурные группы, содержащие немостиговые атомы кислорода. Это – типичные *химические* дефекты структуры, обусловленные химическим взаимодействием. Они присутствуют в стекле всегда, поскольку в нём всегда есть примеси.



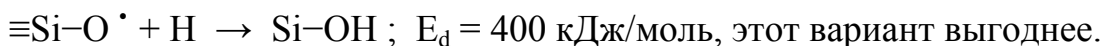
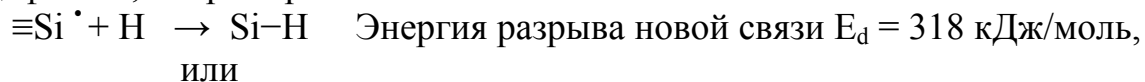
Дефекты, обнаруживающие собственные оптические спектры, могут иметь термическое происхождение, они могут быть наведены также жестким излучением.

Термически наведенные дефекты. При очень высоких температурах в процессе получения расплава возможна частичная диссоциация кремнезема, приводящая к возникновению связей между атомами кремния или пероксидных связей²:



При разрывах связей Si–Si, Si–O–Si и –O–O– могут возникать валентно-ненасыщенные группы типа радикалов $\equiv\text{Si}^\bullet$, $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$. Они обладают парамагнетизмом и, как и многие другие, проявляются в спектрах пропускания. Дефекты $\equiv\text{Si}^\bullet$ с трёхсвязанным атомом кремния называются E'-центрами, они наиболее хорошо изучены. Все эти дефекты замораживаются в стекле при стекловании. Их концентрация очень невелика и может составлять $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ или $\sim 0.0045\%$). Они приводят к появлению нежелательных полос поглощения вблизи УФ края пропускания (рис.21, б). Образованию дефектов способствуют примеси H₂, H₂O, щелочей. В присутствии водорода можно наблюдать лишь парамагнитные центры E' ($\equiv\text{Si}^\bullet$), в присутствии хлора – лишь парамагнитные $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$. Чем выше температура расплава, тем больше центров, все это predetermined технологией.

В принципе такие дефекты неустойчивы, так как примеси же могут их и уничтожать с образованием оптически неактивных обычных «химических» дефектов, например:



В стекле, полученном паросинтетическим методом, всегда имеются остатки водорода или хлора, не вошедшие в реакцию. При отжиге они взаимодействуют с дефектами и уменьшают их концентрацию. Такое

² Запись вида $\equiv\text{Si}^\bullet$ обозначает, что атом кремния связан с тремя мостиковыми атомами кислорода. Термин «пероксидный» происходит от слова «перекись» (англ. *peroxide*), напр., перекись водорода H₂O₂.

«залечивание» дефектов при отжиге стекол, «просветляет» стекло вблизи УФ границы пропускания.

Дефекты структуры, имеющие описанный выше «электронный» характер, вне зависимости от технологии, всегда определяют поглощение вблизи УФ края пропускания. На рис. 22 показано, насколько существенно «просветляется» стекло в коротковолновой части спектра для газонаплавленного стекла в процессе термической обработки.

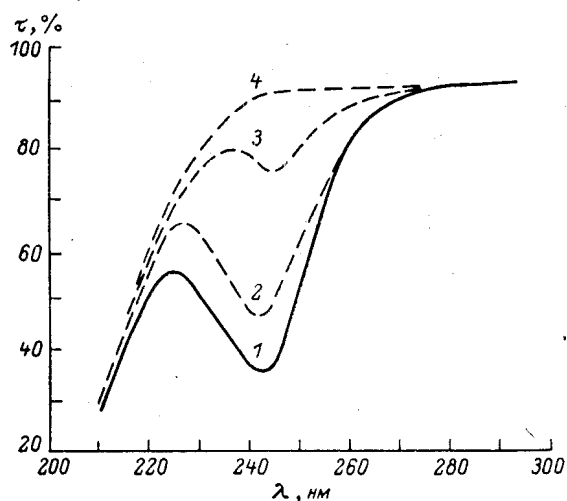
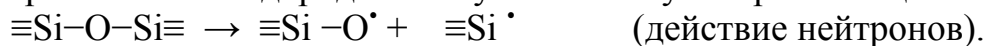


Рис. 22. Изменение светопропускания образца газонаплавленного стекла в области 240 нм после тепловой обработки в вакууме при 1050 °C в течение: 1 – 0 (исходное стекло); 2 – 22.5; 3 – 40.5 и 4 – 85 часов (Т. Bell, G. Hetherington, K. Jack, *Phys. Chem. Glasses* 3, 141, 1962).

Дефекты, наведенные облучением. Такие же дефекты (E' - центры) образуются под действием γ - и нейтронного облучения (*радиационные* дефекты). Их концентрация при больших дозах облучения может становиться очень большой и приводить к потемнению стекла. *Механизм* образования их следующий. Атомы водорода из групп –O–H отрываются под действием квантов и уходят, оставляя немостиковые атомы кислорода, мостиковые связи Si–O–Si разрываются и образуются радикалы, группы $\equiv\text{Si}-\text{H}$ теряют атомы водорода. Этому способствуют примеси щелочей:



γ - излучение, $\varepsilon \geq 50$ кэВ.

Такого рода дефекты (если они уже созданы) могут быть обнаружены при исследовании поглощения и люминесценции. E' - центры проявляются при невысоких температурах в виде полос *люминесценции* при 1.85 эв (красная люминесценция), и в виде широкой полосы *поглощения* в ультрафиолете с энергией ~ 4.75 и более (рис.23). Концентрация дефектов оценена $\sim 10^{18}$ см⁻³ (А.Р.Силинь, Л.Н.Скуя, А.В.Шендрик, *Физика и химия стекла* т.4, 405, 1978). Это соответствует примерно $4.5 \cdot 10^{-3}\%$ разорванных связей Si–O от их общего числа.

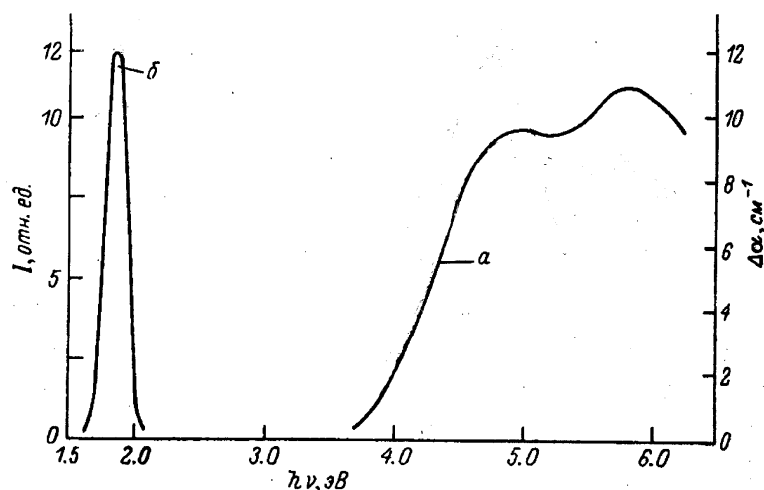


Рис. 23. *a* - спектр поглощения ($\Delta\alpha$) и *б* – спектр фотолуминесценции (I) стекла Suprasil W1. Облучение нейтронами. 300 К. (А.Р.Силинь и др, см. текст).

Дефекты в стеклах, образуемые действием излучения, представляют предмет особой области спектроскопии и материаловедения. Эти сведения очень важны для функционирования оптических систем в космических условиях и в условиях повышенной радиации.

1.8 Области применения кварцевого стекла

Объективы, лазерные элементы, окна в различных установках (включая окна космических кораблей), кюветы для спектроскопии растворов, светотехнические устройства (колбы для специальных ламп), волоконная оптика, химическая посуда, химическая промышленность и др. – это далеко не полный перечень областей применения кварцевых стекол. Кварцевое стекло служит и как оптическая среда, обладающая уникальной спектральной прозрачностью, и как химически устойчивый и жаропрочный материал. Сегодня волоконные кварцевые световоды широко применяются как в медицине, так и в специальных технических областях. Для изготовления световодов в трубочки из кварцевого стекла загоняют смесь хлоридов кремния и германия, осуществляя при этом высокотемпературный гидролиз паровой смеси. В результате внутри трубочки получается стекло с показателем преломления более высоким, чем у SiO_2 . Перетяжкой такой заготовки при температуре выше 1000°C получают волокно. Световой луч, входящий в волокно, отражается от стенок и распространяется по волокну, повторяя его изгибы.

Эта важнейшая современная область оптики и оптического материаловедения называется волоконной оптикой. В этой области используются практически все типы стёкол, о которых пойдёт речь в следующих разделах. Естественно, технологические процессы и сами оптические характеристики волоконно-оптических деталей здесь будут самыми разнообразными.

2. СИЛИКАТНЫЕ КРОНЫ

2.1 Двухкомпонентные щелочносиликатные системы как основа силикатных кронов

Излагаемый ниже материал позволяет понять принципы формирования структуры широкого класса силикатных стекол и природу взаимосвязи структуры и свойств. Исторически, начиная с конца 19 века, изучение простейших систем и разработка практических составов шли одновременно, так как невозможно понять сложное, не разобравшись в элементах.

2.1.1 Области стеклообразования

Область стеклообразования – это диапазон составов, в пределах которого расплав образует стекла для его заданного количества и при оговоренной скорости охлаждения. Обычно – это скорость естественного охлаждения расплава в количестве 10 – 100 грамм при его отливке из тигля в форму, с последующим отжигом для устранения растрескивания.

Области стеклообразования в системах R_2O-SiO_2 в мол.% приведены в таблице.

R_2O	начало	конец	примечание
Li_2O	27	37	прозрачные стекла
	0	36	опалесценция, до 27 %
Na_2O	0	59	-
K_2O	0	68	-
Rb_2O	0	~60	-
Cs_2O	0	~60	-

Стекла с Rb_2O и Cs_2O широко не применяются.

Для понимания природы свойств стекол различных химических основ необходимы знания диаграмм состояния систем. При рассмотрении диаграмм состояния нужно обратить внимание на то, что на одних графиках состав выражен в мас. %, а на других – в молярных. Перестройка графиков чрезвычайно трудоёмка, поэтому следует быть предельно внимательным при их анализе читателями³.

³ Диаграммы состояния взяты из книги Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева, *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1.* Л. Наука, 1969. Диаграммы состояния систем с фазовым разделением «жидкость-жидкость» и графики свойств взяты из книг: Н.С.Андреев, О.В.Мазурин, Е.А.Порай-Кошиц, Г.П.Роскова, В.Н.Филипович, *Явления ликвации в стёклах*, Л. Наука, 1974; О.В.Мазурин, Г.П.Роскова, В.И.Аверьянов, Т.В.Антропова, *Двухфазные стёкла: структура, свойства, применение.* Ред. Б.Г.Варшал. Л. Наука, 1991.

2.1.2 Система $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (диаграммы состояния)

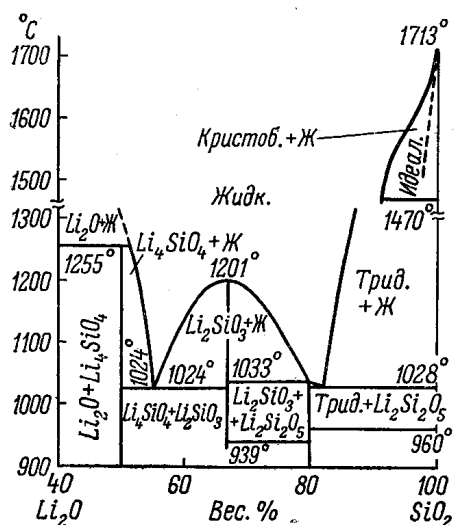


Рис. 24. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

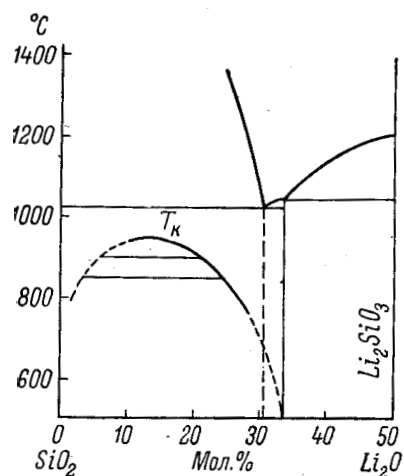


Рис. 25. Диаграмма фазового разделения в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

Равновесная диаграмма состояния (рис. 24) характеризует образование двух соединений – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл.}} 1024^\circ\text{C}$) и $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл.}} 1201^\circ\text{C}$).

Диаграмма метастабильных состояний характерна метастабильным фазовым разделением метастабильной жидкости «жидкость – жидкость» («ж – ж») (рис. 25). Максимум купола находится при 975°C и 14 мол.% Li_2O . Вязкость при этом составляет $\sim 10^{4.7}$ П. Таким образом, при получении стекол из переохлажденной жидкости большая область составов даёт непрозрачные стекла из-за опалесценции.

2.1.3 Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (диаграммы состояния)

В системе образуется несколько химических соединений с индивидуальной структурой (рис. 26): дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (1:2), конгруэнтное плавление при 874°C ; метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (1:1), конгруэнтное плавление при 1089°C ; ортосиликат $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, инконгруэнтное плавление при 1118°C . По последним данным образуется и соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ (1:3), инконгруэнтное плавление, перитектика при 860°C . Метастабильное фазовое разделение «ж-ж» характеризуется куполом с максимумом при 860°C при составе ~ 7.5 мол.% Na_2O . Вязкость при этом составляет $\sim 10^7$ П. Стёкла составов в области ликвации могут быть получены как прозрачными, так и опалесцирующими (см. ниже).

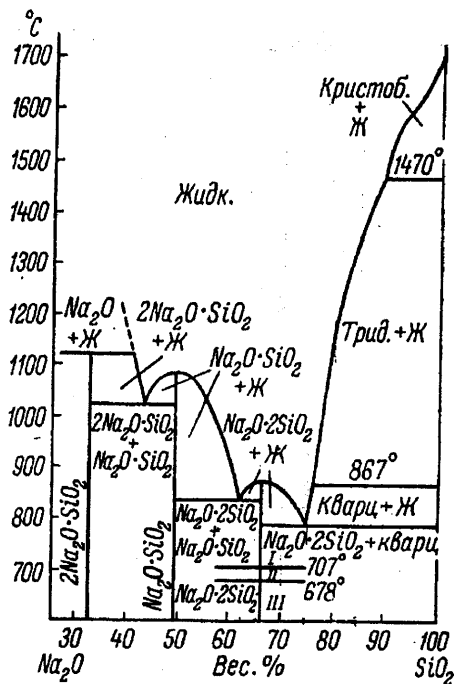


Рис. 26. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

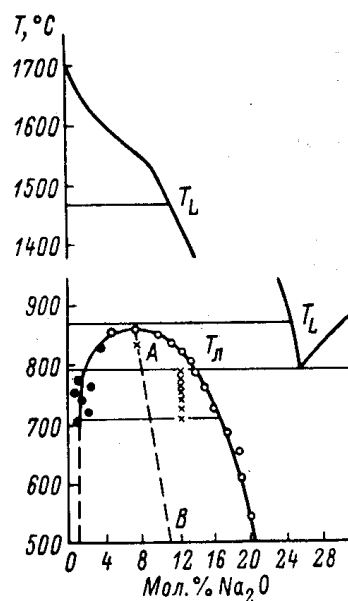


Рис. 27. Диаграмма фазового разделения в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

2.1.4 Система $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (диаграмма состояния)

В этой системе образуется три конгруэнтно плавящихся соединения – метасиликат калия $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ с температурой плавления 976°C , дисиликат $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ с $T_{\text{пл.}} 1045^\circ\text{C}$ и тетрасиликат $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ плавящийся при 770° . Ортосиликат находится за границей стеклообразования и для наших целей не интересен.

Температура максимума купола метастабильного фазового разделения «ж–ж» по данным малоуглового рентгеновского рассеяния около 380° (при составе ~ 9 мол. % K_2O), что *ниже* T_g , то есть вязкость при этой температуре превышала бы 10^{13} П. Процесс фазового разделения при столь большой вязкости осуществить практически невозможно. Обычно положение этой температуры находят по результатам анализа структуры (электронная микроскопия, рассеяние света и др.). В случае калиевой системы этих исследований сделать нельзя.

По теории Дебая размер области неоднородности, находимой по результатам малоуглового рентгеновского рассеяния, L , связан с расстоянием действия межмолекулярных сил l (порядка ангстрема) и с

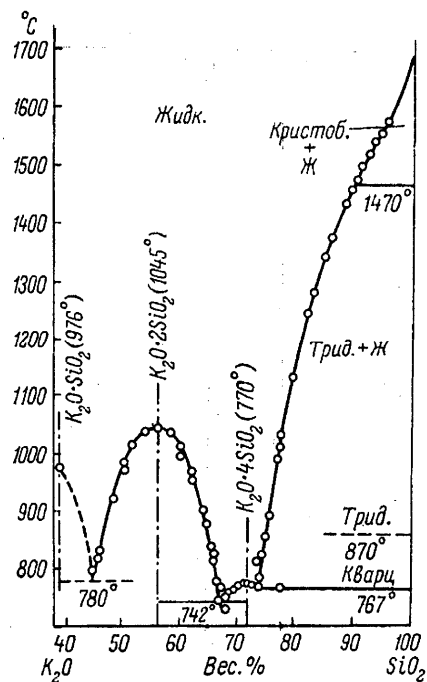


Рис. 28. Диаграмма состояния системы $K_2O - SiO_2$.

2.1.5 Структурные единицы, их взаимоотношения, структурные мотивы каркаса

Структурные единицы (с.е.) определены составом химических соединений, образующихся в системе. Реакции их образования просты и показывают, как разрушаются мостиковые связи и откуда берутся немостиковые кислороды (рис. 29).

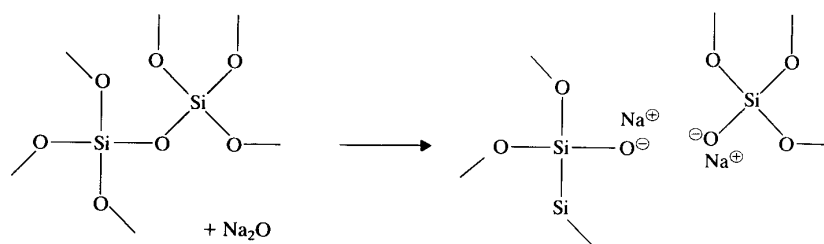


Рис. 29. Схема образования немостиковых связей кислорода и процесса деполимеризации кремнекислородного каркаса.

Структурные группы силикатов образуются соединением различных с.е. Они имеют общие черты, определенные стехиометрией и различия, диктуемые различием радиусов катионов. При этом каждый тип с.е., сочленяясь с себе подобными, образует в пространстве либо трехмерный каркас (кремнезем, *четыре* мостиковые связи), либо слои, (соединения $R_2O \cdot 2SiO_2$, *три* мостиковые связи, рис. 30, слева), либо цепи ($R_2O \cdot SiO_2$, *две*

критической температурой $T_{кр.}$ соотношением

$$L^2 = l^2 \cdot [T_{кр.} / (T - T_{кр.})].$$

По результатам малоуглового рассеяния, которые дают температурную зависимость L , можно поэтому определять положение $T_{кр.}$, даже если эта температура не достигнута.

Выполнение закона Дебая является критерием отнесения неоднородной структуры именно к фазовому разделению «жидкость-жидкость».

мостиковые связи, рис. 30, справа). Причина – именно в различном количестве **мостиковых** связей Si–O, способных соединять тетраэдры друг с другом. Структурные единицы в основном сохраняются и в расплаве, поэтому их тип и характер пространственного соединения и определяют всю совокупность **свойств** стекол, образующихся из расплавов.

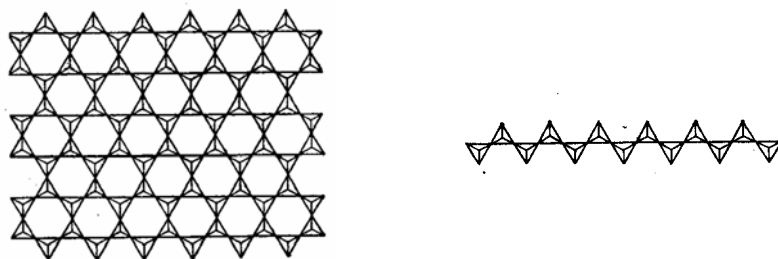


Рис. 30. Слои из тетраэдров, имеющих только три мостиковых связи, в структуре дисиликатов (слева); цепи из тетраэдров, имеющих только две мостиковые связи, в структуре метасиликатов (справа). По Н.Н.Белову.

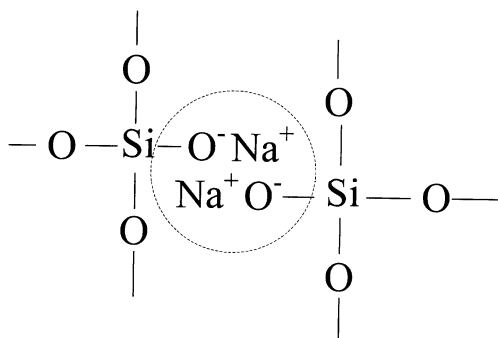


Рис. 31. Схема образования квадруполя.

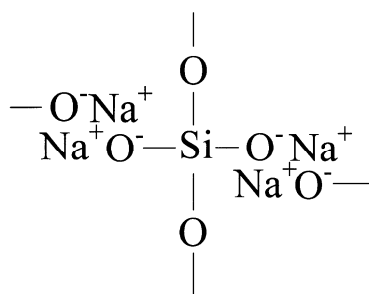


Рис. 32. Схема взаимодействия квадруполей метасиликатных цепочек.

Между собой слои связаны за счет ионных взаимодействий катионов с немостиковыми кислородами соседних слоев. Это – квадруполи, в которых два диполя, принадлежащих разным тетраэдрам, максимально сближаются и компенсируют свои заряды (рис. 31). В метасиликатах сближаются квадруполи из соседних цепочек (рис. 32). Следует заметить, что реальные координационные числа щелочных катионов в стеклах значительно выше, чем те, которые приведены на этих схемах, однако и расстояния «катион-кислород» немного различаются. Реальная координация в полярных областях могла бы быть предметом обсуждения за рамками настоящего курса, поскольку тот принцип, который изложен здесь, вполне достаточен для понимания основных фактов, связанных со структурой и свойствами щелочносиликатных стекол.

Соединения с тремя мостиковыми связями – ортосиликаты (например, ортосиликат $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $T_{\text{пл.}} 1118^\circ\text{C}$) - в тех же условиях охлаждения

расплавов стекол не образуют, так как мостиков мало и для образования протяженных мотивов их недостаёт. Это – «островные» структуры.

Если расстояние Si–O в кремнеземе 1.61- 1.62 Å, то в *мостиковой* связи в *силикатах* оно равно 1.63÷1.64 Å, а в *немостиковой* связи (в них же) - 1.58 Å.

Размеры катионов в Å (для к.ч. 6, по Гольдшмидту) даны в таблице.

Катион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Радиус, Å	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65

Размер катиона определяет энергию взаимодействия между слоями (кольцами) в структуре кристаллов и склонность к фазовому разделению в жидкости.

Вследствие неизбежного термического разложения каждого силиката в расплаве, существует подвижное равновесие между количествами различных структурных групп. При каждом составе всегда имеется набор структурных групп, но преобладают те, которые по составу ближе к устойчивым соединениям. При изменении температуры содержание определенных групп изменяется (рис. 33).

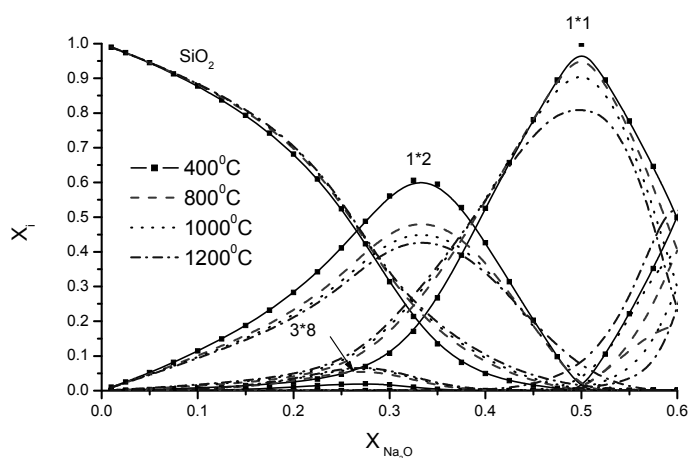


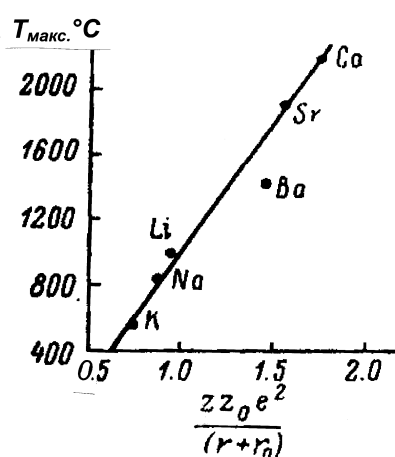
Рис. 33. Соотношение между структурными группами, образующих кремнезём и силикаты натрия, в системе Na₂O-SiO₂, от температуры и состава. В.А. Shakhmatkin, N.M.Vedishcheva and A.C. Wright . *J. Non-Crystalline Solids*, 2001, vol. 293-295, p. 220-226.

2.1.6 Сопоставление областей фазового разделения «жидкость – жидкость»

Температура максимума купола ликвации, так же как и его состав, систематически изменяются в зависимости от вида катиона (рис. 34 и таблица). Сила поля катиона определяется как отношение произведений

зарядов кислорода и катиона к расстоянию «катион - немостиновый кислород». Этот параметр, введенный немецким ученым А.Дитцелем в 40-х годах прошлого века, характеризует напряженность поля при электростатическом взаимодействии. Чем меньше размер катиона и чем выше его заряд, тем более полярна ионная связь в ионогенной группировке. Сила поля катиона в калиевой системе наименьшая. Наименьшая ионность связи в этих системах - в кремнезёме.

Фазовое разделение жидкости на полярную и неполярную структурные части протекает легко при высоких температурах, однако уменьшение ионности взаимодействия способствует образованию однородных расплавов и при высоких температурах. Эти соотношения напоминают известное правило «подобное растворяется в подобном».



Зависимость температуры максимума купола ликвации от вида катиона			
оксид R ₂ O	мол. % при T _{крит.}	T _{крит.} , °C	T _g , °C
Li ₂ O	14	~975	510
Na ₂ O	7.5	860	656
K ₂ O	~ 9	≤500	560

Рис. 34. Положение максимума купола ликвации в двухкомпонентных силикатных системах с оксидами R₂O и R'O в зависимости от силы поля катиона. (Н.С. Андреев и др., см. сноску в начале главы).

2.1.7 Методы изучения строения стекла

Всё, что мы знаем о строении стекла, является результатом изучения структуры разными методами. Если в кристаллах исследования структуры в значительной степени облегчаются существованием кристаллической решетки, то в стеклах, которые являются разновидностью жидкостей, всё обстоит по-другому. При изучении стекол используют очень широкий арсенал методов, каждый из которых специфичен по возможностям, трудоемкости и требованию к квалификации исследователя.

- *Дифракционные методы (рентгеновское и нейтронное рассеяние). Малые и большие углы.* Рассеяние под большими углами (более ~ 10°) позволяет определить структуру ближнего и среднего порядков, рассеяние под малыми углами (менее 5°) используется для установления неоднородного строения с размером неоднородностей

более $\sim 10 \text{ \AA}$). Результаты «большееуглового» рассеяния обычно стремятся связать с данными *электронной микроскопии*. Эти методы называются «прямыми» и в квалифицированном исполнении дают самую надёжную информацию о структуре.

- *Рентгеноэмиссионная спектроскопия (разные виды)*. Эти методы используют то обстоятельство, что спектры рентгеновского излучения, испускаемого образцом в результате высокоэнергетических воздействий, зависят от структурного состояния атома (иона), который является эмиттером излучения, и от характера его химических связей.
- *ИК-спектроскопия (колебательная)*. Колебательные движения атомов системы зависят от того, каковы силовые постоянные, характеризующие взаимные смещения атомов относительно их соседей, и как расположены эти соседи. Колебательный спектр, соответственно, определен структурой. Однако этот метод обычно требует калибровки. Расшифровка спектра стекла или расплава требует знания спектров кристаллических химических соединений, образующихся в данной системе. Сведений об упорядоченности ИК-спектроскопия в простом варианте дать не может.
- *Рассеяние света (мандельштам-бриллюэновское, релеевское и рамановское)*. Эта область спектроскопии использует взаимодействие излучения с колебаниями решетки (М.Б., рамановское) и с неоднородностями структуры (релеевское) и позволяет судить о структуре вещества и структуре его колебательного спектра.
- *ЯМР и его виды*. Ядерный магнитный резонанс использует взаимодействие ядерного магнитного момента ядра элемента, входящего в состав стекла или расплава, с магнитным полем переменной частоты, в котором находится образец. Условия резонанса определяются структурным состоянием элемента (его координационным числом), характером химических связей, определяющих эту координацию. Разновидности метода позволяют изучать не только твердые стекла, но их расплавы. Это один из самых эффективных методов изучения структуры неупорядоченных систем, который иногда также относят к разряду «прямых» структурных методов.
- *ЭПР*. Электронный парамагнитный резонанс изучает взаимодействие парамагнитных центров в стекле (они могут принадлежать атомам структуры, дефектам структуры, которые производят высокая температура, ионизирующее излучение и др. воздействия), с переменным магнитным полем. Таким образом удаётся идентифицировать вид дефекта (или валентное состояние атома), концентрацию и пр. детали структуры.
- *Диэлектрическая и механическая спектроскопии*. Эти методы используют условие резонанса между процессами, происходящими в

теле (которые связаны с появлением или со смещением диполей или подвижных частиц), с переменным полем, в котором находится образец (переменное электрическое или механическое воздействие). Поглощение энергии поля соответствует резонансу, из характеристик которого можно судить о кинетике этих процессов и их природе.

- *Моделирование.* Методы молекулярно - динамического моделирования в принципе позволяют проверить адекватность структурных и других представлений о стеклах и о стеклообразующих расплавах. Это – расчётные компьютерные методы, в модель которых закладывается для достаточно большого числа частиц (не менее ~100) их масса и конкретный вид межатомного потенциала. Эти методы сейчас очень распространены, но следует помнить, что доказательная и информационная ценность таких расчётов предопределена тем, что постулировано в самой исходной модели. Если условия рациональны, вероятность результата наибольшая, но и он всегда требует сопоставления с прямым экспериментом.

Этот перечень далеко не исчерпывает все возможности экспериментальных исследований. Чаще всего необходимо сопоставление различных результатов, чтобы появилась уверенность в правильности научных выводов, причём совершенно необходимо опираться на хорошую физическую теорию. В любом случае использование каждого метода требует от исполнителя высочайшей квалификации и самокритики.

2.1.8 Кристаллизационная способность и ее связь с диаграммой состояния

На рис. 35 представлена концентрационная зависимость логарифма G - логарифма *обратной* скорости роста кристаллов (в её максимуме). Аналогична зависимость и для обратной скорости зарождения при той же температуре. Самая *маленькая* скорость – при составах *эвтектик*.

То, что эвтектические составы всегда имеют пониженную кристаллизационную способность, было известно ещё из работ 20-х годов 20 века (см. Е.Я.Мухин и Н.Г.Гуткина, *Кристаллизация стекол и методы её предупреждения*, Оборонгиз, М., 1960). Объяснение этого обстоятельства связывает особенности структуры жидких эвтектик (максимально однородное распределение частиц) и *минимум* температуры ликвидуса с затрудненностью пространственного разделения частиц из-за повышенной вязкости. Вязкость от состава меняется плавно, но минимальное значение температур начала кристаллизации в эвтектике приводит к самым большим значениям вязкости при температурах, где процесс кристаллизации возможен. Составы устойчивых соединений ***всегда*** имеют повышенную кристаллизационную способность. Разработка технологичных стекол должна исходить из близости их состава к эвтектическому.

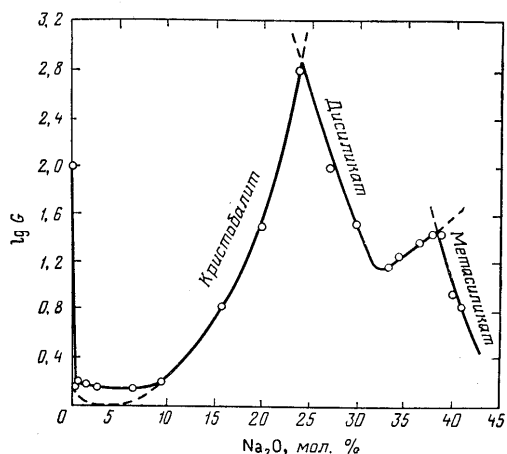


Рис. 35.

Величина обратной скорости роста (в её максимуме по кривой Таммана) кристаллических зародышей для расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ от состава. Из книги: Г. Роусон, *Неорганические стеклообразующие системы*, М., Мир. 1972

2.1.9 Зависимость вязкости, длины стекла и T_g от состава и строения

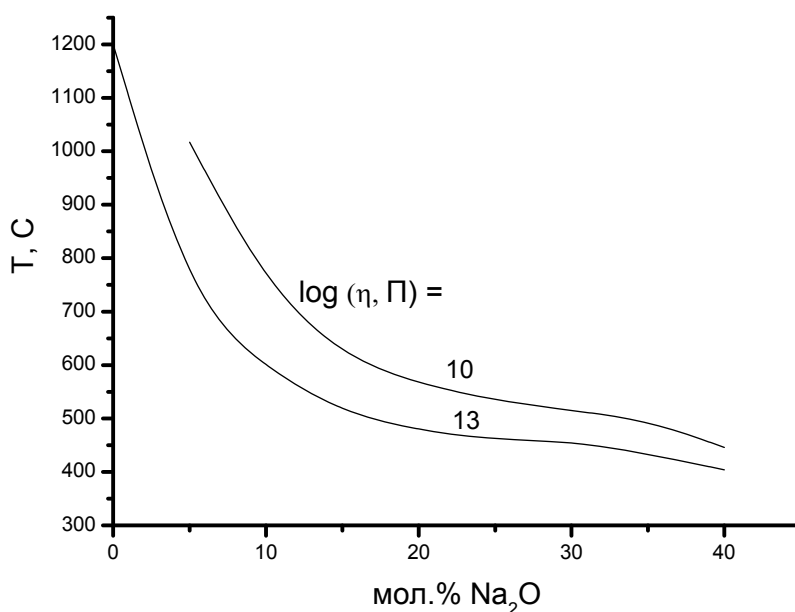


Рис. 36. Зависимость температур при $\lg(\eta, \Pi) = 13$ и 10 от состава в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Обобщение всех имеющихся к 2011 г. данных.

Влияние состава на положение T_g и температур, соответствующих значениям вязкости, меньшим чем 10^{13} П, показано на примере стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ на рис. 36 и 37. Снижение температур объяснимо структурными изменениями и соответствует тому, что вместо четырёх прочных связей $\text{Si}-\text{O}$ в кремнезёме появляются более ионные связи немостиковых атомов кислорода (вначале их всего одна, затем – две). В результате происходит деполимеризация структуры. Общий уровень ионности связей в системе возрастает. Поскольку переключение более

ионных связей требует меньших энергий активации, вязкое течение с ростом концентрации Na_2O происходит при меньших температурах.

Замена структурных единиц с *четырьмя* мостиковыми связями на единицы с *тремя*, а затем с *двумя* мостиковыми связями приводит к уменьшению длины стекла (росту его «фрагильности») и к росту энтропии активации вязкого течения в области стеклования. Это выражается в сближении температур для логарифма вязкости 13 и 10. Приводимые ниже рис. 37 и 38 поясняют эти изменения.

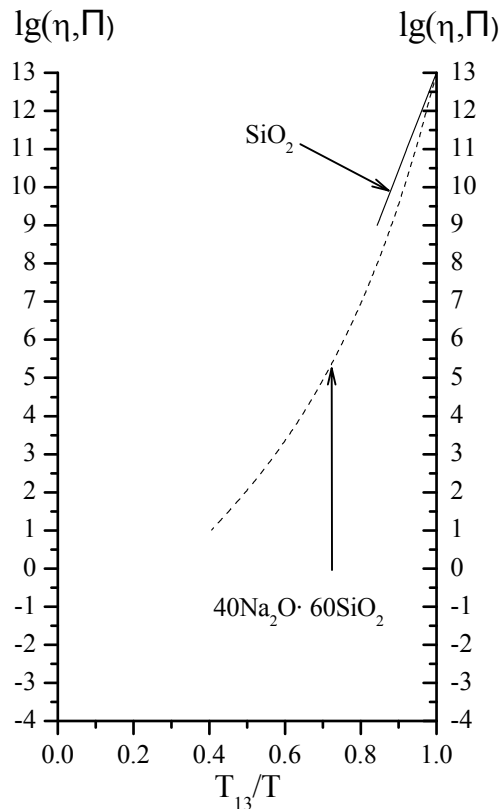


Рис. 37. Увеличение наклона кривой вязкости как функции приведенной температуры T_{13}/T при введении Na_2O в кремнезём.

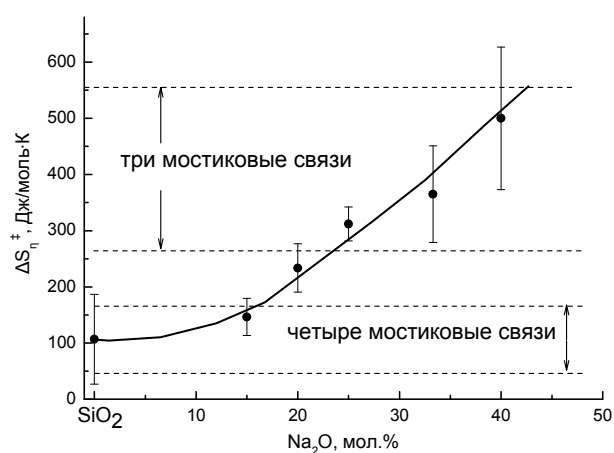


Рис. 38. Увеличение энтропии активации вязкого течения при T_g при введении в кремнезём Na_2O в результате изменения числа мостиковых связей структурных полиэдров. Немиллов, 1964, 2007.

2.1.10 Зависимость T_g от радиуса катиона

Температуры стеклования для составов с одним и тем же содержанием щелочного оксида возрастают с ростом радиуса щелочного катиона, см. рис. 39. Причина, видимо, в том, что чем меньше радиус катиона, тем сильнее его влияние на электронные плотности в связях Si–O, принадлежащих тому же тетраэдру, у которого локализован щелочной катион. Смещение электронных плотностей должно ослаблять эти связи, делать их более ионными (см. рис. 40). С ростом размера щелочного катиона это воздействие ослабляется. По этой причине энергия активации вязкого течения, определяемая переключением этих связей, растёт и T_g стёкол одинакового стехиометрического состава с ростом радиуса катиона увеличивается.

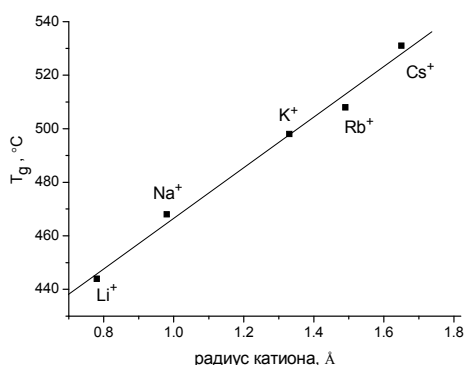


Рис. 39. Зависимость дилатометрически определенных T_g стёкол состава $\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ от радиуса катиона. По работе F.V.Natrup, H.Brachet, *Phys. Chem. Glasses* V.41, №2, 95, 2005.

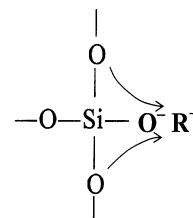


Рис. 40. Смещение электронной плотности связей под действием заряда катиона.

2.1.11 Зависимость T_g от проявления расщепления

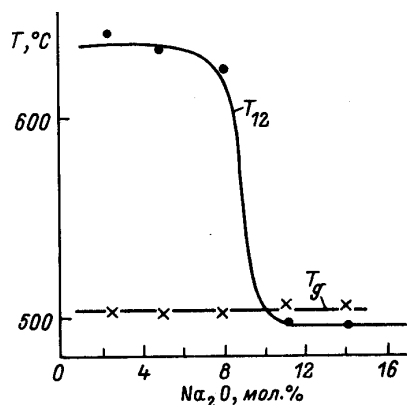


Рис. 41. Влияние состава на T_{12} и T_g стекол, составы которых лежат на одной коноде в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

преобладающей матрицы. Если слева от состава такой «инверсии» матрица включала в себя капли другой фазы, то после состава «инверсии» уже это уже другой расплав и слившиеся капли включают капли предыдущего типа. При переходе через состав «инверсии», вязкость меняется существенно, так как измеряется вязкость преобладающей в пространстве матрицы. Это экспериментально наблюдается во многих системах, когда T_g обеих матриц различаются несильно и могут быть охвачены измерениями на одном приборе (например, системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$). Примеры приведены на следующих ниже рис. 41-43⁴. Ступенчатое изменение температур, соответствующих определенной вязкости, обусловлено тем, что при вязком течении матрица «несёт» в себе капли, не влияющие на Ньютоновское течение. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ такого ступенчатого изменения в одном эксперименте наблюдать не удастся из-за сильного различия температур стеклования фаз. Однако если измерять вязкость при некоторой температуре ниже температуры купола ликвации, и при этой

Если некоторой области составов, согласно диаграмме состояния, происходит фазовое разделение по типу жидкость-жидкость, то где-то в середине области составов фазового разделение должна происходить смена состава пространственно

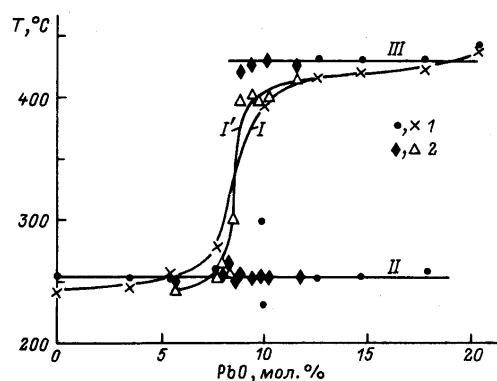


Рис. 42. Вязкость и T_g двухфазных стекол системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$. I, I' - T_{13} , II, III - T_g мало- и высоковязкой фаз, соответственно. I и 2 - данные разных авторов.

⁴ Из книги «Двухфазные стекла...» под ред. Б.Г.Варшала, см. сноску в начале главы.

температуре процессы дифференциации структур идут не очень быстро, можно выявить следствия предшествующих термообработок.

При этих термообработках фазы либо разделились, либо не разделились из-за того, что сами температуры этих термообработок были либо ниже, либо выше купола ликвации. На рис. 43 представлены такие результаты. Стекло, содержащее 14 мол.% Na_2O , подвергалось длительным термообработкам при температурах, отложенных по оси абсцисс. Стрелками показаны смещения значений вязкости в процессе измерений. Это связано с изменением состава жидких фаз, происходящим при

развитии фазового разделения.

Такого типа изменения чрезвычайно важны для практики отжига силикатных и боросиликатных кронов. Сами процессы фазового разделения используются в технологии получения молочно-белых стекол, в технологии «кварцоидов» и в других целях.

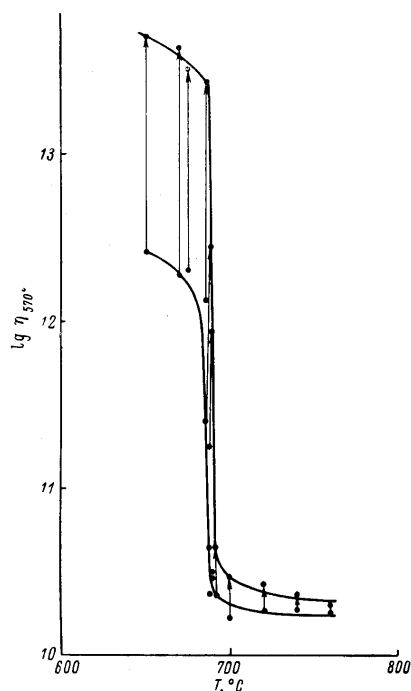


Рис. 43. Влияние тепловой обработки на вязкость стекла $13.9\text{Na}_2\text{O}\cdot 86.1\text{SiO}_2$ при 570°C .

2.1.12 Электрические свойства щелочносиликатных стекол

i. Значение этого свойства для науки о стекле и практики применения стёкол

Щелочные катионы вследствие ионного характера взаимодействия с кислородом в структуре стекла легко становятся подвижными. Благодаря этому даже при комнатной температуре они могут легко участвовать в обменных химических взаимодействиях со средами, с которыми контактирует стекло.

Если стекло контактирует с кислым раствором, то протоны, входя в поверхностный слой стекла, образуют в приповерхностном слое кремневые кислоты. Последние становятся заметными как пятна, это явление известно как химическое разрушение (пятнение поверхности). Чтобы повысить химическую устойчивость, необходимо знать

закономерности изменения способности щелочных катионов перемещаться по матрице стекла в зависимости от его состава. Тогда можно сознательно выбирать составы химически устойчивых стекол.

Если стекло контактирует с расплавом соли, то ионы расплава, отсутствующие в стекле, могут обмениваться с ионами в стекле и в поверхностном слое возникает градиент состава и, соответственно, показателя преломления. Такие процессы используются в современных технологиях (получение элементов для микрооптики, для оптоэлектроники и др.).

Здесь мы кратко рассмотрим лишь *некоторые* экспериментальные результаты изучения электрических свойств щелочносиликатных стекол, позволяющие составить качественные представления о подвижности ионов. В главе 11 этот раздел будет существенно дополнен и обобщён.

g. Числа переноса

Число переноса показывает, какая часть электрического тока переносится именно данным типом носителей тока (щелочными ионами, электронами или дырками, анионами). При наложении поля происходит электролиз стекла, катионы стремятся к катоду и разряжаются на нём. Метод Тубандта еще в конце 19 и в начале 20 веков использовался для определения типа носителей тока в стеклах и кристаллах. Его существо состоит в химическом анализе приэлектродных областей образца после протекания через образец определенного количества электричества (см. рис. 44). Было доказано, что во всех щелочесодержащих силикатных, боратных, фосфатных и др. оксидных стеклах *ток переносят катионы щелочных металлов*. В бесщелочных стеклах (содержащих двухвалентные катионы типа Pb^{2+} , Ca^{2+} и др.) ток переносится, вероятнее всего, примесными протонами. Поскольку при ионной проводимости на постоянном токе происходит приэлектродная поляризация, исследование проводимости лучше всего производить с электродами, изготовленными из амальгам (сплавов ртути со щелочным металлом, который в виде оксида входит в состав стекла). Ионы, разряжающиеся на катоде, восполняются ионами, входящими со стороны анода. Можно также производить измерения на переменном токе небольшой частоты.

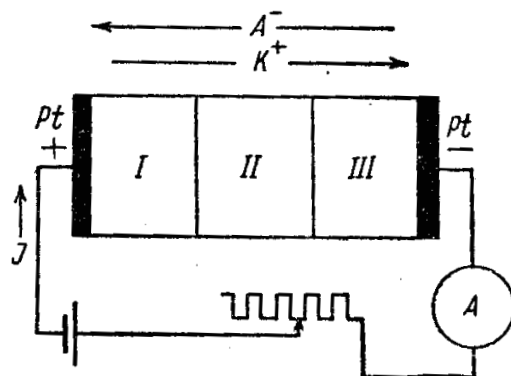


Рис. 44. Схема опыта для определения чисел переноса в твердых ионных проводниках. A^- - анионы, K^+ - катионы. I, II, III – части образца. Из книги: А.Ф.Иоффе, *Физика полупроводников*, Изд-во АН СССР. М.-Л. 1956.

к. Зависимость электропроводности от состава

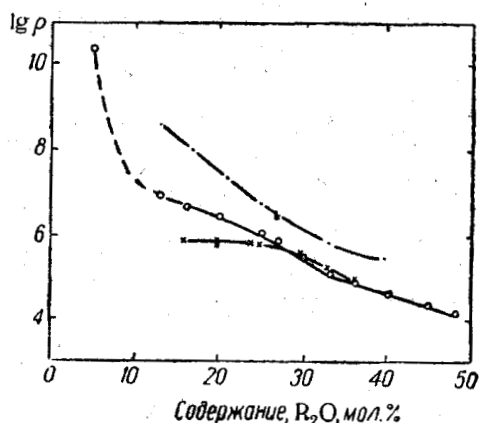


Рис. 45. Электросопротивление двухкомпонентных щелочносиликатных стёкол при 150°C. х- система Li_2O-SiO_2 , ○ – Na_2O-SiO_2 , ● – K_2O-SiO_2 . Из книги: О.В.Мазурин, *Электрические свойства стекла*. Изд. ЛТИ, Л. 1962.

Электропроводность (проводимость) является величиной, обратной удельному сопротивлению. Удельное сопротивление стекол ρ (Ом·см) существенно снижается при увеличении концентрации щелочных оксидов (рис. 45). Причина состоит как в увеличении концентрации носителей тока (щелочных ионов), так и в сильном уменьшении энергии активации проводимости.

Энергия активации проводимости (ΔE_σ) складывается из двух составляющих – энергии, требующейся для диссоциации (высвобождения) щелочного катиона из структурного узла, с которым он связан, $\Delta E_{дисс.}$, и удвоенной энергии активации подвижности, $2\Delta E_{подв.}$ Это

- энергия, требующаяся для преодоления невысоких барьеров при смещении в сетке стекла до попадания в устойчивое положение (рис. 46).

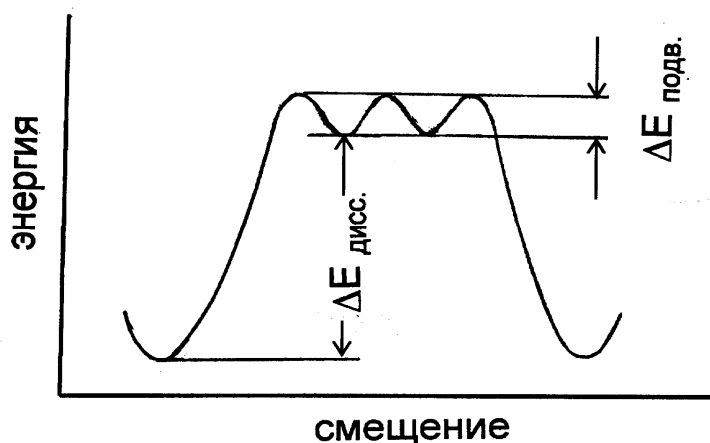


Рис. 46. Схема потенциальных барьеров при ионной проводимости.

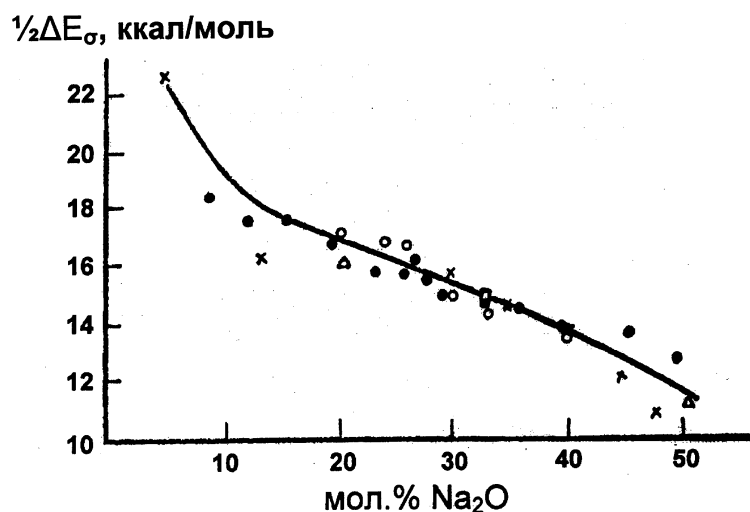


Рис. 47. Энергии активации проводимости стекол системы Na₂O-SiO₂ по данным различных авторов. С.В.Немилов, 1974.

На рис. 47 показано изменение $\Delta E_{\sigma}/2$ как функции состава⁵. Поскольку удельное сопротивление и проводимость связаны с энергией активации экспоненциальной зависимостью:

$$\sigma = 1/\rho = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\sigma}}{2RT}\right),$$

существенное изменение сопротивления с составом понятно.

⁵ Обращает на себя внимание сходство концентрационных зависимостей ΔE_{σ} и температур при вязкости 10^{13} П в тех же системах (см. выше). Последние соответствуют кривым концентрационной зависимости свободных энергий активации вязкого течения. Причина этого, несомненно, в том, что на обе энергии активации однотипно определены одними и те же изменениями структуры. Теоретическое обоснование таких взаимосвязей дано недавно С.В.Немиловым (*Физика и химия стекла* т. 36, № 3, с.515 (2010)).

Свободная энергия активации проводимости всегда меньше, чем энергия активации вязкого течения, потому что ионы связаны с каркасом дальнедействующими кулоновскими силами и для их смещений требуются меньшие энергетические затраты. Как мы увидим позже (глава 11), рост диэлектрической проницаемости среды с увеличением концентрации ионогенных компонентов способствует уменьшению энергии активации ионных смещений.

l. Полищелочной эффект

Своеобразие ионной проводимости в том, что при замещении в составе стекла одного щелочного иона на другой ион (например, Na^+ на K^+) удельное сопротивление резко возрастает («эффект двух щелочей»). Оно становится намного больше, чем можно было бы ожидать в предположении аддитивных изменений энергии активации. Пример

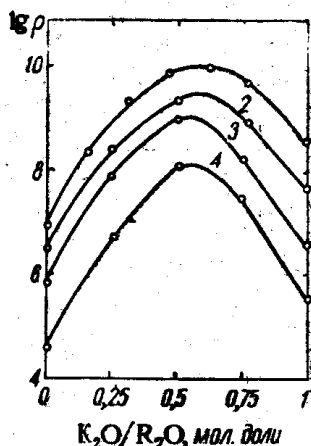


Рис. 48. Полищелочной эффект в силикатных натриево-калиевых стеклах при 150°C. Содержание R_2O 1-13; 2-20; 3-30 мол.%. Из книги: О.В.Мазурин, *Электрические свойства стекла*. Изд. ЛТИ, Л. 1962.

показан на рис. 48. Чем больше разница в размерах взаимозамещаемых катионов, тем больше увеличение сопротивления. Этот эффект нельзя объяснить ни закупоркой каналов, освобождаемых в стекле одним ионом при попадании в них ионов большего размера, ни пространственной блокировкой структур, подобной фазовому разделению. Напротив, было показано, что такие стекла высокооднородны. Этот эффект наблюдается и при одновременном присутствии в составе стекла трёх и более щелочных оксидов.

Практическая значимость этого эффекта очень велика. В частности, можно повышать химическую устойчивость стекол, замещая в составе стекла часть катионов одного вида на другой, поскольку подвижность катионов и их обмен с протонами из кислой среды при этом уменьшаются.

т. Внутреннее трение и подвижность элементов стекла

Под *внутренним трением* подразумеваются *механические потери* в образцах, связанные с резонансным поглощением энергии механических колебаний образца на внутрискруктурных переходах. Добротность Q , логарифмический декремент затухания колебаний образца λ , тангенс угла механических потерь $\tan\delta$ связаны с частотой колебаний образца $\omega = 2\pi f$ и со временем релаксации структурных переходов в образце τ соотношением

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \tan\delta = 2.3026\lambda/\pi,$$

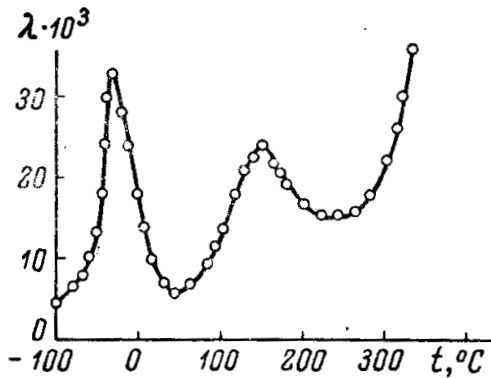


Рис. 49. Механические потери в стекле $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$. $f = 0.4$ Гц. J.E.Shelby, D.E. Day, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1969, V.52, № 4, 169.

где Δ – сомножитель, определяемый разностью мгновенного и равновесного модулей сдвига.

Обычно задают частоту колебаний образца и изменяют температуру. Максимумы поглощения соответствуют условиям резонанса.

На рис. 49 показан пример экспериментальных данных для натриевосиликатного стекла при частоте вынужденных колебаний 0.4 Гц. Максимум чуть ниже 0°C соответствует поглощению механических колебаний на подвижных катионах Na^+ , энергия активации резонансных переходов внутреннего трения совпадает с таковой

для электропроводности⁶. Максимум в области 150°C связан с активированными смещениями немостиковых атомов кислорода. Поднятие кривой выше 300°C обусловлено переходу к резонансному поглощению, связанному со стеклованием (движение немостиковых атомов кислорода). Точное положение максимума последнего процесса можно определить, зная частоту вынужденных колебаний, кривую вязкости и модуль сдвига (по соотношению Максвелла).

При увеличении частоты испытаний ω в экспериментах по внутреннему трению положение максимумов поглощения смещается в сторону более высоких температур.

Эксперименты такого рода оказываются полезными при изучении проблемы физического старения стекла и при использовании стекол в условиях меняющихся частот.

2.1.13 Плотность и механические свойства

Плотность стекол с увеличением содержания щелочных оксидов в целом возрастает из-за образования более плотноупакованного каркаса (с отклонением для оксидов Na_2O и K_2O) и из-за увеличения молекулярного веса щелочных оксидов соответственно их положению в Периодической системе. В таблице представлены значения плотности стекол, содержащих 33.3 мол.% R_2O . Модули при введении щелочных оксидов уменьшаются незначительно. Если принять значения модулей упругости (E и G) для SiO_2 за 1, то для составов с 33.3 мол.% R_2O они будут составлять 0.95 (для

⁶ Размерность электропроводности в системе единиц CGSE соответствует частоте.

значения E) и 0.90 (для значения G) от таковых для SiO_2 . В соответствии с этим коэффициент Пуассона, связывающий E и G соотношением $E = 2G(1+\mu)$, увеличивается от значений ~ 0.16 (SiO_2) до значений $0.26 \div 0.3$.

оксид	плотность, г/см ³
Li_2O	2.345
Na_2O	2.490
K_2O	2.470
Rb_2O	3.28
Cs_2O	3.8

Прочность стекол немного уменьшается при увеличении концентрации щелочных оксидов, однако это свойство измеряется с очень небольшой воспроизводимостью.

2.1.14 Особенности релаксационных процессов

Процесс изменения свойства $L(t)$ как функция времени t в подавляющем большинстве случаев описывается законом Кольрауша:

$$(L_t - L_{t=\infty}) / (L_{t=0} - L_{t=\infty}) = \exp[-(t/\tau)^\beta],$$

в котором имеется дробный показатель экспоненты β , причём $0 < \beta \leq 1$. При $\beta = 1$ получается простая экспонента. Показатель $\beta \sim 0.8$ обычен для средних концентраций щелочей (13 – 33 %) в области температур отжига. Изменение β с составом стекла может быть сведено к тому, что ростом содержания щелочи спектр времен релаксации сужается из-за упрощения

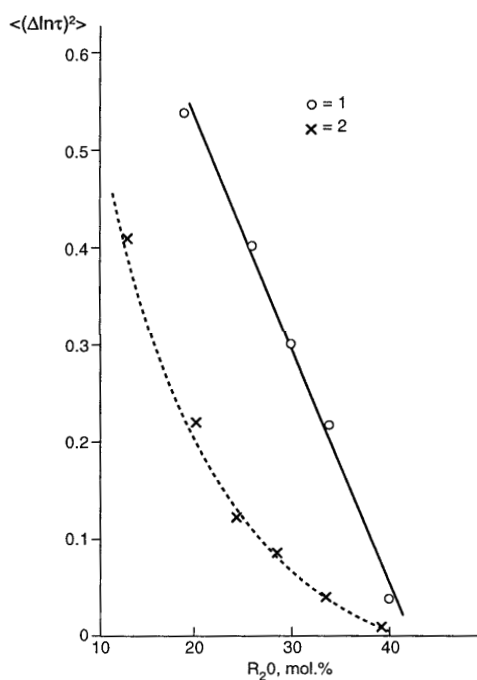


Рис. 50.

Изменение ширины спектра времен структурной релаксации в расплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (1) и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (2) при 900°C . (А.М.Никонов, В.Н.Богданов, С.В.Немилов, А.А.Шоно, И.Г.Михайлов. *Физ. и химия стекла*, 1982, т. 8, с. 694)

структуры. Это приводит к повышению β до 1. Свидетельством в пользу последнего обстоятельства служат результаты экспериментального изучения ширины распределения времен структурной релаксации в зависимости от содержания в расплаве щелочного оксида методами ультразвуковой спектроскопии (рис. 50).

Объясняется это более однородным строением и преобладанием ионных (ненаправленных) связей в расплавах с высоким содержанием щелочей.

С понижением температуры обычно β уменьшается. Строгой теории этих изменений параметра β пока не существует.

2.1.15 Химическая устойчивость

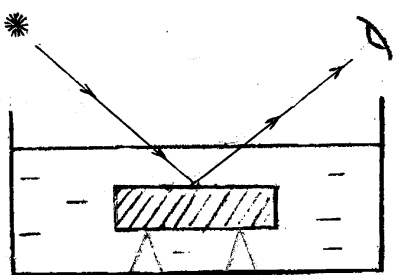


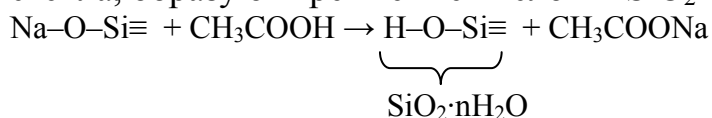
Рис. 51. Схема опыта определения времени пятнения стекла кислотным раствором.

Разрушение поверхности стекла при конденсации влаги, при действии паров воды, растворов кислот, щелочей в процессе изготовления оптической детали или эксплуатации прибора может привести в негодность оптическую деталь или весь прибор. Методика нахождения показателей *химической устойчивости* всегда предопределена областью использования стекла. Можно кипятить

порошок стекла (определенного гранулометрического состава) с кислотой и находить степень химического разрушения на основании последующего химического анализа раствора (определение количества вещества, перешедшего в раствор). Так обычно определяют этот показатель для стекол неоптического назначения, поскольку в таких опытах необходимо существенное разрушение материала.

Оптические стекла разрушаются не столь значительно и их исследуют по-иному. Свежеполированный образец стекла помещают в термостатируемую ванну (обычно это 50°C и 0.1н р-р уксусной кислоты или дистиллированная вода) и следят за изменением коэффициента отражения светового луча от поверхности (рис. 51). *Время пятнения* определено уменьшением этого коэффициента на 0.4%. Это время соответствует условию появления видимого глазом пятна на полированной поверхности (при стандартизированных условиях проведения такого опыта).

Протоны, обмениваясь со щелочными ионами в приповерхностном слое стекла, образуют кремневые кислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



Этот слой имеет иной показатель преломления, чем исходное стекло, и является причиной изменения коэффициента отражения (выявляется

пятно). После высыхания в результате отщепления воды остается трещиноватый слой кремнезёма («слой Гребенщикова»).

На рис. 52 схематически показана зависимость времени пятнания от содержания в двухкомпонентном стекле Na_2O . Очевидно, что наиболее устойчивы к разрушению стекла с небольшим (не более 5-10%) содержанием щелочи. Для калиевых стёкол в области малых концентраций кривая сдвинута немного вниз.

Такая зависимость определяет общий состав химически устойчивых оптических стекол обязательно как малощелочных. Химическая устойчивость, однако, повышается, как мы увидим дальше, при введении оксидов второй группы Периодической системы, оксидов бора, алюминия и при замене одного щелочного оксида другим (полищелочной эффект).

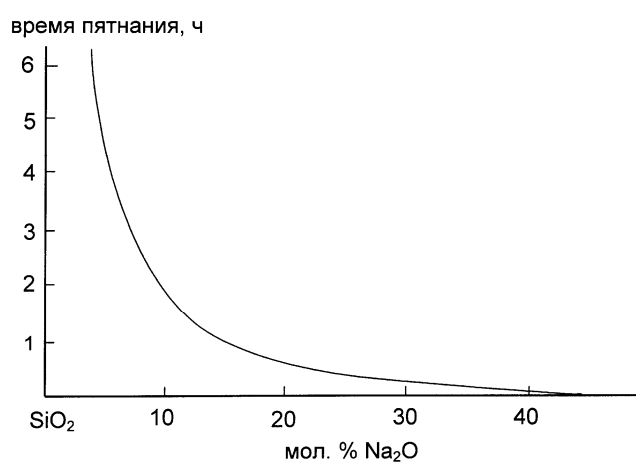


Рис. 52. Общий тип зависимости изменения времени пятнания стекол системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ кислым раствором от содержания в стекле Na_2O .

Стекла, содержащие более 33% R_2O химически неустойчивы, а стекло состава метасиликата натрия очень хорошо растворимо в воде, и раствор продается как силикатный клей.

Помимо показателя «пятнаемость» существует другой показатель - «устойчивость стекол к влажной атмосфере», о котором будет сказано в конце этого курса.

Каждый показатель позволяет определить класс или группу химической устойчивости стекла и, соответственно, возможность его использования в тех или иных устройствах и средах.

2.1.16 Оптические свойства

При увеличении концентрации щелочного оксида показатель преломления n_D для желтой линии Na (соответствует $\lambda = 589.3$ нм или 5893 \AA) постепенно увеличивается от 1.4601 (для SiO_2) до 1.57 (Li^+); 1.54 (Rb^+); 1.52 (Na^+); 1.52 (K^+) (для составов с 50 мол.% R_2O , данные частично экстраполированы по зависимостям, полученным для меньших концентраций щелочей). Здесь нет строгого соответствия приращения показателя и положения щелочного элемента в Периодической системе из-за специфики дисперсионных законов и характера структурного окружения каждого катиона в стекле.

Граница УФ прозрачности щелочносиликатных стекол, определяемая фундаментальным поглощением, по сравнению с кварцевым стеклом (КУ) сдвинута на 200-300 нм в видимую область и тоже зависит от содержания примесей.

На двухкомпонентных щелочносиликатных системах было выполнено подавляющее число научных исследований природы стеклообразного состояния и именно эти сведения стали фундаментом наших современных знаний о стекле.

2.2 Двойные системы со щелочноземельными оксидами

2.2.1 Области стеклообразования и области раслаивания

оксид	начало, мол. %	конец, мол. %	Радиус катиона, Å
O	нет сведений	10.8	0.34
MgO	40	43	0.78
CaO	29	~57	1.06
SrO	20	(40÷60)	1.27
BaO	15	(40÷60)	1.43

Щелочноземельные оксиды RO - это BeO, MgO, CaO, SrO и BaO. Оксид бериллия в практике не применяется из-за его токсичности.

Области составов, при которых образуются прозрачные стекла, обычно обогащены оксидом RO, потому что при его небольшом содержании происходит фазовое разделение «жидкость-жидкость» уже выше температуры ликвидуса.

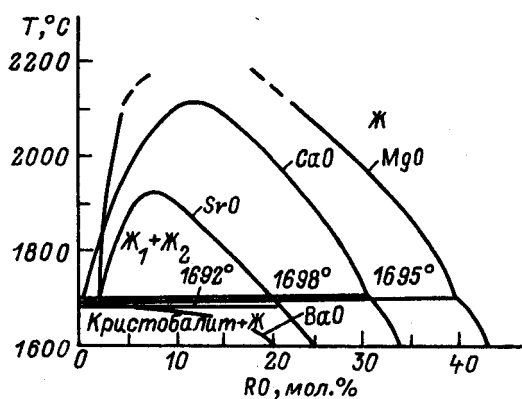


Рис. 53. Расположение областей стабильного раслаивания в жидком состоянии в системах RO-SiO₂.

Области образования прозрачных стекол приведены в таблице. Прозрачные стекла могут образовываться также при очень малых концентрациях RO (до ~ 3 мол. %).

Стабильное раслаивание в расплаве, которое предшествует появлению прозрачных стекол, прогрессирует с ростом силы поля катиона (таблица, рис. 53). В системе с BaO купол фазового разделения практически касается линии ликвидуса.

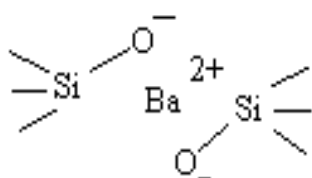
Температура максимума купола увеличивается с ростом обратной величины суммы радиуса катиона и радиуса кислорода (см. рис. 34).

2.2.2 Типичные соединения и структурные единицы

В двойных системах область стеклообразования кончается в поле кристаллизации метасиликатов. Здесь приводится сводка представляющих интерес двойных соединений ($T_{пл}$ в °C), в первом столбце указан щелочноземельный оксид.

Температуры плавления этих соединений почти в 1.5 раза выше, чем в

MgO	MgO·SiO ₂ перитект., инконгр. 1563	-	2MgO·SiO ₂ конгр.1860
CaO	CaO·SiO ₂ конгр. 1544	3CaO·2SiO ₂ инконгр., 1464 C	2CaO·SiO ₂ конгр., 2130
SrO	SrO·SiO ₂ конгр., 1578	-	2SrO·SiO ₂ >1700 C
BaO	-	BaO·2SiO ₂ конгр., 1420 C	2BaO·3SiO ₂ конгр.1450 C



соединениях со щелочными оксидами, что объясняется большей энергией решеток, образованных двухзарядными катионами. Элементами структуры в двухкомпонентных стеклах являются тетраэдры SiO_{4/2} и группы, связываемые катионами R²⁺ (рис. 54).

Рис. 54. Вхождение катиона Ba²⁺ в структуру.

2.2.3 Вязкость, зависимость T_g от радиуса катиона

Стекла с 40% RO имеют значения T_g в °C (вязкость $\sim 10^{13}$ П), приведенные в таблице.

Очевидно, что упрочняющая каркас роль катионов *убывает* с ростом

MgO	~800
CaO	~770
SrO	~720
BaO	690

радиуса и с ослаблением кулоновского взаимодействия в системе. Здесь соотношение *обратное* тому, которое мы видели выше для щелочных катионов. Причина в том, что, в отличие от щелочных ионов, двухзарядные ионы R²⁺ прочно связывают сами кремнекислородные тетраэдры. В щелочных

стеклах катионы образуют квадрупольи и связь кремнекислородных тетраэдров в местах расположения немостиковых кислородов происходит только за счёт взаимодействия «квадруполь-квадруполь» (рис. 31, 32), которое значительно слабее.

Расплавы при температурах ликвидуса имеют очень низкую вязкость, подвижны (~ единицы пуазов).

2.2.4 Электрические свойства (общая характеристика)

Энергия активации проводимости примерно в 1.5 – 2 раза выше, чем в системах со щелочными катионами (30 ÷ 40 ккал/моль). При комнатной температуре удельное сопротивление $\sim 5 \cdot 10^8$ Ом·см. Проводимость, по всей видимости, обусловлена примесями протонов (И.А.Соколов,

И.В.Мурин, И.Н.Нараев, А.А.Пронкин, *Физика и химия стекла*, т. 25, № 5, с.593 (1999)).

2.2.5 Показатель преломления стекол

Для стекол, содержащих ~ 50 мол.% RO, значения n_D имеют значения, приведенные в таблице.

MgO	1.5802
CaO	1.6281
SrO	1.6320
BaO	>1.64 (с 42% 1.645)

Показатели существенно выше, чем в двухкомпонентных стеклах, содержащих только щелочи. По этой причине BaO вводят в состав баритовых флинтгов БФ (в них содержится также и PbO).

Остальные оксиды широко используются в составах стекол различного технического назначения (строительное, медицинское, посудное, оконное и др.).

Примечание. В системах $R_2O_3 - SiO_2$ области стеклообразования очень узкие: с Al_2O_3 – от 0 до ~ 3-30 мол.% (размер области сильно зависит от массы расплава), с Nd_2O_3 – до 0.3 мол.%. Но с V_2O_5 стекла образуются во всей области составов $V_2O_5 - SiO_2$.

2.3 Системы $R_2O - R'O - SiO_2$

Стекла этих систем наиболее распространены в применениях, не связанных с прецизионной оптикой.

2.3.1 Общая характеристика областей стеклообразования

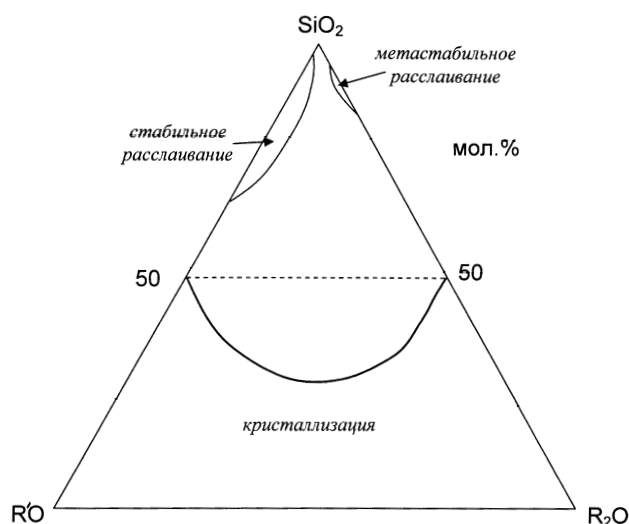


Рис. 55. Область стеклообразования в системах $R_2O-R'O-SiO_2$. Обобщенное представление.

Общее представление об областях стеклообразования в тройных системах даёт рис. 55. Для каждого конкретного сочетания оксидов R_2O и $R'O$ положение области своё.

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ представляет основу многих промышленных стекол: оконного, посудного, медицинского, строительного, для фотопластинок, простого термометрического и др).

Обычно часть CaO заменяют на MgO , вводят Al_2O_3 , часть Na_2O заменяют на K_2O (для повышения химической устойчивости). Оксиды железа в стеклах неответственного назначения (напр., бутылочного) присутствуют всегда как примеси.

2.3.2 Специфика изменений состава для стекол различного назначения; применение таких стекол в различных областях

Составы стекол этой группы систем относятся к самым ранним из известных. В молекулярных % состав таких стекол очень приблизительно можно найти из запоминающегося соотношения формулы



Конкретный состав оконного стекла в масс. %: SiO_2 71.5÷73; $\text{CaO}+\text{MgO}$ 9.3÷12.2; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 13÷15; Al_2O_3 0.7÷1.6; Fe_2O_3 0.1÷0.2. T_g около 540 °С.

Для осветления стекломассы вводят сульфат натрия (это даёт содержание в стекле некоторого количества сульфатов, соответствующего $\text{SO}_3 \sim 0.6$).

В стеклах медицинского назначения содержится ~ 4-7% V_2O_5 и 1.5-6 Al_2O_3 , что необходимо для повышения химической устойчивости к медицинским реагентам.

Пропускание наиболее «чистых» стекол максимально в области 300 - 2800 Å (0.3 – 2.8 мкм). Показатель преломления n_D 1.51 – 1.53.

В оптике стекла применяют в неответственных деталях.

2.3.3 Основные принципы технологических процессов производств

i. Ванные печи, выработка по методу Фурко

Производство стекол массового применения издавна осуществляют в специальных устройствах, называемых ваннами печами. Принцип их действия показан на рис. 56.

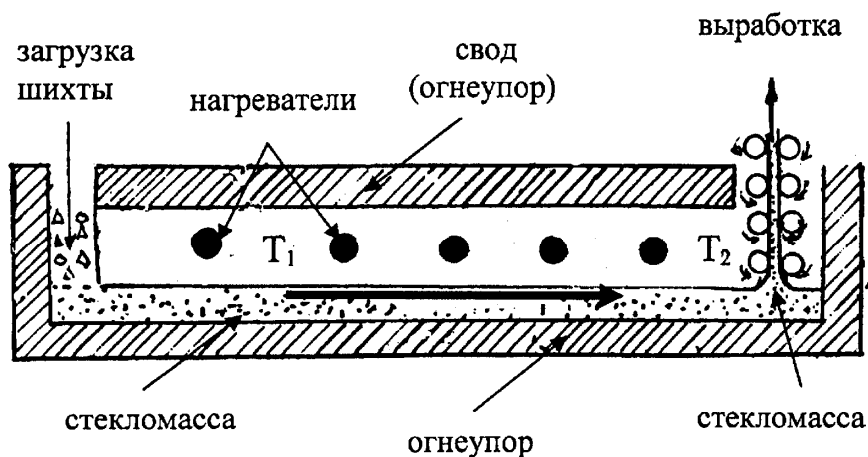


Рис. 56. Принцип устройства и работы ванной печи (вид сбоку).

Печь представляет сложное инженерное сооружение, главной частью которой является рабочая камера, которая состоит из бассейна и пламенного пространства. Бассейн - это продолговатая, горизонтально расположенная емкость, выложенная огнеупором (для каждого производства тип огнеупора свой).

Газовое пространство имеет свод из огнеупора и обеспечивает расположение газовых горелок, которые создают обогрев и нужную температуру в каждой зоне. Если обогрев производится электричеством, электроды либо погружаются в стекломассу, либо электродами служит огнеупор (специального состава), которым выложено дно и стенки бассейна. Засыпка шихты ведётся в одном конце бассейна (на схеме слева). В левой части температура T_1 выше, чем в правой части (T_2). Это создаёт поток стекломассы в направлении, показанном стрелкой (в нижней части слоя стекломассы, имеющем толщину до ~ 1 м, слабый поток стекломассы имеет противоположное направление, это обеспечивает перемешивание). По мере перемещения стекломассы вправо температура понижается и в выработочной зоне вязкость позволяет осуществлять съём стекломассы. Выработка может осуществляться разными способами. На рис. 56 показано, как вращающиеся валики забирают слой стекломассы, образующий плоский лист. Он вытягивается наверх, отжигается и режется на куски (способ Фурко, производство оконного стекла). Выработка может осуществляться и в горизонтальном направлении, стекломасса может забираться автоматами и превращаться в изделия (бутылки, заготовки для оптики и пр.). Детали устройства таких печей и их размеры и могут быть самыми разными – от нескольких метров (так варят некоторые оптические стекла) до сотен метров. Выработочные устройства также бывают самыми разными.

g. Флоат-процесс

Основным недостатком стекла, произведенного описанным способом, является его низкая оптическая однородность и низкая плоскостность поверхностей. В настоящее время во всех промышленно развитых странах используется так называемый «флоат-процесс», разработанный в Англии (фирма «Пилкингтон», 1970-е годы). Стекловаренная камера имеет длину около 150 м. Засыпка шихты (сода, кварцевый песок и пр.) идёт при $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, в той же камере идёт осветление (удаление пузырей) и гомогенизация ($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Затем стекломасса стекает в другую камеру, расположенную ниже, и имеющую температуру $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$; длина камеры ~ 75 м. В этой камере на дне бассейна находится расплав металлического олова (т.пл. олова $232\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для предотвращения окисления олова в эту камеру нагнетается газовая смесь из азота и водорода, состав которой непрерывно регулируется. Расплав растекается по поверхности олова,

которая совершенно плоская. Расплав с помощью направляющих устройств (ножей в форме дисков) направляется в другую камеру с более низкой температурой (от 600 до 100 °С), при этом лента стекла, сохраняющая уже сформированную совершенно плоскую поверхность, снимается с поверхности расплава олова. Далее производится отжиг ленты и резка на куски. Таким образом в мире производится примерно 95% всего листового стекла.

к. Варка в горшках

Оптическое стекло варят в *горшковых* и в *ваннных* печах. Выбор способа определен технологическими свойствами стекломассы и потребностью в количестве стекла. Одни марки стекол допускают использование обоих типов технологии, другие (например, легко кристаллизующиеся или требующие особо дорогостоящих химических реактивов), изготавливают *только* в горшках (тиглях).

Печи, обеспечивающие эту технологию, имеют разную конструкцию, которая определена размером тигля, максимальной температурой процесса, количеством тиглей, устанавливаемых в печь, а также свойствами стекломассы (летучестью компонентов и кристаллизационной способностью). Способ обогрева может быть самым разным (газовый, мазутный, электрический и т.д.). Представление о конструкции заводской горшковой печи даёт рис. 57.

Основной частью такого устройства является стекловаренный горшок (или тигель), который может устанавливаться в печь механическими приспособлениями, в который имеется возможность загружать шихту, и в который можно ввести (и, затем, вывести) механическую мешалку.

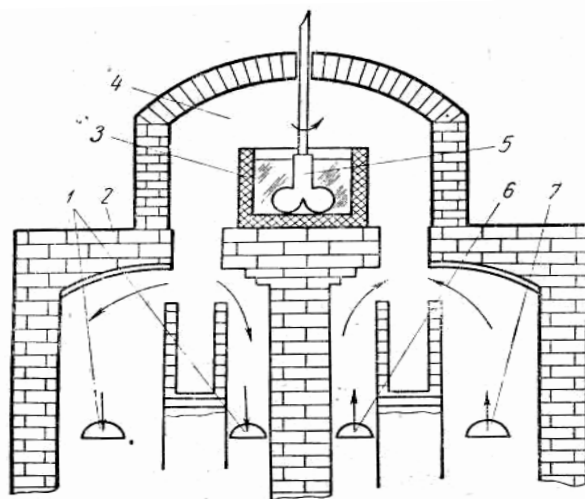


Рис. 57. Схема пламенной газовой печи для варки оптического стекла в одном горшке:

1 — отвод продуктов горения в регенератор; 2 — регенератор; 3 — горшок; 4 — рабочая камера печи; 5 — мешалка; 6 — подача в печь газа из регенератора; 7 — подача в печь воздуха

В лабораторных условиях используют небольшие тигли (емкостью 50-200 мл), изготовленные из кварцевого стекла, корундиза (основа Al_2O_3), платины или других материалов, что предопределено температурой варки, агрессивными свойствами расплава, и другими факторами. В лабораторных условиях всегда необходимо перемешивание стекломассы, удаление пузырей (при максимальной температуре, когда вязкость невелика).

В производстве *художественного стекла* применяют только варку в горшках, поскольку набор стекломассы делает каждый стеклодув отдельно и в разное время.

3. СИЛИКАТНЫЕ ФЛИНТЫ

3.1 Общие сведения о флинтах

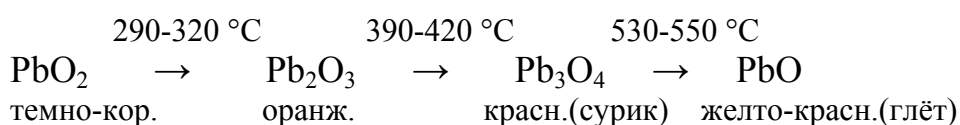
Стекла для оптики на основе оксидов свинца и кремнезёма известны с 17 века (Англия, варка в горшках без перемешивания). Эти стекла отличаются очень простым составом и сравнительно несложной технологией. Флинты – это класс стекол с высоким показателем преломления и относительно низким коэффициентом дисперсии. Сочетание этих параметров обеспечивается выбором химической основы. Именно она обеспечивает поляризацию кислорода и дисперсионные частоты, определяющие эти параметры. В большинстве случаев в состав входит оксид свинца PbO . Силикатные флинты чаще всего содержат кроме SiO_2 и PbO только щелочные оксиды (от 5 до 15 мол. %). $M_{PbO} = 223.21$; $M_{SiO_2} = 60.09$.

3.2 Система $PbO - SiO_2$

3.2.1 Область стеклообразования

Стекла образуются при содержании PbO от 0 до ~ 70 мол.% (90 мас.%). Цвет стекол при высоком содержании оксида свинца – желтый, из-за специфической «красящей способности» примесей оксида железа, об этом будет сказано позже.

Оксиды свинца чрезвычайно многообразны; их устойчивость изменяется при изменении температуры:



Обычно при варке стекол используют сурик, при варке стекла он даёт PbO с выделением кислорода.

3.2.2 Диаграмма состояния

По своим свойствам двухвалентный свинец очень сильно отличается от двухвалентных катионов, образуемых элементами II главной группы

Периодической системы (MgO, CaO и др.). На диаграмме состояния это выражается в отсутствии явной области расслаивания со стороны, обогащенной SiO_2 , а также в номенклатуре и строении химических соединений – силикатов свинца. Пока не удалось установить существования силикатов свинца, содержащих большее количество кремнезёма, чем его содержится в метасиликате ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ или PbSiO_3). Этот силикат устойчив и встречается в природе; название этого минерала – *аламозит*. Его кристаллическая структура изучена весьма полно.

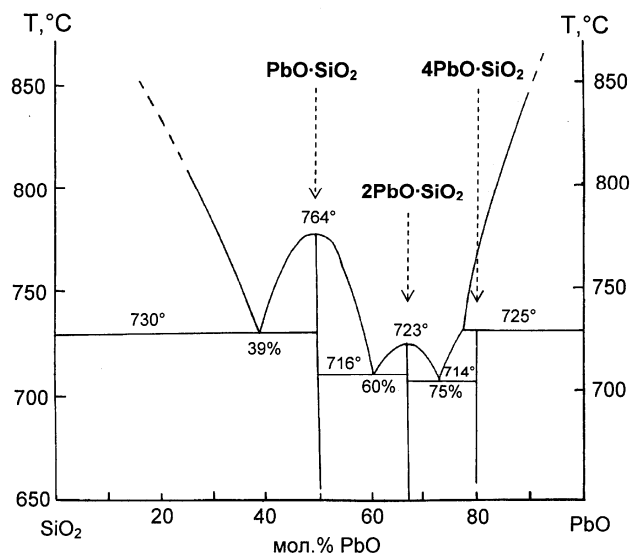


Рис. 58. Диаграмма состояния системы $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$.

3.3 Свойства и структура стекол системы $\text{PbO} - \text{SiO}_2$

3.3.1 Плотность

Плотность очень существенно возрастает с увеличением содержания PbO (рис. 59). По плотности бинарных стекол можно определять содержание

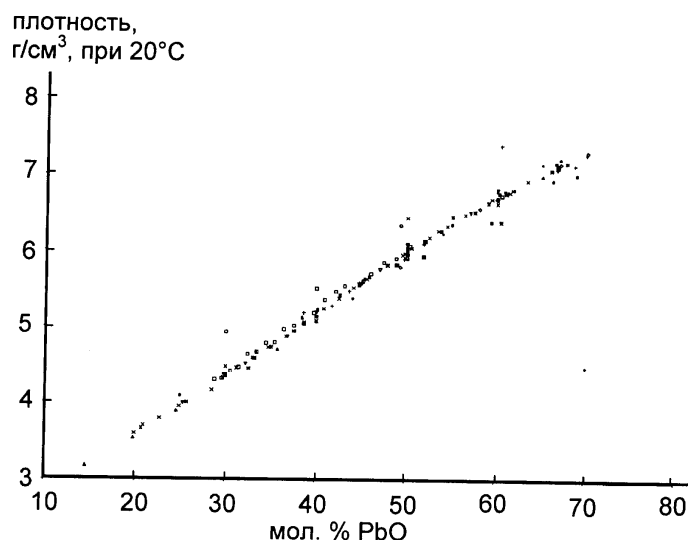


Рис. 59. Плотность стекол системы $\text{PbO} - \text{SiO}_2$.

КОМПОНЕНТОВ В СТЕКЛЕ НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА.

3.3.2 Показатель преломления

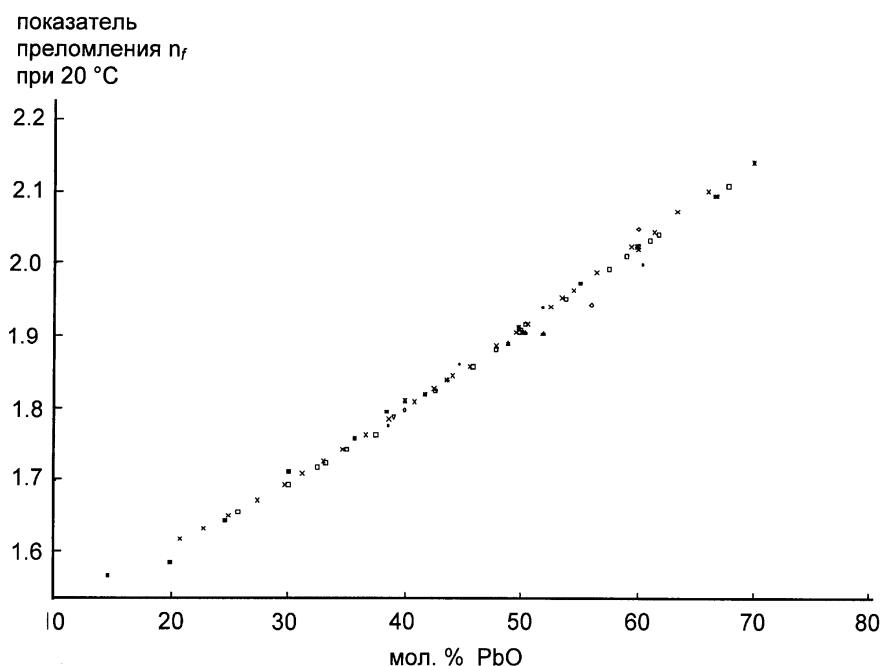


Рис. 60. Показатель преломления стекол системы PbO – SiO₂.
Обобщение всех известных данных.

Показатель преломления в зависимости от состава изменяется в чрезвычайно широких пределах (рис. 60), что придаёт этой группе стекол исключительную роль в оптике. Л.И.Демкина считала, что при 40 и 60 мол.% PbO на кривой зависимости показателя от состава существуют изломы, и они соответствуют составам эвтектик. Это рассматривалось ею как подтверждение кристаллитной гипотезы строения стекла. С точки зрения всей совокупности данных это, возможно и не оправдано. Однако Л.И.Дёмкина рассматривала данные только одной группы измерителей, для которых разброс результатов намного меньше, поэтому её заключения, возможно, и имеют логическое структурное объяснение. Однако, кристаллиты ли это или только структурные группы, соответствующие определенным химическим соединениям, - решить пока невозможно.

3.3.3 Вязкость и длина стекол

Оксид свинца чрезвычайно сильно снижает значения температур, соответствующих одинаковым значениям вязкости, - как в области размягчения, так и в области маловязкого состояний. Рис. 61 показывает характер изменения температур, соответствующих равным вязкостям, от состава. Видно, что с ростом содержания PbO кривые сближаются и стекла становятся «короче».

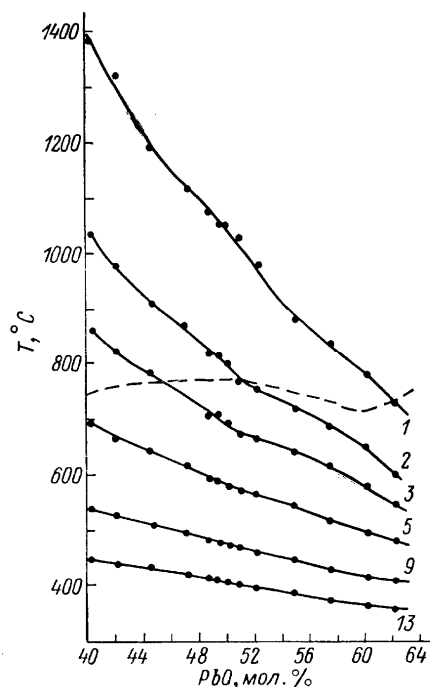


Рис. 61. Изокомы системы PbO-SiO₂.
Цифры у кривых – lg(η, Π).
Штриховая линия – ликвидус.
С.В.Немилов и А.И.Игнатъев,
1990.

Рис. 62. показывает, что энтропия активации вязкого течения, которая является мерой этого свойства, изменяется в области состава соединения

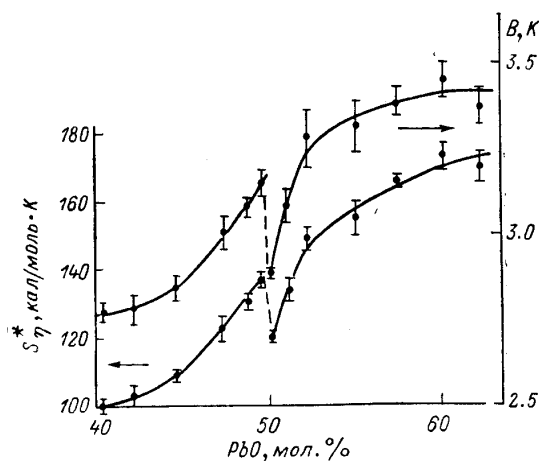


Рис. 62. Энтропии активации вязкого течения стекол системы PbO-SiO₂ в области T_g и экспериментальные значения коэффициента B в уравнении $g(\eta, \Pi) = A + B \cdot 10^4 / T$.
С.В.Немилов и А.И.Игнатъев, 1990.

PbO·SiO₂ скачком. По-видимому, это является следствием изменения типа структурных единиц и структура метасиликата PbO·SiO₂ играет существенную роль в структуре этих стекол.

Очевидно, что при большом содержании PbO стекла становятся очень короткими, как бы построенные из цепочек или молекул.

3.3.4 Электрические свойства

Удельное сопротивление ρ твердых стекол велико (~ 10¹³ Ом·см при 20°C). Природа носителей тока до последнего времени считалась не

выясненной. Однако изучение чисел переноса показало, что наиболее вероятен примесный характер проводимости протонами, а свинец непосредственно в проводимости не участвует (Соколов И.А., Мурин И.В., Нараев В.Н., Пронкин А.А. *Физика и химия стекла*, 1999. Т. 25. С. 593).

Стекла имеют высокую диэлектрическую постоянную, при 50 мол.% PbO $\epsilon_{\infty} = 19$. У них высок коэффициент вторичной электронной эмиссии (≥ 2). Это определяет применение этих стекол в микроканальных усилителях (приборы ночного видения).

3.3.5 Химическая устойчивость

Стекла практического назначения (флинты) обладают высокой устойчивостью. Однако уксусная кислота при продолжительном воздействии разрушает эти стекла, поскольку ацетат свинца легко растворим в воде.

3.3.6 Механические свойства

Стекла имеют невысокие модули упругости и микротвердость, они сравнительно легко разрушаются.

3.3.7 Структурная роль оксида свинца в этих стеклах

В отличие от других двухвалентных катионов, свинец при содержании PbO более 40 мол.% не образует связей за счет кулоновского взаимодействия.

Изучение структуры природного силиката алмазита $PbO \cdot SiO_2$ и стекол с высоким содержанием свинца (методы ЯМР, рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов) показало, что свинец образует пирамидальные группы PbO_3 и PbO_4 с атомами свинца в вершинах (их соотношение 1:2). Эти группы примыкают через атомы кислорода к метасиликатным тетраэдрам. Таким образом, атомы свинца участвуют в образовании структуры стекла не как модификаторы, а как стеклообразователи, но при этом существует цепочечная структура.

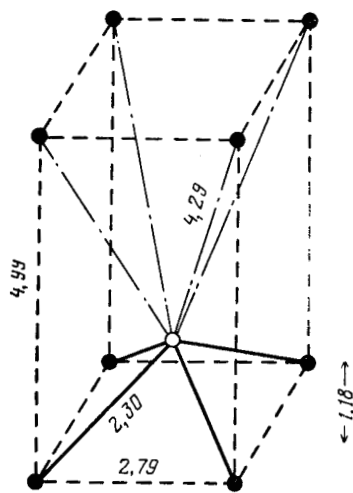


Рис. 63. Элементарная ячейка тетрагонального PbO. Расстояния в Å. K.Fajans, N.J.Kreidl, *J. Amer. Ceram. Soc.* V.31, 105, 1948.

модификаторы, а как стеклообразователи, но при этом существует цепочечная структура.

Для понимания строения этих групп полезна структура тетрагональной PbO (рис. 63). Здесь ясно видна неодинаковость расстояний Pb–O, соответствующая возможности выделения групп PbO₄ с атомами свинца в вершинах. Поскольку связи Pb–O слабы (их прочность ~ 110 - 166 кДж/моль), эти стекла имеют низкие температуры стеклования. Радиус катиона свинца Pb⁺² по Гольдшмидту 1.59 Å; это – большие атомы.

3.4 Стекла группы силикатных флинтв – общие характеристики составов и оптических свойств. Особенности окраски стекол с высоким показателем преломления

Стекла марок крон-флинт (КФ) содержат незначительные количества PbO. Примеры составов остальных стекол, типичных для флинтв (мол.%), и их некоторые оптические постоянные приведены в таблице (n_d соответствует желтой линии He $\lambda = 587.56$ нм). Уже в этом классе стекол мы встречаем одновременное присутствие в составе двух щелочных оксидов, что объясняется требованием повышения химической устойчивости.

T_g промышленных стекол в пределах 430 – 550 °С.

Типичные составы силикатных флинтв каталога оптических стекол России

(Из базы данных MDL[®]SciGlass-7.0. Institute of Theoretical Chemistry,
Shrewsbury, MA, 2005)

оксид	марки стекол			
	БФ12	ЛФ7	Ф2	ТФ10
SiO ₂	65.21	75.77	73.34	57.33
PbO	13.70	14.06	19.65	40.12
BaO	6.45	-	-	-
ZnO	5.75	-	-	-
K ₂ O	7.29	9.17	6.77	1.34
Na ₂ O	1.51	-	-	1.02
As ₂ O ₃	0.09	0.22	0.24	0.19
n_d	1.62604	1.57842	1.61655	1.80627
ν_d	31.2	32.27	29.29	21.5

С ростом показателя преломления стекла растет поляризуемость кислорода. При наличии красящих примесей (например, оксида железа) это приводит к повышенному поглощению в УФ области спектра, поскольку последнее по своему механизму связано с переносом электрического заряда. Перенос заряда под действием световых квантов в структуре от одних атомов к другим происходит в случае, если в составе стекла имеются примеси переменной валентности. Диэлектрическая

постоянная ϵ_{∞} и энергия переноса заряда E_D от кислорода к ионам Fe^{3+} взаимосвязаны. Чем легче поляризуем атом (т. е. чем выше диэлектрическая постоянная), тем меньшая энергия светового кванта требуется для смещения заряда по структуре. Эта взаимосвязь иллюстрируется приведенной на рис. 64 экспериментальной зависимостью, установленной А.А.Жилиным.

Концентрация Fe_2O_3 во всех стеклах, представленных на рис. 64, одна и та же ($5 \cdot 10^{-3}$ мас.%). Точки 1,2,3 – содержащие свинец германатные, силикатные и боратные стекла, остальные номера – стекла различных систем на силикатной и боратной основах со щелочами (или) с оксидом бария (не содержащие оксида свинца).

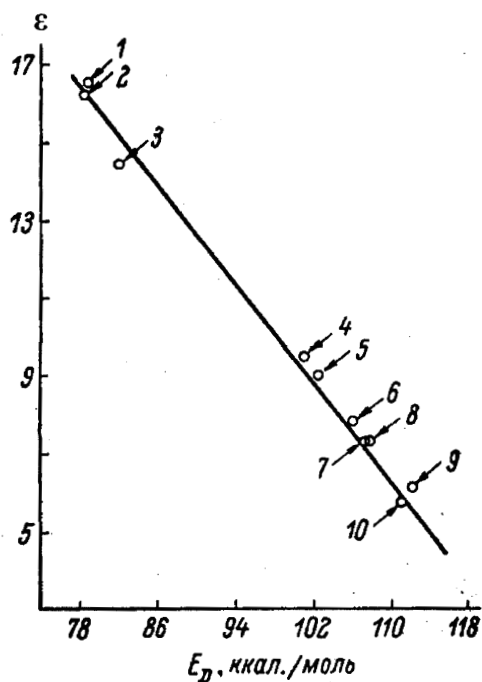


Рис. 64. Взаимосвязь диэлектрической постоянной различных стекол с энергией переноса заряда. А.А. Жилин, *Физ. и химия стекла*, т. 1, № 5, 463, 1975.

Связь диэлектрической проницаемости с поляризуемостью атомов кислорода и с величиной энергии переноса заряда объясняет окрашивание стекол при высоком показателе преломления. С ростом ϵ_{∞} показатель преломления увеличивается (растет поляризуемость атомов кислорода), поэтому высокопреломляющие стекла при том же уровне примеси оксида железа оказываются окрашенными в желтый цвет. Оказывается, что сам оксид свинца стекла не окрашивает. Стекла, лишенные желтизны, могут быть получены из реактивов, имеющих самый низкий уровень содержания оксида железа.

3.5 Принципы производства

Флинтовые стекла на основе кремнезёма и оксида свинца относятся с самым «старым» в практике оптического стекловарения. Однако даже в начале 19 века их производство сталкивалось с трудностью получения высокой оптической однородности, поскольку без тщательного перемешивания стекломассы «тяжелые» области расплава, обогащенные свинцом, опускаются на дно стекловаренного сосуда, и после отливки получается стекло с множеством «свилей». Каких-либо особых требований к условиям производства этот класс стекол в наше время не обнаруживает. Силикатные флинты изготавливаются всеми возможными способами - в горшках (с перемешиванием пропеллерными мешалками), в ваннах печак и пр. Всё определено требованиями к качеству стекла и к его количеству.

4. БОРОСИЛИКАТНЫЕ И ЛАНТАНОВЫЕ КРОНЫ И ФЛИНТЫ

4.1 Боратные стекла

4.1.1 Борный ангидрид

Оксид бора B_2O_3 ($M = 69.64$) имеет самое широкое применение в оптическом стекловарении и в других технологических приложениях.

i. Температуры плавления и стеклования (влияние примеси воды)

Сам оксид чрезвычайно гигроскопичен и очень трудно кристаллизуем. Получается в виде стеклующейся жидкости обезвоживанием борной кислоты H_3BO_3 в вакууме выше $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Кристаллизация в виде безводных кристаллов B_2O_3 происходит только при повышенном давлении; $T_{пл.}$ 723 K (450°C), $T_{кип.}$ $2250\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность стекла ($d_{20} = 1.78\div 1.83$) с ростом содержания воды резко снижается. $T_g \sim 270\text{ }^\circ\text{C}$ (540 K); с ростом содержания воды T_g также резко уменьшается.

Вода удаляется из расплава барботированием осушенного азота или инертного газа. Через 3 часа при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в расплаве остается $\sim 0.25\text{ мас.}\%$ H_2O , через 19 часов – $0.13\text{ }\%$. Полностью удалить воду из расплава не удается.

g. Структура кристаллического и стеклообразного B_2O_3 .

Трудность кристаллизации объяснима принципиальным различием структуры кристалла и жидкости. В кристалле существуют цепочки, образованные треугольниками $BO_{3/2}$ (рис. 65):

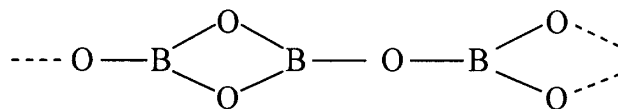


Рис. 65 . Принцип образования цепочек в кристаллическом B_2O_3 .

В стекле образуется слоистая структура из почти плоских пирамид (треугольников) $BO_{3/2}$, которую раньше представляли как показано на рис. 66.

В настоящее время в этой структуре выделяются преимущественно шестичленные кольца, образованные связями $-B-O-B-$ (бороксольные кольца $B_3O_3O_{3/2}$, см ниже). По структурным данным они включают $\sim 70\div 80\text{ }\%$ всех атомов бора. Остальные атомы бора относят к беспорядочно распределенным между слоями сшивающим их группам $BO_{3/2}$.

Наличие цепочечных образований в кристаллической форме объясняет низкую температуру плавления. Существование слоёв (а не пространственно сшитого трехмерного каркаса) объясняет низкую температуру стеклования, поскольку вязкое течение лишь отчасти

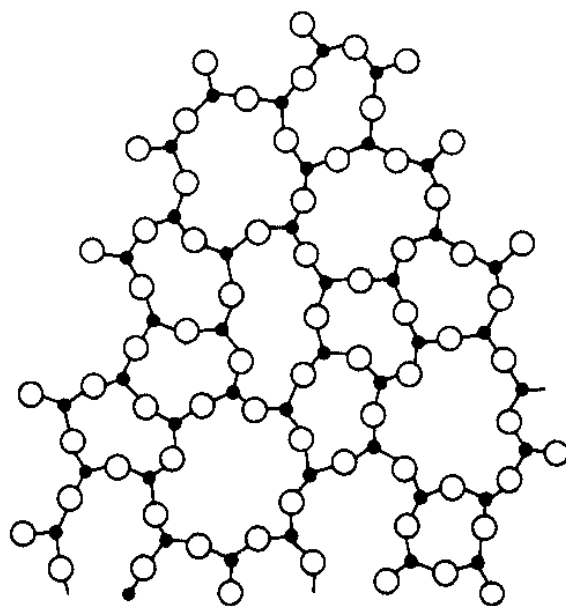


Рис. 66. Структура стеклообразного B_2O_3
(По Захариасену и Уоррену).

лимитируется переключениями мостиковых связей. В основном смещения слоев ограничены слабыми взаимодействиями между слоями.

С повышением температуры кольца разрушаются и структура высокотемпературного расплава (выше $1500\text{ }^\circ\text{C}$) становится более «трехмерно» сшитой. Принципиальное изменение характера полимеризации структуры при переходе от кристалла («цепочки») к расплаву («слои») объясняет чрезвычайно высокую температуру кипения этого вещества по сравнению с температурой кристаллизации.

4.1.2 Диаграммы состояния щелочноборатных систем на примере системы $Na_2O - B_2O_3$

Диаграмма состояния системы $Na_2O - B_2O_3$ приведена на рис. 67. Она типична для щелочноборатных систем. Фазовое разделение по типу «жидкость – жидкость» в этой системе отсутствует. В них могут образовываться несколько отличающиеся по стехиометрии соединений, температуры плавления (разложения) которых показаны на диаграмме. Следует заметить, что диаграммы состояния боратных систем в отношении состава существующих соединений и их фазовых превращений до сих пор уточняются и иногда дополняются новыми сведениями (работы И.Г.Поляковой и сотр., ИХС РАН).

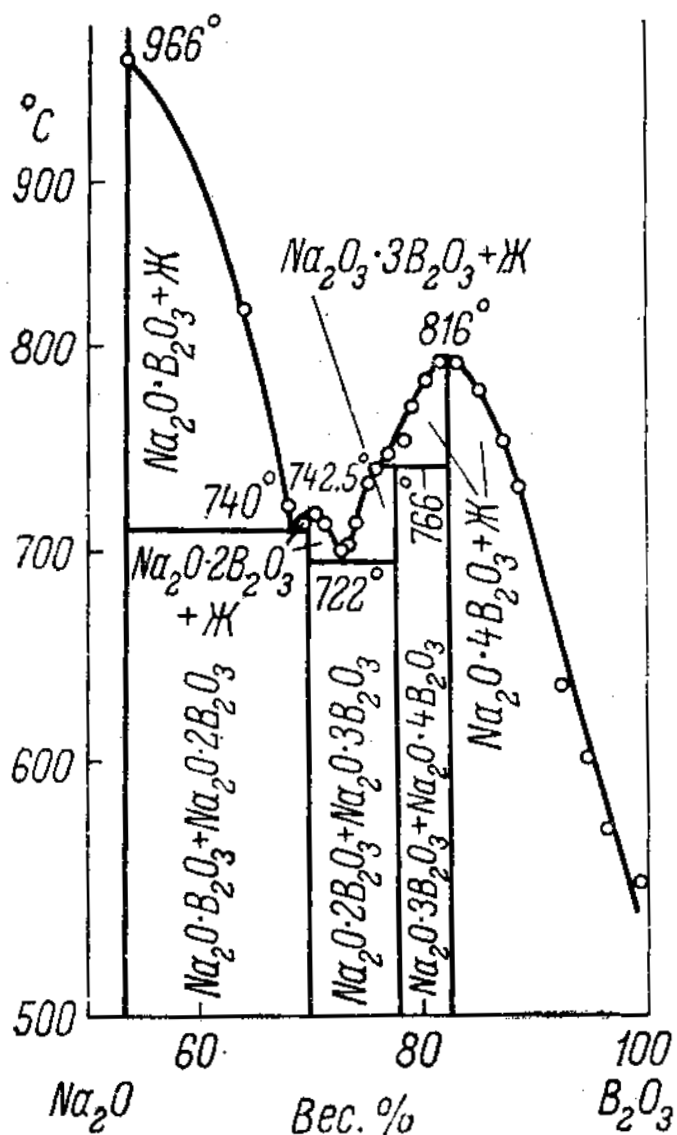


Рис. 67. Диаграмма состояния системы Na₂O-B₂O₃. См. прим. к разд. 2.1.2.

4.1.3 Структурные единицы и характер химических связей в борном ангидриде и в щелочноборатных стеклах

Принципы образования структуры в этих соединениях похожи. Они сводятся к формированию группировок, в которые входят как *треугольники* BO_{3/2}, так и *тетраэдры* с отрицательным зарядом, в которых атом бора имеет координационное число 4 и несет отрицательный заряд ([BO_{4/2}]⁻¹). Некоторые особенно интересные из них показаны на рис. 68).

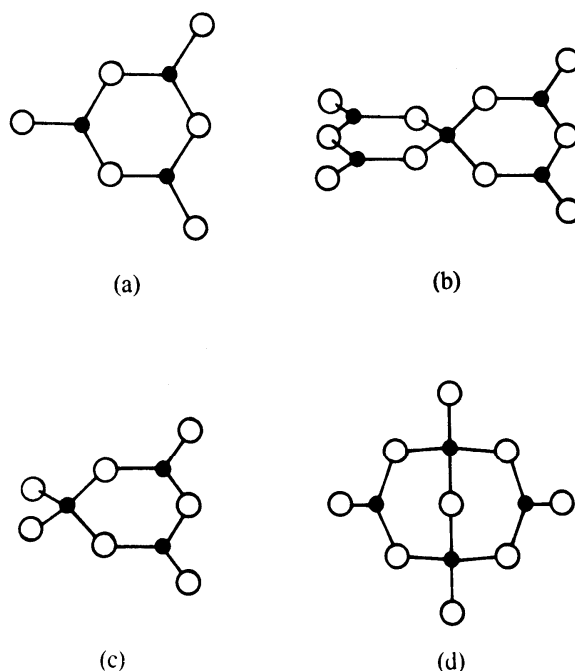


Рис. 68. (a) – борксолевые кольца, (b) – пентаборатные группы; (c) – триборатные группы; (d) – диборатные группы. Все атомы кислорода – мостиковые.

Ионы щелочных металлов располагаются около каждого тетраэдра $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$ для компенсации его отрицательного заряда. Немостиковые атомы кислорода образуются только в соединениях метаборатах, содержащих 50 мол.% R_2O_3 (рис. 69) и, видимо, в ортоборатах. Здесь ионы щелочного металла находятся в непосредственной близости от немостикового кислорода. Тетраэдры $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$ скрепляют структуру в трехмерный каркас. Метабораты могут иметь только цепочечную или кольчатую структуру (как в силикатах метасиликаты).

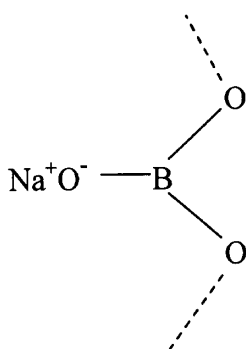
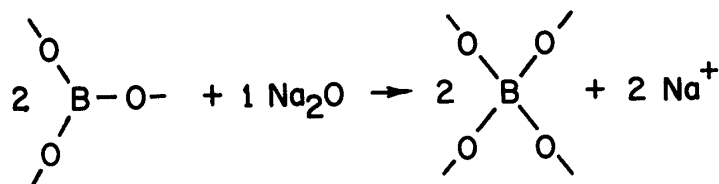


Рис. 69. Структурные единицы метабората NaBO_2 . Слева атом кислорода - немостиковый.

Связи атомов бора в треугольниках $\text{BO}_{3/2}$ очень близки к парно-электронным гибридными связями sp^2 и угол связи $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ здесь очень близок к классическому значению 120° . Однако это не чистые sp^2 -связи, поскольку он немного меньше этого значения и бор находится в вершине очень плоской треугольной пирамиды.

Тетраэдр $\text{BO}_{4/2}$ образуется за счет образования бором sp^3 -гибридных связей (тоже парноэлектронных). Необходимая пара электронов приходит от натрия и связанного с ним кислорода по реакции:



Из-за «лишнего» электрона каждый тетраэдр получает отрицательный заряд.

Изменение координации бора было обнаружено в 30-х годах Уорреном рентгеноструктурным методом. С тех пор это явление было изучено всеми существующими методами ввиду его чрезвычайной важности для свойств стекол, включая и их оптические свойства.

Расстояния $\text{B}-\text{O}$ для трехкоординированного бора (B^{III}) около 1.37 \AA , для четырехкоординированного (B^{IV}) около 1.48 \AA . В последнем кислород имеет более высокий эффективный отрицательный заряд и его размер больше.

4.1.4 Зависимость доли атомов бора в четверной координации (N_4) от состава стекол

В структурное состояние с координационным числом 4 переходят не все атомы бора, а только их часть. В 60-е и 70-е годы 20 в. были выполнены тщательные исследования координационных состояний бора методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{11}B (Брей с сотрудниками), а также методом ИК-спектроскопии (Крог-Му). Они позволили установить количественно долю N_4 атомов бора от их общего числа, меняющих координацию, в зависимости от концентрации щелочного оксида, см. рис. 70 (данные Брея и сотр., см. *Borate Glasses. Structure, Properties, Applications*. Ed. by L.D.Pye, V.D.Fréchette, N.J.Kreidl. Plenum Press, N.Y., L. 1978). К настоящему времени эти данные принципиально не изменились, несмотря на увеличение чувствительности экспериментальных методов.

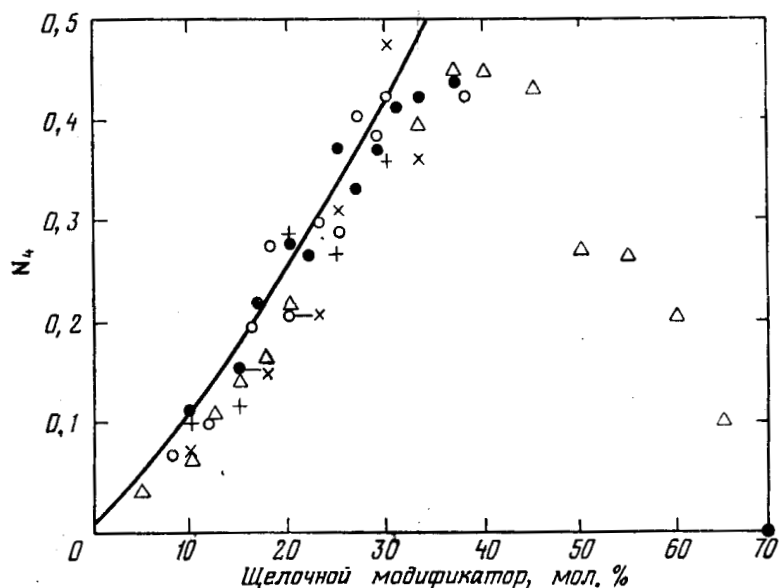


Рис. 70. Доля атомов бора N_4 в четверной координации по данным ЯМР. ● - Na_2O ; ○ - K_2O ; + - Rb_2O ; x - Cs_2O .

Для области мол. доли x R_2O от 0 до ~ 0.3 (до 30 мол. %) значение N_4 хорошо удовлетворяет зависимости $N_4 = \frac{x}{1-x}$. Вид катиона здесь роли не играет; забегая вперед, упомянем, что такая же зависимость существует и для систем со щелочноземельными оксидами (RO). Заметим также, что и во многокомпонентных системах, включающих и кремнезем и борный ангидрид, атомы бора также меняют координацию. Это происходит из-за того, что щелочные и щелочноземельные катиона перераспределяются между кремнекислородными и борокислородными с.е., и, находясь преимущественно вблизи последних, они проявляют ту же структурную роль, что и в двухкомпонентных системах.

Анализ термодинамических данных по устойчивости щелочных боратов, выполненный Н.М.Ведищевой и коллегами (*Adv. Mater. Res.* V. 39-40, P. 103-110, 2008) позволил объяснить, почему с ростом содержания щелочного оксида доля группировок $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$, N_4 , не превышает значения ~ 0.45 . Причина в том, что химические соединения в этих системах с повышением температуры способны к разложению, в результате чего образуются соединения как обедненные оксидом металла, так и обогащенные им. А последние, как метабораты, в свою очередь, не содержат атомов бора в тетраэдрической координации. По этой же причине стекла составов, соответствующие метаборатам, не построены исключительно из цепочек, показанных на рис. 69, потому что они содержат в структуре некоторое количество атомов бора в тетраэдрической координации.

4.1.5 Свойства боратных стекол и их расплавов, проявление изменения координации бора на свойствах

i. Области стеклообразования в двойных щелочноборатных системах

Во всех системах стеклообразование начинается от чистого B_2O_3 . В таблице указаны предельные составы областей.

R_2O	предельные составы, мол % R_2O
Li_2O	до ~30 - 43
Na_2O	до ~38; и 66.6 – 71 (очень быстрая закалка)
K_2O	~ 38
Rb_2O	~ 35
Cs_2O	~ 40

Благодаря низким температурам плавления расплавы стекол очень легко изготавливаются сплавлением борной кислоты H_3BO_3 и карбонатов. Расплавы легко подвижны из-за малой вязкости. Очевидно, что в пределы областей стеклообразования попадают химические соединения – бораты – общей формулы $R_2O \cdot nB_2O_3$, в которой n

в зависимости от вида оксида R_2O может быть 5, 4, 3, и обязательно 2. Широкий набор соединений обусловлен, как мы видели выше, многообразием способов пространственного соединения групп BO_3 и BO_4 .

g. Вязкость и T_g

Пример – система $Na_2O - B_2O_3$, см. рис.71 и 72. С ростом содержания щелочей T_g , как и T_{13} , возрастают во всех системах такого рода. Причина этого состоит в увеличении пространственной связанности каркаса из-за перехода части атомов бора в состояние с к.ч. 4. Самые «длинные» стекла – богатые B_2O_3 . Самые короткие – богатые щелочным оксидом. Эти стекла стали «короткими» из-за появления ненаправленного кулоновского взаимодействия (электростатически заряженные тетраэдры). Выше мы видели, что потеря направленного характера взаимодействия в силикатных системах по другой причине – из-за уменьшения пространственной связанности каркаса (трехмерный каркас – слои – цепочки) – также приводила к появлению «коротких» стекол. Здесь, в отличие от силикатных стекол, появление очень «коротких» стекол сопряжено с увеличением T_g . Именно такую картину мы будем наблюдать и во многокомпонентных стеклах, содержащих борный ангидрид, оксиды лантана и др. редких элементов. Это обстоятельство оказывается очень важным для их технологии. Мерой длины стекла (или «фрагильности») является величина энтропии активации вязкого течения в области $T_g, \Delta S_{\eta}^{\ddagger}$. С ростом $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ «фрагильность» возрастает, «длина» стекол убывает.

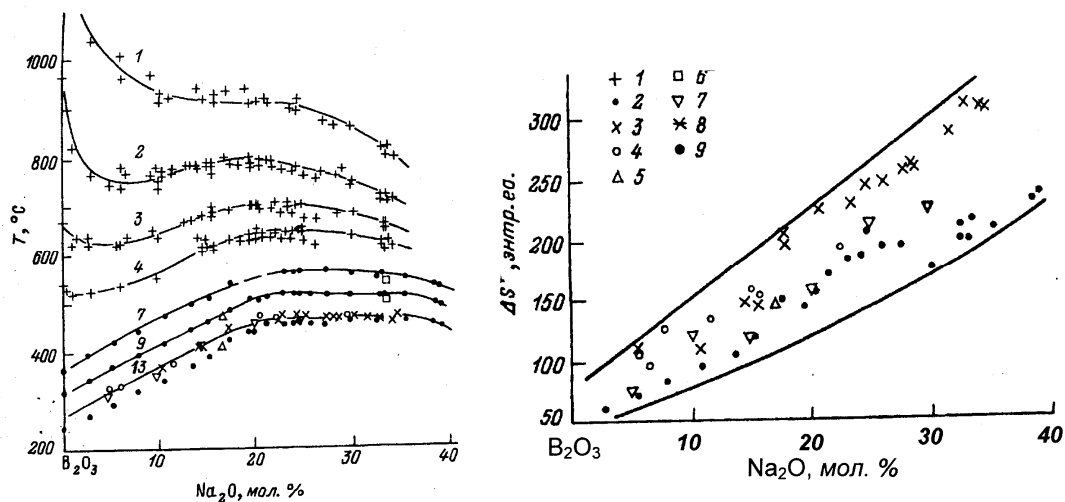


Рис. 71 (слева). Кривые температур равной вязкости расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Цифры у кривых – значения $\lg(\eta, \text{П})$.

Рис. 72 (справа). Энтропии активации вязкого течения при T_g (в кал/моль·К) для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Точки 1-9 – результаты различных авторов. Немилов, 1997.

Изменение этого параметра для той же системы по данным разных авторов показано на рис. 72.

к. Плотность и коэффициент теплового расширения

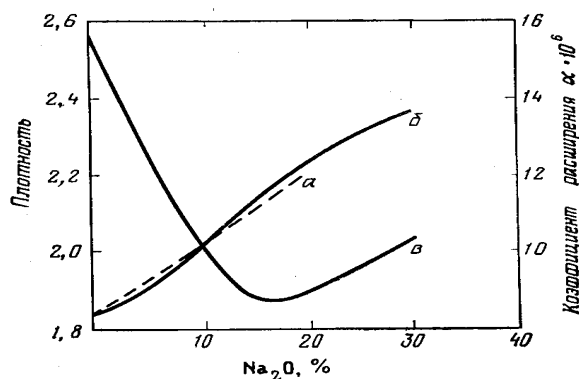


Рис. 73. Плотность и коэффициент линейного теплового расширения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (обобщение результатов различных авторов).

Увеличение плотности с содержанием Na_2O понятно, так как это - результат трёхмерного связывания каркаса. Минимум коэффициента термического расширения пока надёжно не интерпретирован, хотя, несомненно, он обусловлен изменением пространственной связанности.

л. Показатель преломления, механические свойства и химическая устойчивость

Для B_2O_3 n_D составляет $1.46 \div 1.47$ и зависит от содержания воды. Показатель плавно возрастает до значения 1.51 при ~ 30 мол. % Na_2O (на рис. 74 показаны данные Р.И.Брескера и К.С.Евстропьева, 1952 г. как

наиболее полные и точные). Увеличение показателя при введении в B_2O_3 щелочного оксида используется для поддержания показателя на необходимом уровне в составах трехкомпонентных боросиликатных кронов, имеющих высокую химическую устойчивость и приемлемые для эксплуатации механические свойства.

B_2O_3 в составах кронов и флинтгов, содержащих этот оксид, ценен в первую очередь из-за различного влияния групп $BO_{3/2}$ и $BO_{4/2}$ на дисперсионные характеристики показателя преломления (см. ниже). Таким образом достигают необходимого сочетания оптических постоянных, требуемого при расчетах объективов.

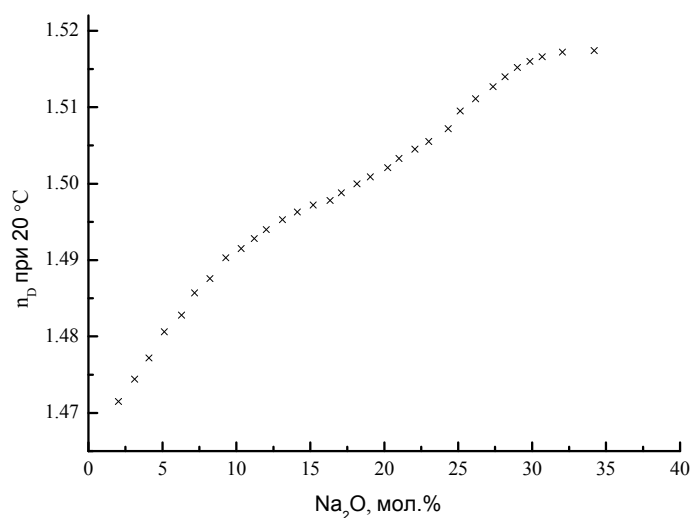


Рис. 74. Показатель преломления стекол системы $Na_2O-B_2O_3$.
Р.И.Брескер, К.С.Евстропьев, *Журн. прикл. химии* т. 25,
№ 9, 905, 1952.

Боратные стекла характеризуются невысокими значениями модулей упругости, которые, однако, наибольшие для стекол с высоким содержанием щелочных оксидов. Для B_2O_3 модуль Юнга составляет $1.75 \cdot 10^{11}$ дин/см², а у стекла с 30 мол.% Na_2O он около $6.5 \cdot 10^{11}$ дин/см². Это объясняется увеличением связанности каркаса из-за образования атомов бора с координационным числом четыре. Коэффициент Пуассона, в отличие от других стекол, в этих системах изменяется с составом мало и имеет величину около 0.3. Борный ангидрид очень легко царапается. Все стекла имеют низкую прочность.

Влага воздуха образует на поверхности борного ангидрида белый слой борной кислоты. Он легко удаляется, но столь же быстро образуется вновь. Стекла легко растворимы в воде и кислотах, причём с повышением температуры растворение существенно ускоряется. Однако стекла с повышенным содержанием щелочей растворяются медленнее.

4.1.6 Применение боратных стекол

В оптике щелочноборатные стекла не применяются. Они используются как флюсы в ювелирной и металлургической промышленности. В лабораторной практике рентгеноструктурных исследований иногда используется «стекло Линдемана», прозрачное для рентгеновских лучей. Оно содержит кроме B_2O_3 также Li_2O , BeO , Al_2O_3 и другие добавки.

4.1.7 Диаграммы состояния систем с оксидами двухвалентных металлов, области стеклообразования в двойных системах

Как типичная на рис. 75 приведена диаграмма состояния системы $BaO-B_2O_3$.

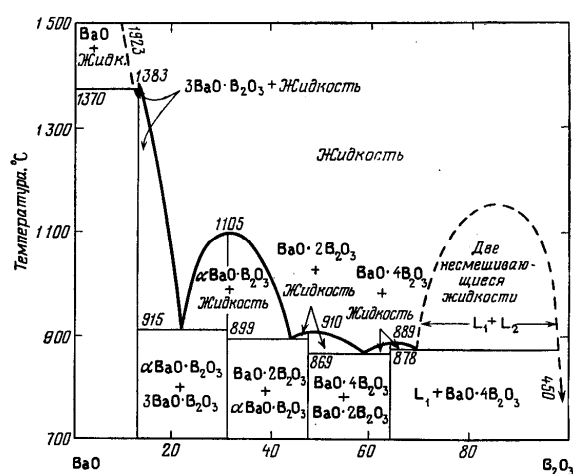


Рис. 75. Диаграмма состояния системы $BaO-B_2O_3$.

Во всех системах $RO - B_2O_3$ со стороны B_2O_3 (начиная примерно с 3-5 % RO) существует область *стабильного* расслаивания в жидком состоянии. Образуются устойчивые химические соединения, среди которых чаще всего существуют бораты общей формулы $RO \cdot 2B_2O_3$. В них часть атомов бора находится в четверной координации. В следующей таблице показаны области составов, в которых образуются *прозрачные* стекла.

RO	область образования прозрачных стекол (мол.%)	
	начало	конец
MgO	48.8	~ 50
CaO	27	41
SrO	21	43
BaO	16.4	~ 40
PbO	19	76.5
ZnO	44 (соединения 1:2 нет)	64
CdO	39 (соединения 1:2нет)	55

В практических составах оптических стекол в сочетании с другими оксидами (кроме B_2O_3) используются BaO , ZnO , CdO (сверхтяжелые кроны) и PbO (особые флинты, ОФ). Примером последних служит стекло ОФЗ, содержащее в основном только B_2O_3 и PbO (Al_2O_3 и Na_2O вводятся в состав для устранения расслаивания соответственно в количествах 9 и 0.3 мол.%), его $n_d = 1.61242$ и $v_d = 32.90$. Заметим, что в системе на основе B_2O_3 и PbO , как и в аналогичной силикатной системе, самая большая область стеклообразования. Структурные исследования подтверждают, что структурная роль свинца в боратных стеклах близка к таковой в силикатных стеклах (он входит в стеклообразующий каркас как стеклообразователь).

4.1.8 Фазовое разделение «жидкость – жидкость» в двойных боратных системах и способы управления этим явлением

В двухкомпонентных щелочесодержащих системах $R_2O - B_2O_3$ метастабильное фазовое разделение существует только в системе с Li_2O ($T_{критич.} 453\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует составу с 4.5 мол.% Li_2O). Во всех системах с оксидами RO фазовое разделение происходит уже в стабильной жидкости. Предельные составы области фазового разделения $\Delta_{ф.р.}$, выраженная в мол.% оксида, являются функцией силы поля катиона Z/R [отношения численного заряда катиона (1 или 2) к радиусу катиона, в единицах Å] (рис. 76).

Очевидно, что появление сильно полярных областей в неполярной среде является причиной расслаивания («подобное стремится к подобному»). Чем больше сила поля катиона (больше ионность) в отдельных местах структуры, тем больше несовместимость структур – ковалентной, состоящей практически из B_2O_3 , и ионогенной, обогащенной боратами металлов.

Для устранения расслаивания в состав расплава добавляют 2-4 % R_2O или Al_2O_3 .

Этот приём используется в практике разработки промышленных стекол, когда желательно сделать стекло прозрачным, но сохранить уровень оптических постоянных.

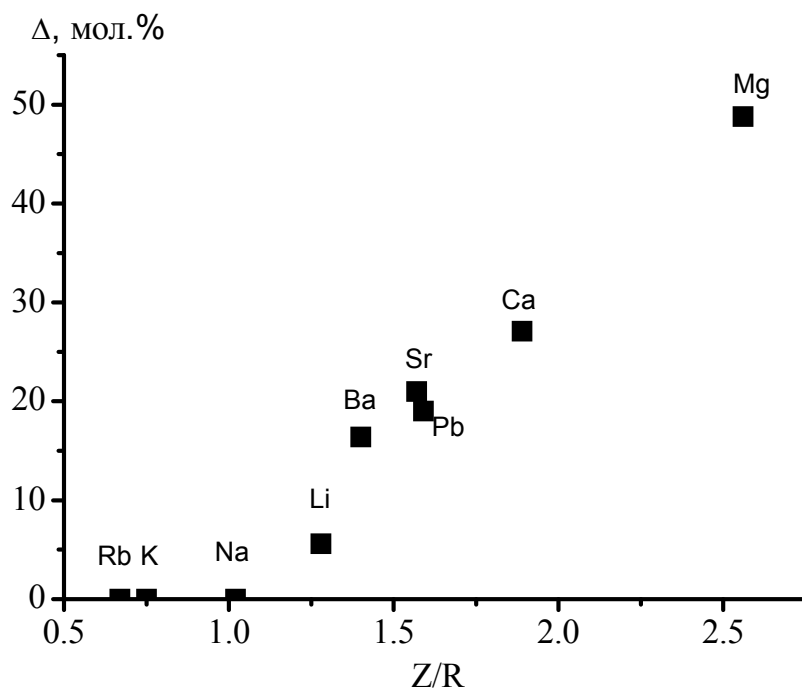


Рис. 76. Зависимость ширины области фазового разделения в боратных системах от силы поля катиона.

4.2. Боросиликатные стекла

4.2.1 Метастабильное фазовое разделение в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Область метастабильного фазового разделения в жидком состоянии в тройной системе очень велика (рис. 77). Максимум купола ликвации находится при 770°C при составе (мол.%) 7 Na_2O , 23 B_2O_3 , 70 SiO_2 . Положение концов конод показывает составы сосуществующих фаз. Всегда сосуществуют две фазы – обогащенная кремнезёмом и обогащенная боратами натрия.

Аналогичные диаграммы получены для других систем с другими оксидами R_2O , для систем, содержащих вместо B_2O_3 оксиды двухвалентных металлов (особенно важна система с BaO) и др. Все эти системы имеют практическое значение как основы многих оптических и технических стекол. В зависимости от состава, температуры и длительности термообработки могут возникать структуры, состоящие из

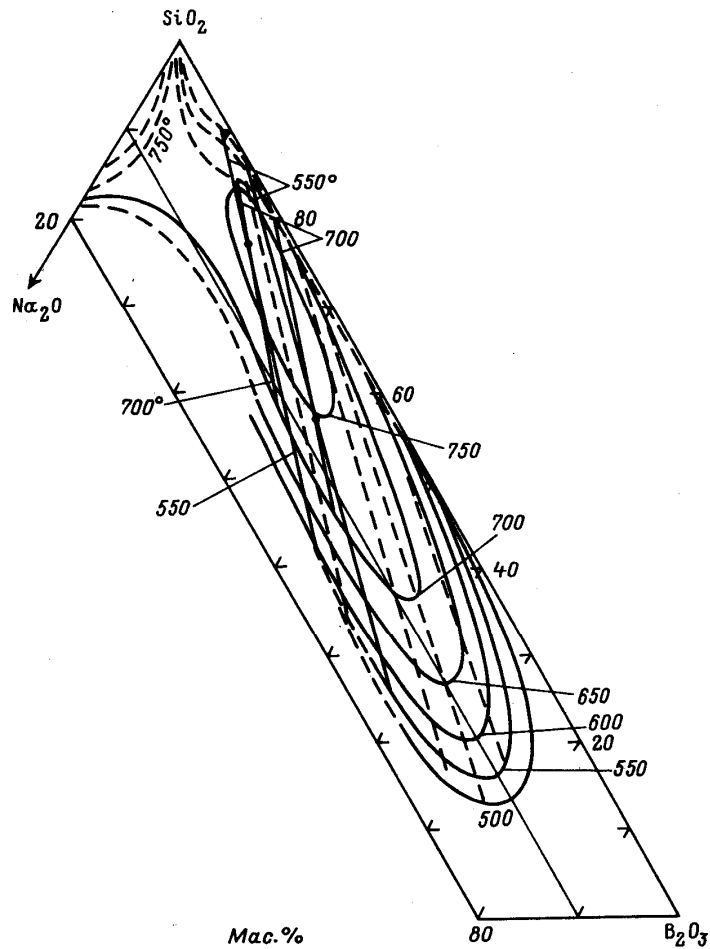


Рис. 77. Купол метастабильной ликвации и положение конод в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

каналов, капель, взаимопроникающих структур с характеристическими размерами от ~ 100 до ~ 1000 Å. Пример показывает электронно-

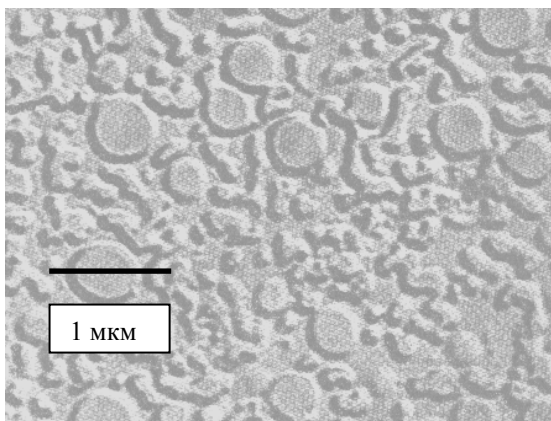


Рис. 78. Электронно-микроскопический снимок двухфазной структуры

микроскопический снимок структуры стекла, в котором прошло фазовое разделение (рис. 78).

4.2.3 Технология «викор», стекла типа Пайрекс и др.

Обработкой такого стекла в горячей соляной кислоте удается растворить и извлечь из объема легкорастворимую щелочноборатную составляющую. Оставшийся кремнезём образует пористую структуру. После спекания поры схлопываются и получается кварцевое стекло (технология «викор» фирмы Корнинг). В поры можно ввести растворы солей, обладающих интересными спектроскопическими (в т.ч. фотохромными) свойствами и получать новые материалы. Это – большая группа «кварцоидов». Сами пористые стекла используются как молекулярные сита, сорбенты и пр. в химической практике. Стекла с наибольшим содержанием SiO_2 относятся к группе «Пайрекс», они имеют сравнительно небольшой КТР ($\alpha \sim 30 \cdot 10^{-7}$) и применяются в электротехнической промышленности для спаев с металлами.

4.2.4 Практические составы боросиликатных кронов и особенности их свойств

Борный ангидрид вводится в состав оптически стекол (как кронов, так и флинтгов) прежде всего из-за его способности существенно влиять на характер зависимости показателя преломления от длины волны. Это влияние предопределено различием характера химических связей трех- и четырехкоординированного бора. Л.И.Дёмкина рассчитала, что «парциальный вклад» от B_2O_3 в показатель преломления n_D и в среднюю дисперсию ($n_F - n_C$) для бора, имеющего в стекле тройную координацию, составляет 1.464 и 0.0067 (как в чистом борном ангидриде), а для бора, имеющего четверную координацию, соответственно 1.61 и 0.0075 (при малом содержании ангидрида). Доля таких групп существенно зависит от соотношения всех оксидов в составе стекла.

подавляющая часть оптических стекол типа «кроны» относятся к этим группам составов. Примеры составов стёкол (в мол.%) приведены в таблице.

Среди них выделяются **лёгкие кроны** (ЛК), в состав которых, кроме B_2O_3 и SiO_2 , практически всегда входят вместе со щелочными оксидами и щелочные *фториды*, вводимые через кислые соли (например, KHF_2). Они существенно снижают показатель преломления. Это создает трудности в производстве, поскольку фториды способствуют фазовому разделению и возникновению опалесценции, но эти компоненты совершенно необходимы для снижения показателя. Температуры стеклования стекол группы ЛК невелики ($400 \div 580$ °С), эти стекла устойчивы к действию влажной атмосферы, но плохо устойчивы к действию кислот.

Обычные **кроны** (К) кроме B_2O_3 и SiO_2 содержат небольшие добавки Al_2O_3 , а также (либо - либо) CaO , BaO , ZnO . Состав наиболее распространенного в мире крона (в России это марка К8) очень близок к

ликвирующему. Поэтому такие стекла из-за нарушений технологии могут опалесцировать; их технологические параметры (в первую очередь

Типичные составы боросиликатных кронов каталога оптических стекол России

(Из базы данных MDL[®]SciGlass-7.0.Institute of Theoretical Chemistry,
Shrewsbury, MA, 2005)

оксид	ЛКЗ	К8	К17	БК4	ТК8	КФ1
SiO ₂	64.63	73.75	69.50	74.30	58.69	77.89
B ₂ O ₃	12.82	9.83	11.09	3.28	4.23	3.50
Al ₂ O ₃	-	-	2.00	-	3.80	2.49
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	0.52	-
As ₂ O ₃	0.07	0.12	0.10	0.18	-	-
PbO	-	-	-	-	-	5.42
BaO	-	1.28	0.65	6.97	25.63	-
ZnO	-	-	-	4.27	7.13	-
CaO	-	-	1.37	-	-	-
MgO	-	-	0.80	-	-	-
K ₂ O	3.0 + 19.48 КНF ₂	4.28	4.16	7.57	-	6.58+ 4.02 КНF ₂
Na ₂ O	-	10.74	10.23	3.43	-	-
<i>n_d</i>	1.48746	1.51637	1.51637	1.53028	1.61410	1.51538
<i>v_d</i>	48.61	45.20	64.06	44.24	41.57	40.26

вязкость в области стеклования) могут меняться в ходе термообработки. Температуры стеклования обычных кронов от 550 до 600 °С, химическая устойчивость высокая.

Тяжелые кроны (ТК), как правило, содержат немного щелочей, или совсем их не содержат, но концентрации BaO, ZnO и Al₂O₃ в них велики. Температуры стеклования велики – от 600 до 650 °С, Устойчивость к влажной атмосфере высокая, но к растворам кислот эти стекла, как ни странно, их устойчивость невысока.

Близки к этим стеклам **баритовые кроны (БК)**. По оптическим постоянным они выделяются в отдельную группу, но по химическому составу и физико-химическим свойствам он близки к ТК.

Стекла типа **кронфлинт** (КФ) помимо B₂O₃ и SiO₂ и щелочей содержат небольшое количество PbO. Их температуры стеклования (450–510 °С) поэтому ниже, чем у остальных кронов, но химическая устойчивость выше.

Составы стёкол в приведенной таблице иногда имеют очень близкие аналоги в каталогах зарубежных фирм, и у некоторых оптические постоянные совпадают.

Оксиды сурьмы и мышьяка вводятся как осветлители стекломассы (удаление пузырей на стадии осветления).

4.2.5 Основы технологии производства

Стекла варят в обычных стекловаренных горшках из шамота при температуре осветления стекломассы порядка 1480 °С или немного выше. Обогрев – газовый, перемешивание стекломассы пропеллерной мешалкой. Отлив в блок или студка в горшке (в зависимости от цели). Максимальный объем – 500 л. Для не очень ответственных целей технологически отработанные составы варят в ваннах печах с непрерывной выработкой деталей (чаще всего это прессовка). Реактивы (помимо кремнезема) – борная кислота, карбонаты.

При отжиге некоторых боросиликатных кронов может происходить фазовое разделение, если температуры проведения процесса отклоняются от рекомендованного режима. Это относится в основном к стеклу марки К8 и к стеклам группы ЛК. При этом может даже возникать опалесценция образцов.

4.3 Алюмоборатные, алюмосиликатные и борнолантановые стекла

4.3.1 Области стеклообразования в системах $RO - B_2O_3 - Al_2O_3$

Пример расположения области стеклообразования дает система $BaO - B_2O_3 - Al_2O_3$ (рис. 79). Со стороны B_2O_3 во всех системах находится область расщепления в жидком состоянии. Размер областей уменьшается, так же меняются и их очертания при переходе $BaO \rightarrow SrO \rightarrow CaO \rightarrow MgO \rightarrow BeO$. Непосредственно для оптики эти стекла не представляют интереса, однако они являются прототипом систем, в которых вместо Al_2O_3 вводят аналог этого оксида - La_2O_3 .

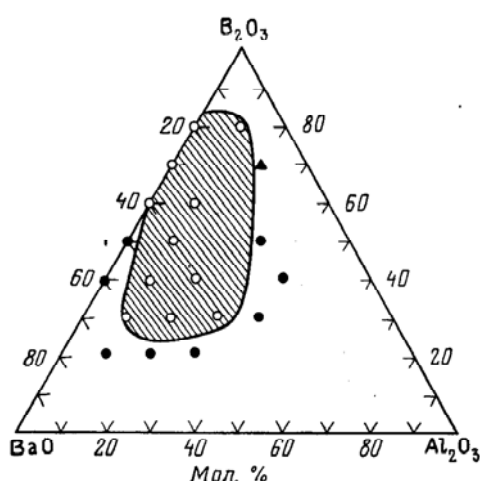


Рис. 79. Область стеклообразования в системе $BaO - B_2O_3 - SiO_2$.

4.3.2 Общая характеристика свойств стекол

Расплавы маловязки и легкоподвижны. Вязкость стекол в области размягчения характерна очень высокими температурными коэффициентами, что свидетельствует о координационных числах атомов, повышенных относительно нормальной валентности (как в случае четырехкоординированного бора). Температуры стеклования для стекол с оксидами II группы высоки (600-700 °С) по той же причине.

Стекла обладают чрезвычайно высоким электросопротивлением. Например, для системы с CaO при комнатной температуре оно должно быть от 10^{17} до 10^{19} Ом·см. Поэтому его изучают при температурах не ниже 300°, когда оно на несколько порядков ниже. Энергия активации (расчет на 1RT) велика и составляет ~ 33 – 40 ккал/моль, тип проводимости не выяснен.

4.3.3 Области стеклообразования в системах RO – B₂O₃ – Ln₂O₃ и общая характеристика оптических и других свойств

В системах типа RO – B₂O₃ – R'₂O₃ в качестве оксида R'₂O₃ может быть любой оксид такой стехиометрии. Например, As₂O₃ или Sb₂O₃.

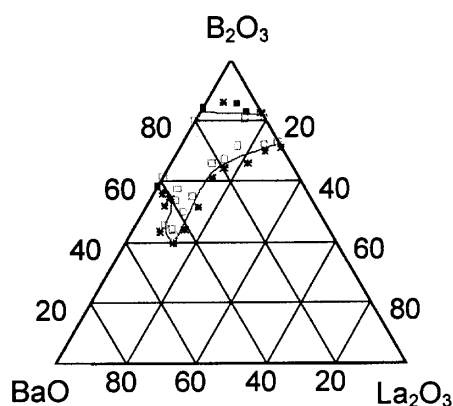


Рис. 80. Область стеклообразования в системе BaO-B₂O₃-La₂O₃ (Имаока, 1972). n_D от 1.59 до 1.71, v_D 61 – 55.

Вязкостные характеристики получены С.В.Немиловым и Н.В.Романовой (1970). T_g от 570 до 660 °С, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ до 300 кал/моль·К.

Но наибольшее значение для оптики имеют стекла, в которых R'₂O₃ – оксид III группы, чаще всего La₂O₃ или Ga₂O₃. Эти компоненты неизбежны в стеклах «лантановой» оптики. В этих стеклах в качестве оксида RO обычно используются ZnO, CdO и (или) PbO. Именно они создают уникальность оптических постоянных.

Примеры областей стеклообразования приведены на диаграммах (рис 80-82).

С.В.Немилов и Л.К.Шматок (1968) изучили область стеклообразования, вязкость и показатель преломления стекол системы ZnO-B₂O₃-La₂O₃ (рис.

83). К.ч. бора равно 3-4; к.ч. лантана 6-8. n_D изменяется от 1.68 до 1.78, ν_D 53.6 – 47.5. Стёкла «короткие» (из-за высоких координационных чисел) и тугоплавкие (из-за высокой прочности связей с кислородом и отсутствия немостиковых связей).

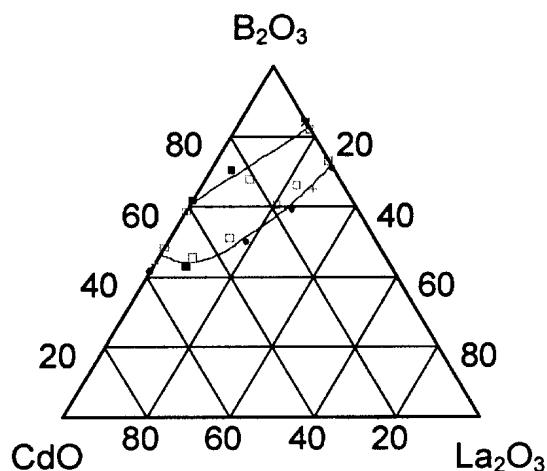


Рис. 81. Область стеклообразования в системе CdO-B₂O₃-La₂O₃ (Имаока,1972). n_D от 1.71 до 1.76, ν_D 49.8 – 46. Вязкостные характеристики получены С.В.Немиловым и Н.В.Романовой (1970). T_g от 530 до 660 °С.

Эти системы являются основными для стекол лантановой оптики с особым сочетанием показателя преломления и дисперсии.

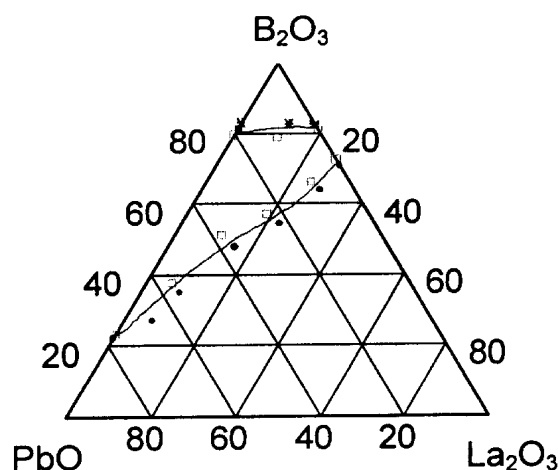


Рис. 82. Область стеклообразования в системе PbO-B₂O₃-La₂O₃ (Имаока,1972). n_D от 1.64 до 1.87, ν_D 44.6 – 25.31.

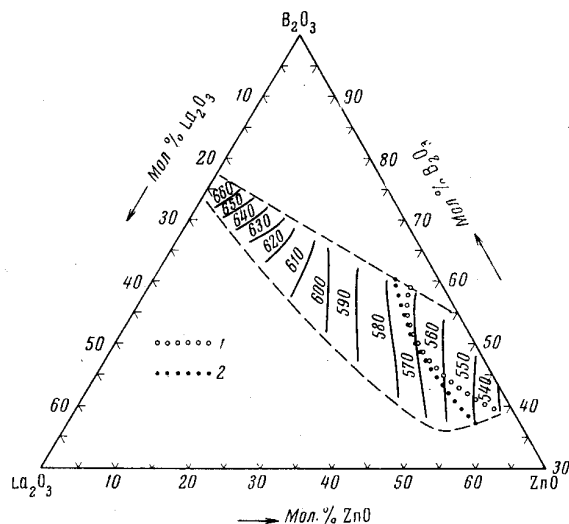


Рис. 83. Область стеклообразования и изокоты ($\lg(\eta, \Pi) = 13$) расплавов стекол системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Цифры – изокоты $\lg \eta = 13$. 1 – граница области, в которой $\Delta S_{\eta}^{\neq} \leq 200$ кал/моль·К, 2 – граница поля кристаллизации $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Стекла имеют высокие температуры стеклования, они короткие (за исключением содержащих оксид свинца). Расплавы имеют высокую кристаллизационную способность в области температур выработки из-за низкой вязкости. В структурном отношении это связано с высокими координационными числами атомов и со значительной ролью кулоновского взаимодействия в системе связей. Химическая устойчивость стекол высока. Модули упругости и твердость стекол очень высоки.

4.3.4 Практические составы бороалюминатных и лантансодержащих стекол (ОФ, СТК, ТБФ), особенности физико-химических свойств и основы производства

Примеры составов приведены в таблице, осветлители не указаны. Все стекла химически устойчивы. Недостаток их – легкая кристаллизационная способность (особенно у СТК9). Кристаллизация начинается с поверхности. Стекла короткие, их расплавы при отливке имеют вязкость всего 10 – 100 пуаз. Стекла варят в платиновых тиглях с электронагревом. Стекла такого химического типа часто содержат и другие редкие оксиды (см. например, ТБФ5), которые весьма дороги, но иногда позволяют значительно снизить кристаллизационную способность, важную при выработке. Так, стекло СТК9 имеет заменитель СТК19, который также содержит Ta_2O_5 и другие весьма дорогостоящие оксиды.

**Типичные составы стёкол, содержащих оксид лантана,
каталога оптических стекол России.**

(Из базы данных MDL[®]SciGlass-7.0.

Institute of Theoretical Chemistry,
Shrewsbury, MA, 2005)

оксид	СТК3	СТК9	СТК10	ТБФ3	ТБФ4	ТБФ5
SiO ₂	39.3	7.7	6.52	22.97	22.96	-
B ₂ O ₃	26.5	54.9	45.90	21.33	19.98	47.41
La ₂ O ₃	4.5	9.76	14.36	3.84	4.08	12.88
BaO	29.5	-	-	14.65	14.10	-
ZnO	-	7.92	25.94	13.04	12.56	13.44
CdO	-	7.10	6.08	18.26	16.47	15.68
ZrO ₂	-	7.39	3.43	TiO ₂ 4.70	TiO ₂ 8.36	TiO ₂ 3.20; Ta ₂ O ₅ 1.90; WO ₃ 5.48
<i>n_d</i>	1.65950	1.74253	1.73794	1.75586	1.77878	1.8078
<i>v_d</i>	42.45	37.51	36.42	32.74	30.39	41.3

Особенностью большинства **оптических стекол, содержащих TiO₂** (не только рассматриваемых в этом разделе), является возникновение в заготовках после *прессовки* наведенного структурного двойного лучепреломления, которое не устраняется никаким отжигом. Причина, вероятно, в том, что в структуре титанатов и самой двуокиси титана каждый атом титана при октаэдрическом окружении кислородом имеет четыре атома кислорода (в плоскости квадрата) на небольших расстояниях, и два атома кислорода на значительно больших расстояниях, расположенных на- и под плоскостью квадрата. Очевидно, механические напряжения «выстраивают» эти октаэдры относительно направления напряжения, и при его снятии такая ориентация не исчезает (по многолетним наблюдениям В.С.Доладугиной, не опубликовано).

Примерами промышленных стекол, содержащих одновременно и оксид свинца и оксид лантана (особые флинты ОФ), служат стекла ОФ4 и ОФ5. В них нет кремнезема, около 70 мол.% B₂O₃, сумма Al₂O₃ и La₂O₃ 6 – 8 мол.%, и PbO около 17-20 мол.%. Значения *n_d* и *v_d* около 1.64 - 1.66 и 32.6 - 31.5, соответственно.

4.3.5 Структурная роль алюминия в силикатных и алюмосиликатных стеклах

В структуре кристаллического корунда Al₂O₃ (ромбоэдрическая элементарная ячейка – искаженная гексагональная) атомы алюминия окружены шестью атомами кислорода, расположенными на примерно одинаковых расстояниях (рис. 84).

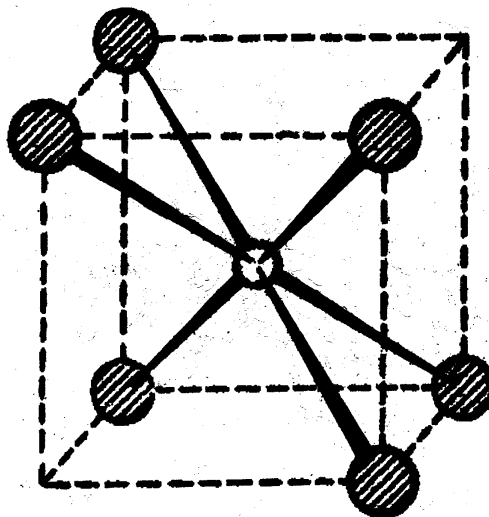
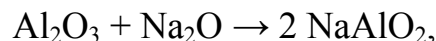


Рис. 84. Октаэдрическое окружение алюминия кислородом в корунде.

Эти кислороды не являются мостиковыми, так как координационное число каждого (по алюминию) равно 4.

При взаимодействии с оксидом натрия образуются соединения – алюминаты)



в которых атомы алюминия имеют координационное число 4 (по кислороду). Все эти кислороды являются мостиковыми, а отрицательный

заряд атомов алюминия компенсируется расположенным около каждого такого тетраэдра $[\text{AlO}_4]^{-1}$ ионом натрия. Такая структура полностью аналогична структуре тетраэдров $[\text{BO}_4]^{-1}$.

Заметим, что при одновременном присутствии оксидов алюминия, бора и кремнезема ионы щелочных металлов в первую очередь преимущественно связываются с Al_2O_3 по указанной схеме, поскольку эта реакция энергетически выгоднее. Область

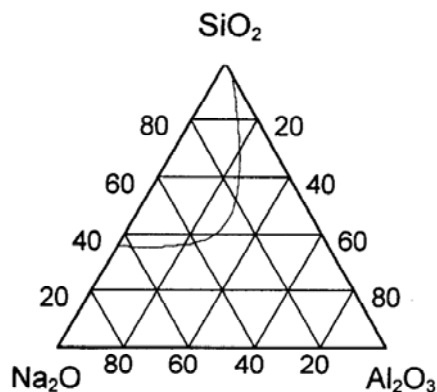


Рис. 85. Область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

стеклообразования в тройной системе с кремнеземом весьма велика (мол.%) (рис. 85). По разрезам постоянным содержанием SiO_2 можно проследить за характером изменения свойств при изменении соотношения Na_2O и Al_2O_3 (рис. 86). Очевидно, что алюминий связывает щелочь, повышая тугоплавкость.

Аналогично возрастают и химическая устойчивость, и электросопротивление. Эти корреляции являются общими для стекол, содержащих Al_2O_3 и важны для модификации свойств стекол.

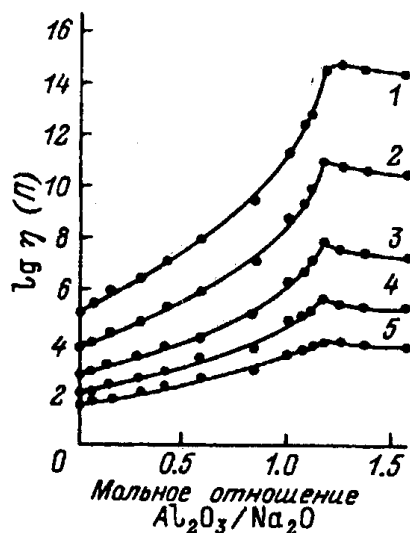


Рис. 86. Изотермы вязкости разреза системы с постоянным содержанием SiO_2 66.6 мол.%.
1 – 750, 2 – 900, 3– 1100, 4- 1300, 5 – 1500 °С
(Хунольд и Брюкнер, 1980).

4.3.6 Принципиальные составы алюмо(галлиево)силикатных стекол, прозрачных в ближней ИК области спектра

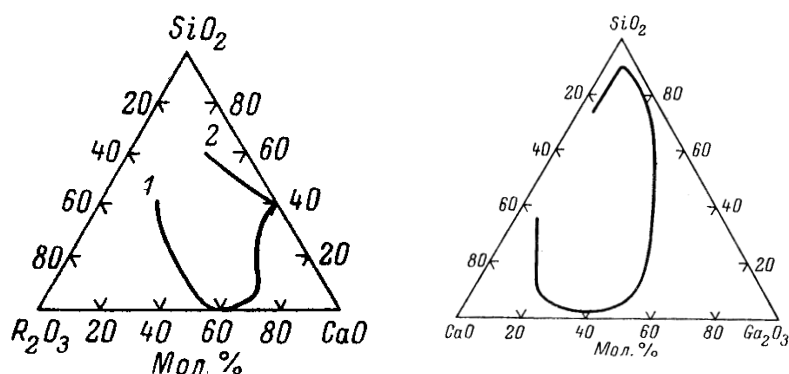


Рис. 87 (слева). Области стеклообразования в системах $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (1) и $CaO-SiO_2-La_2O_3$ (2). (Имаока и Ямазаки, 1963. 1968).

Рис. 88. (справа). То же в системе $CaO-SiO_2-Ga_2O_3$ (Данилова и Дуброво, 1967).

В трёхкомпонентных системах с CaO , содержащих кремнезём и оксиды трёхвалентных элементов, образуются стекла, обладающие уникальной для оксидных систем прозрачностью в ИК-области спектра. Стекла с

максимальным содержанием Al_2O_3 (~ 40 мол.% Al_2O_3 и ~ 60 мол.% CaO) **прозрачны до ~ 5 мкм**. Они получают при сильной закалке в пластины при отливе на холодную подложку. Показатели преломления n_D 1.500 – 1.502. В системе с Ga_2O_3 также образуются стекла с аналогичными свойствами.

Стекла получают тем же способом, при максимальном содержании Ga_2O_3 (60% Ga_2O_3 и 40 % CaO); они **прозрачны до ~ 14 мкм**. Показатели преломления n_D в пределах 1,53 – 1.58.

Показатели преломления этой группы стекол интереса не представляют. К сожалению, высокая кристаллизационная способность расплавов не позволяет производить эти стекла в промышленных масштабах.

5. ФОСФАТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТНЫЕ СТЕКЛА

5.1 Оксиды фосфора, их структура и свойства

Оксид фосфора P_2O_5 ($M = 141.96$) – важнейший компонент стекол и стеклокристаллических материалов различного назначения. В чистом виде в природе не встречается ввиду крайней реакционной способности (гигроскопичности). Однако для понимания его структурной роли в стеклах необходимо рассмотреть принципы образования структуры оксидов фосфора (рис. 88).

Фосфор может иметь валентности 3, 4 и 5. Соответственно, формулы возможных оксидов P_2O_3 , P_2O_4 и P_2O_5 . Оксид P_2O_4 для нашего рассмотрения не нужен. Образование структур P_2O_3 и P_2O_5 становится понятным, если исходить из молекулы P_4 , существующей в паре. Внедрение атомов кислорода в положения, локализованные около середин каждого из 6 рёбер тетраэдра P_4 , приводит к образованию молекулы P_4O_6 . Здесь фосфор трёхвалентен. Присоединение к каждому атому фосфора по атому кислорода за счет двойной связи $\text{P}=\text{O}$ приводит к образованию похожей молекулы P_4O_{10} , в которой фосфор уже пятивалентен. Эти атомы кислорода «смотрят» в стороны от центра прежнего тетраэдра. В последнем случае молекула образована соединением *четырёх* структурных единиц $\text{PO}_3/2$ с тремя мостиковыми связями в каждой.

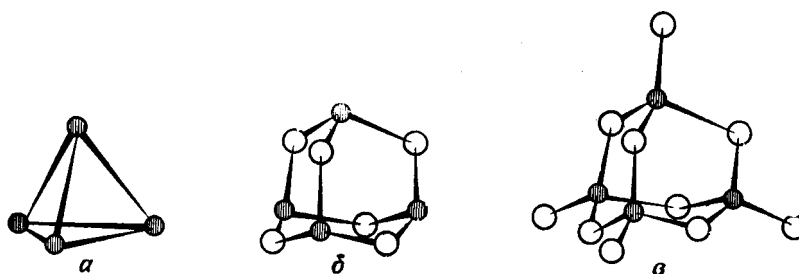


Рис. 88. Схематическая структура молекул: *a* – P_4 ; *б* – P_4O_6 ; *в* – P_4O_{10} в парообразном состоянии. A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1962.

Очевидно, что структурные единицы $\text{PO}_3/2$ могут соединяться друг с другом по-разному, что должно приводить к появлению полиморфизма.

Известны три основные модификации кристаллического P_2O_5 : гексагональная (Н), орторомбическая (О) и тетрагональная (Т) формы.

Н-форма имеет $T_{\text{пл.}} = 422 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lg(\eta, \text{П}) = 3.5$. После плавления кристалла жидкость полимеризуется и образуется О-форма, $T_{\text{пл.}} = 550\text{-}570 \text{ }^\circ\text{C}$. В жидком состоянии также происходит дальнейшая полимеризация структуры и образуется кристаллическая Т-форма с температурой плавления $580 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\lg(\eta, \text{П}) \sim 6.7$).

Все расплавы образуют стекла. Например, расплав маловязкой Н-формы образует стекло с $n_d = 1.5\text{--}1.52$. Расплав тетрагональной модификации с высокой вязкостью имеет эффективную энергию активации вязкого течения 41.5 ккал/моль (определенную по уравнению Аррениуса), что близко к значению у B_2O_3 . Очевидно, что этот расплав имеет высокую степень полимеризации.

5.2 Состояние фосфорного ангидрида в стёклах. Способы введения P_2O_5 в состав стекла, особенности варки фосфатных стекол

Чистая P_2O_5 чрезвычайно гигроскопична, поэтому непосредственных измерений свойств этого стекла очень мало. Из концентрационных зависимостей вязкости двухкомпонентных фосфатных систем известно значение T_g для P_2O_5 ($240\text{--}262 \text{ }^\circ\text{C}$ или $513\text{--}535 \text{ К}$, Немилов и др.1990). Используя правило “2/3” ($T_g/T_{\text{пл.}} \approx 2/3$), легко рассчитать, что наиболее близкие к этому значения могли бы дать $T_{\text{пл.}}$ О- и Т-форм (0.65 и 0.63 , соответственно). Очевидно, при высоких температурах варки в расплавах наиболее вероятно формирование структуры расплавов этих форм.

И в промышленных и в лабораторных условиях при варке фосфатных стекол используют либо фосфорную кислоту, либо фосфаты. Водный раствор фосфорной кислоты H_3PO_4 с точно известной концентрацией (обычно $60\text{-}70\%$) смешивают с карбонатами и эту полужидкую массу помещают в *кварцевые* тигли. Реакцию обезвоживания проводят при низких температурах (для того, чтобы избежать интенсивного вскипания и разбрызгивания); при этом выделяются CO_2 и основное количество воды. Затем, при $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ или при более высокой производят удаление пузырей и остатков воды (полностью ее удалить не удастся). Варка стекол из фосфорной кислоты не может производиться в платиновых тиглях, поскольку платина разъедается такими расплавами ещё на стадии разложения фосфорной кислоты. Использование метафосфатов допускает использование платиновых тиглей, однако необходимы гарантии химического состава этих веществ (использование солей аммония также недопустимо). Эти правила должны знать все, кто работает с фосфатными стеклами. При варке в платине возможны примеси платины в стекле порядка $0.001 \text{ мас.}\%$.

5.3 Двухкомпонентные фосфатные системы. Диаграммы состояния, основные химические соединения, структурные единицы, стеклообразование, особенности изменения свойств в зависимости от состава

Пример диаграммы состояния приведен на рис. 89 (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$).

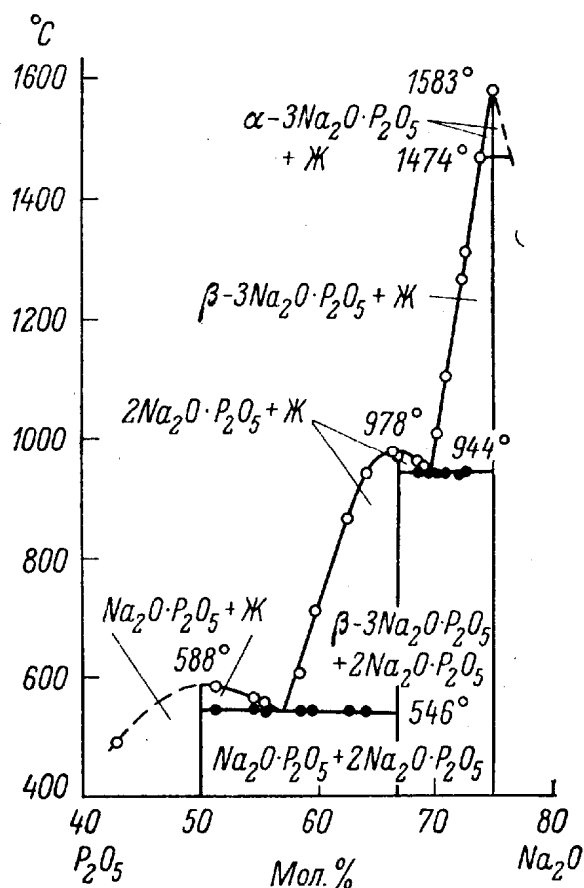


Рис. 89. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$.

В области, обогащенной P_2O_5 , кривая ликвидуса не прослеживается из-за трудности эксперимента – высокой устойчивости стекол к кристаллизации

R_2O или RO	Li_2O	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	SrO	BaO	Ag_2O	ZnO	CdO	PbO
мол. %	60	60	47	60	56	56	58	66	64	57	62

и чрезвычайно высокой гигроскопичности. На диаграмме видно образование химических соединений – метафосфата (1:1), пирофосфата (2:1) и ортофосфата (3:1). Все химические соединения имеют по несколько полиморфных модификаций. Аналогичные соединения существуют и в системах с оксидами элементов II группы.

Области стеклообразования начинаются от чистой P_2O_5 . В таблице приведены верхние границы в мол.% указанного оксида (навески 1-3 г, медленное охлаждение, Имаока, 1962).

Для нас наиболее важны *конгруэнтно* плавящиеся соединения, содержащие P_2O_5 и оксид R_2O или RO в соотношении 1:1 (это – *метафосфаты*, например, $NaPO_3$, $Ba(PO_3)_2$ и т.д. – соли метафосфорной кислоты HPO_3). Как видно из таблицы, границы областей стеклообразования близки по составу к составу этих соединений, поэтому именно они и должны определять структуру фосфатных стекол. В принципе важны также соли пиррофосфорной кислоты $H_4P_2O_7$ и ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (ортофосфаты). На самом деле структура фосфатных «анионных остатков» (не структурных единиц!) в стеклах гораздо сложнее и устанавливается специальными исследованиями.

В структуре метафосфатов существуют цепочки, кольца различной «мерности», в которых ион щелочного металла находится около немостикового кислорода.

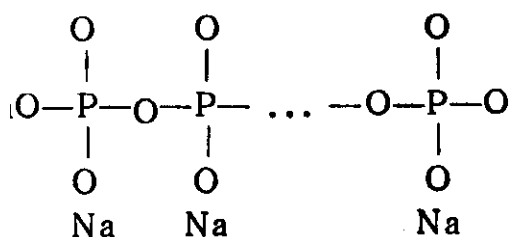


Рис. 90. Принцип сочленения структурных единиц в метафосфате натрия.

В преобладающем большинстве структурных единиц имеется по две мостиковые связи. Именно поэтому они соединяются в цепи или кольца. Взаимодействие между цепями (кольцами) в основном – кулоновское, такого же типа, как в метасиликатах. Такие стекла должны иметь низкие T_g и быть «короткими».

Если в структуре имеются двухвалентные катионы (например, Ba^{+2}), то

оксид	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CdO	PbO	CoO	Li ₂ O	Na ₂ O
$T_{g,}^{\circ}C$	531	524	505	452	427	461	328	470	317	273
ΔS_{η}^{\neq} при $T_{g,}$ Дж/моль·К	464	615	732	757	322	163	682	586	1220	1575

связь между цепями более прочная (также как и в соответствующих силикатах). Исходя из обсуждавшейся выше связи между «длиной» стекол, температурой стеклования и структурой, мы вправе ожидать, что эти стекла будут относительно «длинными» и метафосфаты с двухвалентными

катионами будут иметь более высокие T_g , чем метафосфаты щелочных металлов. То, что это в основном так, иллюстрирует таблица (Немилов и др., 1990), в которой рассмотрены различные оксиды, образующие метафосфаты.

Достоверно установлено, что цинк в фосфатных стеклах имеет координационное число 4 по кислороду (видимо, поэтому это стекла самое «длинное»). Возможно, что такое же окружение и у магния. Фосфатные стекла с PbO (как и силикатные и боратные с этим оксидом) примечательны низкими температурами стеклования и они весьма «коротки»; это объяснимо уже обсуждавшимся уникальным характером вхождения свинца в структуру стекол. Стекла с двухвалентными катионами действительно более «длинные», чем стекла с одновалентными катионами. Это обусловлено сильным связующим действием двухвалентных катионов, которые выступают уже в роли сеткообразователей. То, что цинк и, возможно, магний имеют координационные числа по кислороду, близкие к 4, весьма интересно, поскольку низкая координация типична для направленных ковалентных связей, но не для ненаправленного кулоновского взаимодействия.

Метафосфаты щелочных и щелочноземельных элементов практического значения не имеют, в отличие от трехкомпонентных стекол, в состав которых входит оксид алюминия. Метафосфаты щелочных металлов легко растворяются в воде и присутствие щелочных оксидов в составах оптических бесцветных стекол по этой причине нежелательно, так как они снижают химическую устойчивость.

5.4 Система $BaO - P_2O_5 - Al_2O_3$. Составы оптических и цветных фосфатных стекол и основные особенности их технологии, общая характеристика эксплуатационных свойств. Другие особенности применения фосфатных стекол

Наиболее полезными для оптики являются системы $BaO - P_2O_5 - Al_2O_3$ и $BaO - P_2O_5 - SiO_2$. Здесь большие области стеклообразования. Примером служит система $BaO - P_2O_5 - Al_2O_3$ (рис. 91). Линиями показаны составы, отвечающие температурам при вязкости $10^{13} П$ (изокомы) (Немилов и др., 1991). Отметим, что с ростом содержания оксида алюминия стекла становятся существенно «длиннее» и T_g значительно повышается. Алюминий ещё более связывает структуру стекла и образует пространственный каркас направленных связей.

В структуре стекол этой системы с большим количеством оксида алюминия основную роль играет, по-видимому, ортофосфат алюминия $AlPO_4$, состав которого, однако, находится за пределами области стеклообразования. Этот фосфат по структуре представляет аналог кремнезёма. В структуре последнего нужно заменить атомы кремния через одного на атомы алюминия (и дать ему заряд +1) и фосфора (заряд -1).

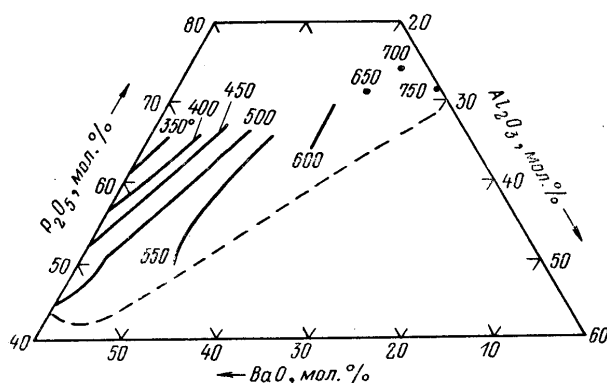


Рис. 91. Область стеклообразования и изокомы (Т при $\lg \eta = 13$) в системе $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Составы стекол, содержащие значительный *избыток* P_2O_5 относительно составов метафосфатов, называют ультрафосфатными составами, эти стекла не интересны для практики из-за их низкой химической устойчивости. Расплавы, содержащие, соответственно, *недостаток* P_2O_5 относительно составов метафосфатов, называются пирофосфатными, они легко кристаллизуются.

i. Фосфатные кроны

Значительное число составов фосфатных кронов (ФК, включая ТФК) основано на системе $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Редко они могут содержать SiO_2 (~ 6-10 мол.%, как ФК13 и ФК14). Иногда (как в ФК14) в состав ведено немного La_2O_3 (~ 2.5 %). Остальные составы ФК содержат только P_2O_5 (50 – 65 мол.%), BaO (11-33 мол.%) и Al_2O_3 (5 – 11%). Практически всегда ФК содержат около 5 мол.% B_2O_3 . Современные оптические бесцветные стекла такого типа никогда не содержат щелочей, так как последние ухудшают химическую устойчивость. В таблице приведены примеры составов фосфатных кронов. Стекло ФК1 сейчас в каталог не входит.

На диаграмме Аббе стекла расположены выше ЛК. Их n_d находятся в интервале 1.50 - 1.60 при $\nu_d = 47.7 - 47.2$.

Химическая устойчивость к кислотам изменяется в широких пределах – от 1 до 5 группы, а по отношению к действию влажной атмосферы эти стекла имеют средние характеристики. При работе с фосфатными стеклами нужно иметь в виду их способность к растворению в воде и кислотах целиком, без образования поверхностной пленки. Это ясно из-за отсутствия в их составе кремнезема.

Расплавы стекол - мало кристаллизующиеся, температуры стеклования и длина стекол – средние, ничем не примечательные. Основные особенности технологии при их варке в горшках ясны из сказанного в разделе 5.2.

Типичные составы оптических бесцветных фосфатных кронов каталога оптических стекол России

(Из базы данных MDL[®]SciGlass-7.0.

Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2005)

оксид	ФК1	ФК13	ФК14	ФК24	ТФК11
SiO ₂	-	4.54	2.60	2.57	-
P ₂ O ₅	71.11	63.00	49.44	48.72	41.47
B ₂ O ₃	4.04	2.71	2.67	2.63	10.95
Al ₂ O ₃	9.09	7.79	3.26	3.21	-
La ₂ O ₃	-	2.38	5.43	5.35	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	1.52	-
Sb ₂ O ₃	1.01	-	-	-	-
As ₂ O ₃	-	0.46	0.47	0.40	-
BaO	-	19.12	36.13	35.60	41.28
CaO	-	-	-	-	6.30
MgO	4.04	-	-	-	-
K ₂ O	10.71	-	-	-	-
n _D	1.5190	1.5468	1.5799	1.5816	1.6016
v _D	69.85	67.58	65.08	47.17	47.74

j. Светофильтры

Светофильтры на *силикатной и боросиликатной* основах (марки СС, СЗС, ЖС, ЖЗС, ОС и др.) по составу самого стекла ничем не примечательны. Они отличаются главным образом лишь составом красителей (оксидов элементов переменной валентности) и тонкостями технологии, позволяющими получать воспроизводимые окислительно-восстановительные условия, и, соответственно, воспроизводимые спектры пропускания. Сама марка светофильтра не передает принадлежность его к определенной химической группе, поскольку она раскрывает только область спектра, в которой работает этот фильтр.

На фосфатной основе разработано значительное число *специальных* светофильтров.

Ультрафиолетовые светофильтры (например, УФС1 и 2) формируют пропускание в ультрафиолете. Они содержат 66-85 мас.% P₂O₅, 2-3% B₂O₃, 3-7% Al₂O₃, 5-17% BaO, 4-7% K₂O. В качестве красителей добавляют несколько процентов CoO и NiO. Светофильтры для зеленой области (например, ЗС8 и СЗС25) имеют примерно тот же состав основы, но в качестве красителей используют CuO и Cr₂O₃.

Особенно интересен светофильтр, практически соответствующий по составу метафосфату алюминия Al(PO₃)₃. Он не содержит красящих добавок, поскольку предназначен для отсекающего теплового излучения. В

свое время он очень широко применялся в проекционных установках для предотвращения возгорания или порчи целлулоидных киноплёнок от теплового излучения мощных световых источников. Недостаток этого стекла в том, что от поглощения тепла фильтр разогревается и пластина лопается; для предотвращения этого фильтр необходимо охлаждать водой. Это стекло трудно по своей технологии, поскольку имеет высокую T_g (640°C) и высокую вязкость при температурах освещения (причина - высокое содержание алюминия и отсутствие в составе других оксидов).

На фосфатной основе разработана большая часть современных стекол, содержащих оксид неодима Nd_2O_3 и др., и используемых в качестве элементов оптических квантовых генераторов (стекла для оптических квантовых генераторов, ОКГ).

6. СПЕЦИАЛЬНЫЕ КЛАССЫ ОПТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ

6.1 Германатные стекла

6.1.1 Двуокись германия. Свойства и структура кристаллических модификаций и стекла

Двуокись германия GeO_2 ($M = 104.5$) является аналогом SiO_2 . Кристаллизуется в двух модификациях. Выше 1033°C вплоть до $T_{\text{пл.}} = 1116^\circ$ устойчива α -кварцевая форма ($d_{20} = 4.228$), ниже 1033° устойчива тетрагональная рутилоподобная модификация ($d_{20} = 6.239$). В последней каждый атом германия окружен шестью атомами кислорода, которые не являются мостиковыми. Стекло, получаемое охлаждением расплава, наследует структуру последнего, и имеет поэтому структуру, подобную структуре кварцевого стекла. В ней каждый атом германия окружен тетраэдрически четырьмя атомами кислорода, являющимися мостиковыми (структурная единица $\text{GeO}_{4/2}$). Однако в кремнезёме прочность связи $\text{Si}-\text{O}$ составляет 460 кДж/моль, здесь же прочность связи $\text{Ge}-\text{O}$ всего 350 кДж/моль. Поэтому температура стеклования намного ниже ($T_{13} = 565^\circ\text{C}$ или 838 К). Однако, из-за практической идентичности вида структурных единиц оба стекла – «длинные»: ΔS_{η}^{\neq} при T_g для GeO_2 $40 \div 105$ кДж/моль·К, что практически совпадает со значениями для стеклообразного кремнезёма.

Плотность стекла $d_{20} = 3.68$, что ближе к плотности кварцевой кристаллической модификации, а показатель преломления $n_D = 1.610$. Большая рефракция кислорода в этом соединении и даёт определенные выгоды при использовании его как компонента состава оптических стекол. У этого вещества имеются многие особенности, отмечавшиеся ранее и для стеклообразного кремнезёма. Чрезвычайно велико влияние примесей на его вязкость (см. рис. 91), которое, однако, несколько отличается от влияния аналогичных примесей на вязкость кремнезёма. Последнее

состоит в том, что, начиная с некоторой концентрации щелочи (~ 1 мол.%), уменьшение вязкости сменяется ее ростом и кривые температур, соответствующих одинаковой вязкости (изокомы), поднимаются.

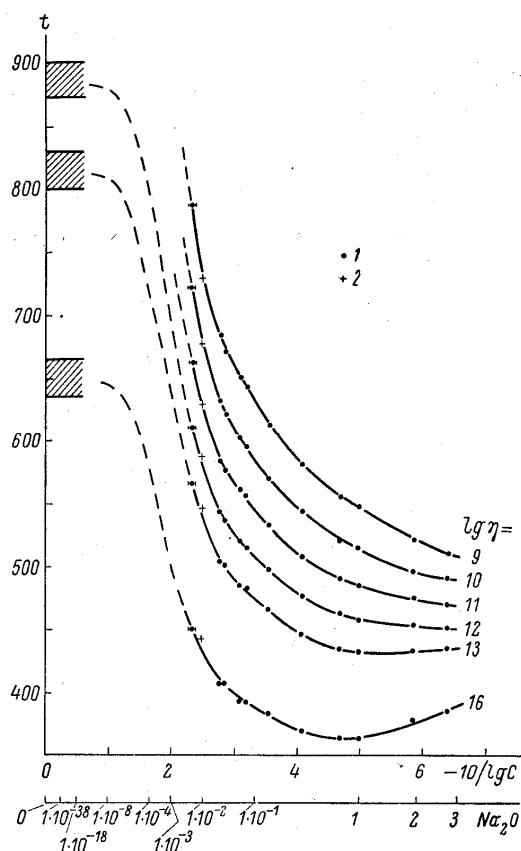


Рис. 91. Изокомы ($^{\circ}\text{C}$), характеризующие влияние Na_2O на вязкость GeO_2 . 1 и 2 – разные измерения. На нижней оси отложены мол.% Na_2O . Немилев, 1972.

Как и в случае кремнезёма, практически всегда вязкость GeO_2 определена уровнем примесей. В связи со значительной «длиной» этого стекла очень трудно получить беспузырные отливки. Для этого вещества нельзя применять плавку в электрической дуге или другие приемы, поскольку очень легко происходит нарушение стехиометрии и часть атомов германия переходит в двухвалентное состояние. При этом с уменьшением x в обобщенной формуле составов с нарушенной стехиометрией GeO_x (при $x < 2$) стекла постепенно становятся непрозрачными (черными), а показатель преломления растет. При $x = 1.66$ $n_D = 1.76$.

Двуокись германия химически неустойчива и разрушается даже при действии воды.

В чистом виде этот оксид в оптике не используется. Однако он незаменим при создании стеклянных световодов с низкими потерями в сочетании с кремнезёмом и как компонент специальных оптических стекол.

6.1.2 Двухкомпонентные германатные системы; изменение координационного числа атомов германия

Только что отмеченное возрастание температур, соответствующих равной вязкости (поднятие изоком) происходит при концентрации Na_2O , большей

~1 мол.%, чем меньше вязкость, тем при более высокой концентрации щелочи начинаются эти изменения. В двухкомпонентных системах $R_2O - GeO_2$ области стеклообразования имеют разрывы при составах примерно от 20 до 25 мол.% R_2O . При этих составах расплавы очень легко кристаллизуются и стекла получаются только при сильной закалке. Однако при больших концентрациях стекла образуются сравнительно легко вплоть до 40 – 60 мол. % R_2O . Аналогичное наблюдается в системах с оксидами щелочноземельных элементов типа RO , но в системе с PbO такого разрыва нет и стекла образуются вплоть до составов, содержащих ~ 57 мол.% PbO .

Диаграммы состояния характерны наличием конгруэнтно плавящихся соединений. В системе $Na_2O - GeO_2$ образуются соединения $2Na_2O \cdot 9GeO_2$ и $Na_2O \cdot GeO_2$, в системе с K_2O образуются $K_2O \cdot 4GeO_2$ и метагерманат $K_2O \cdot GeO_2$. Максимум плотности и показателя, находящийся в интервале концентраций 10 - 20 мол.% R_2O , обусловлен уплотнением структуры.

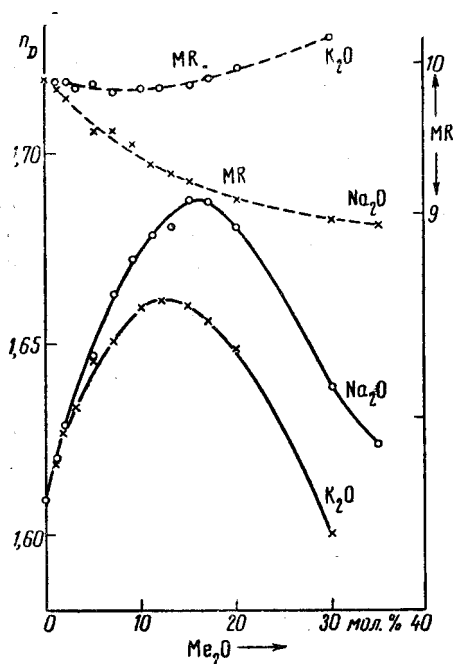
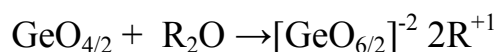


Рис. 92. Зависимость показателя преломления и молекулярной рефракции стекол систем K_2O-GeO_2 и Na_2O-GeO_2 от состава. А.О.Иванов, К.С.Евстропьев, ДАН СССР т.145, 797 (1962)

Рентгеноструктурными исследованиями было установлено, что в структуре бинарных соединений, содержащих ~ 20 мол.% R_2O , часть атомов германия имеет координационное число 6 по кислороду. Однако еще раньше (в 1962 г.) на основании изменений плотности и показателя преломления щелочногерманатных стекол К.С.Евстропьевым и А.О.Ивановым было высказано утверждение, что именно в этих же

системах часть атомов германия приобретает координационное число 6. Эта схема:



выглядит аналогичной схеме изменения координационного числа бора в щелочноборатных стеклах. Максимум плотности и показателя, находящийся в интервале концентраций 10 - 20 мол.% R_2O , обусловлен уплотнением структуры. Характер кривых (рис.92) совершенно аналогичен характеру кривых для тех же свойств в щелочноборатных системах.

В значительно более поздних работах при использовании методов рентгеновского и нейтронного рассеяния, инфракрасной спектроскопии, рамановской спектроскопии (разновидность рентгеноэмиссионного анализа) и других было показано, что интерпретация, предполагающая изменение координации германия, верна. Примерно 20 - 30% всех атомов германия в этих стеклах имеет координационное число 6.

Изокомы для щелочногерманатных систем напоминают изокомы в щелочноборатных системах (рис. 93).

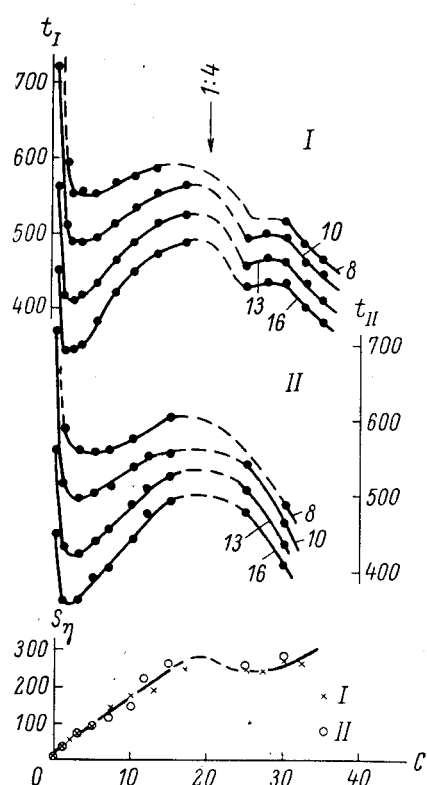


Рис. 93. Изокомы и энтропии активации вязкого течения в области T_g для систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ (I) и $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ (II). $\lg(\eta, \text{II}) = 16, 13, 10$ и 8 . Температура в $^\circ\text{C}$, энтропии в кал/моль·К, C – мол.% щелочного оксида. С.В.Немилов, 1970.

Увеличение координации, сопряженное с ростом ненаправленного (кулоновского) взаимодействия приводит к уменьшению «длины» стекол.

Появление минимума на изокомах в области $\sim 1 \div 3$ мол.% R_2O легко объясняется тем, что часть введенного R_2O расходуется на разрушение каркаса подобно тому, как это происходит в щелочносиликатных системах при введении щелочи в кремнезём (образуются немостиковые атомы кислорода), а часть R_2O используется на изменение координации германия.

Химическая устойчивость щелочногерманатных стекол низка. Механические свойства ничем не примечательны.

6.1.3 Специальные стекла с двуокисью германия, специфика их свойств и технологии

Двуокись германия может вводиться как компонент в небольших количествах в состав силикатных, боратных, фосфатных и др. стекол, поскольку она увеличивает показатель преломления и не вызывает повышения кристаллизационной способности.

Однако наиболее интересные результаты были получены при использовании этого компонента в сочетании оксидами ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 , и оксидами других редких элементов для получения специальных стекол с экстремальным сочетанием свойств (стекла типа СТФ и ТБФ). Влияние замещения одних оксидов другими на показатель преломления и дисперсию ($n_F - n_C$) показано в Таблице.

Приращения оптических постоянных при замещении компонентов

(А.М..Ефимов, в кн. Свойства и разработка новых оптических стекол. Сб. трудов. под ред. Е.Н.Царевского, Л. Машиностроение, 1977, стр. 49-62)

Замещение	Приращение на 1 мол.% замещающего оксида	
	$\Delta n_D \cdot 10^4$	$\Delta(n_F - n_C) \cdot 10^5$
$B_2O_3 \rightarrow Al_2O_3$	- 1.8	+3.7
$B_2O_3 \rightarrow Ga_2O_3$	+19.2	+16.7
$B_2O_3 \rightarrow In_2O_3$	+42.0	+82.5
$La_2O_3 \rightarrow Y_2O_3$	- 19.3	- 6.8
$La_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3$	- 5.0	- 1.8
$Y_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3$	+14.3	+ 5.0
$GeO_2 \rightarrow SiO_2$	- 15.6	- 8.2
$GeO_2 \rightarrow TiO_2$	+39.4	+35.4
$GeO_2 \rightarrow ZrO_2$	+25.3	+11.7
$GeO_2 \rightarrow HfO_2$	+20.0	+9.4
$B_2O_3 \rightarrow Ta_2O_5$	+74.7	+50.9

Эти стекла, однако, весьма дороги именно из-за стоимости реактивов. Варка стекол осуществляется в платиновых сосудах. Стекла обладают высокими T_g и очень «коротки», что осложняет их выработку отливом из расплава.

6.1.4 Двуокись германия в градиентной оптике

Несмотря на свою дороговизну, GeO_2 используется в технологии волоконно-оптических элементов. Об этом уже упоминалось ранее. Внутри тонких трубочек из кварцевого стекла пламенным способом производят гидролиз смеси паров $SiCl_4$ и $GeCl_4$. Получающееся стекло регулируемого состава представляет стеклообразный сплав SiO_2 и GeO_2 , показатель преломления которого выше, чем у стеклообразного кремнезема. Трубочки можно перетягивать и получать волокно нужного диаметра. Таким образом, из-за разницы показателя сердцевины волокна и его оболочки достигается возможность полного внутреннего отражения луча от стенок при распространении света по волокну.

6.2 Теллуритные, ванадатные и другие стекла

6.2.1 Теллуритные стекла: специфика структуры, свойств и технологии

Теллуритные стекла – это стекла, содержащие значительное количество двуокиси теллура TeO_2 ($M = 159.61$). Теллур, принадлежащий VI группе

Области стеклообразования в двухкомпонентных теллуритных системах

(из книги Г.Роусон. Неорганические стеклообразующие системы, Мир, М. 1972)

Второй оксид	область стеклообразования, мол.% оксида
Li_2O	13 – 30
Na_2O	8.5 – 40.5
K_2O	4.5 – 23
BaO	10 – 13
ZnO	9.5 – 39.5
PbO	10.5 – 22.0
Tl_2O	13.5 – 37.5
B_2O_3	24 - 100
La_2O_3	4.5 – 15.5
In_2O_3	6.5 – 14.0
Nb_2O_5	20 – 25.0
WO_3	6.0 – 35
MoO_3	16.5 – 52.5
V_2O_5	9 – 57.5

Периодической системы, проявляет в этом соединении валентность 4.

Теллуридные стекла известны с 30-х годов 19 века (работы шведского химика Иенса Якоба Берцелиуса (1779-1848), академика Российской академии наук). Его структура не эквивалентна структуре других стеклообразователей подобной стехиометрии. Чистый TeO_2 ($T_{\text{пл.}} 733 \text{ }^\circ\text{C}$) стекла не образует.

TeO_2 кристаллизуется в трех модификациях, из которых две (структуры рутила и брукита) близки. В них существуют октаэдры TeO_6 , связь между которыми осуществляется рёбрами. Мостиковых атомов кислорода там нет, поскольку координационное число кислорода равно 3, а теллура 6. Длины связей Te-O неодинаковы (от 2.05 до 2.79 Å). По-видимому, в структуре образуются цепочки на основе тригональных бипирамид (две пирамидки TeO_3 , одна над другой, имеют общим атом теллура). Введение щелочных оксидов переводит соединения *через ребра* в соединения *через мостиковые связи*, что благоприятствует образованию стекол. Поэтому области стеклообразования в теллуридных системах начинаются не от чистого TeO_2 . Эти стекла примечательны прежде всего своим экстремально высоким показателем преломления ($n_D \geq 2.1$), рекордным для оксидных стекол, высоким пропусканием в ИК области (зависит от системы и технологии), магнитооптическими свойствами (высокая постоянная Верде в красной области спектра) и др.

Системы на основе TeO_2 многообразны, во многих из них области стеклообразования чрезвычайно протяженны. Области стеклообразования в двойных системах, наиболее интересных для наших целей, определялись в работах Дейла и сотр.(1954), а также других авторов. Изучено множество тройных систем, на которых мы останавливаться не будем.

Помимо оптических свойств некоторые системы интересны диэлектрическими постоянными ($\epsilon = 18 \div 25$). Системы с WO_3 , V_2O_5 , Cu_2O , CuO , Fe_2O_3 , и некоторыми другими оксидами обладают полупроводниковыми свойствами (электронная или дырочная проводимость). Эти стекла для видимого света непрозрачны (они черные).

Температуры стеклования теллуридных стекол низки. Например, стекло с 10 мол.% Na_2O имеет T_{13} и $T_{10} = 277$ и $301 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Для стекла с 30% того же оксида те же температуры равны 218 и 238 ° . Стекла чрезвычайно «короткие». Их $\Delta S_{\eta}^{\#}$ при T_g около 300 кал/моль·К.

Сам диоксид TeO_2 по результатам экстраполяции имел бы T_{13} равным $310 \text{ }^\circ\text{C}$. Столь низкая величина в сопоставлении с весьма высокой прочностью связей Te-O (82 ккал/моль) обусловлена тем, что в структуре существуют цепочки и эти прочные связи «спрятаны» внутри них. Связи же между цепочками весьма слабы и не являются направленными ковалентными связями, какие существуют, например, в SiO_2 или в GeO_2 .

Оптические стекла на основе TeO_2 содержат несколько компонентов и относятся к группе сверхтяжелых флинтгов (СТФ). В России их составы

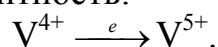
разработаны А.К.Яхкиндом и Н.В.Овчаренко (ГОИ), они были запатентованы за рубежом ещё в 60-е годы. Их $n_d \sim 2 - 2.17$, v_d около 15. На диаграмме Аббе они занимают положение справа, крайнее верхнее. Стекла имеют высокую плотность (6 – 7), обычно химически малоустойчивы, механически непрочны и имеют низкие модули упругости.

В технологическом отношении стекла трудны. В прежние годы их варили только в тиглях из чистого золота, так как платина к расплавам неустойчива. В настоящее время их варят в специальных огнеупорах. Расплавы имеют очень малую вязкость. Кроме того, из-за высокого показателя преломления (и высокой диэлектрической постоянной) даже совершенно «безобидные» для других оксидных стекол примеси оксидов железа вызывают в них сильное потемнение (зеленовато-желтая окраска). Поэтому требования к чистоте реактивов особенно высоки.

Тем не менее, можно ожидать в дальнейшем повышения интереса к этим стеклам как к материалам оптоэлектронных устройств.

6.2.2 Ванадатные стекла

Оксид ванадия V_2O_5 ($M = 181.90$) в стекла оптического назначения не вводится. Его структура не имеет ничего общего со структурой фосфорного ангидрида. Системы на его основе имеют обширные области стеклообразования, хотя сам оксид стекла не образует. Даже в двойных системах с оксидами бария, теллура, свинца и др. содержание этих компонентов может достигать 60 – 70 мол.%, а в системе с P_2O_5 даже 94 %. Во всех этих стеклах полупроводниковый характер проводимости и удельное сопротивление ρ_{20} на уровне 10^5 Ом·см (при высокой концентрации V_2O_5). Именно для этих стекол наиболее разработаны модельные представления о механизме переноса тока. Предполагается, что электроперенос состоит в переходе электрона между атомами ванадия, имеющими разную валентность:



Атомы V^{4+} неизбежно появляются в расплаве из-за термической диссоциации V_2O_5 . Из-за низких энергий активации проводимости эти стекла черные. Ванадатные стекла варят в кварцевых тиглях. Они имеют многие недостатки физико-химических свойств, упомянутые относительно теллуридных стекол.

6.2.3 Титанатные и ниобатные стекла и стеклокристаллические материалы. Структурная роль диоксида титана в силикатных стеклах

В системах K_2O -, Rb_2O -, Cs_2O – TiO_2 при количествах расплава 1 – 5 г. и резкой закалке образуются стекла. Области стеклообразования невелики, они начинаются от 30÷40 и заканчиваются при 70÷75 мол.% TiO_2 (P_{ao} ,

1963, 1964). Стекла образуются также в системе BaO–TiO₂ и в многочисленных трехкомпонентных системах, включающих другие оксиды-стеклообразователи. По результатам структурных исследований титан в структуре рутила TiO₂ имеет координационное число 6 по кислороду, при этом образуются октаэдры TiO₆ (рис.94).

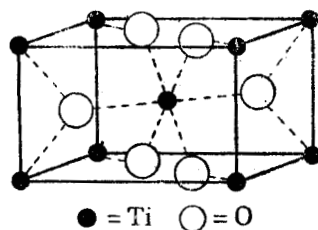


Рис. 94. Структура рутила TiO₂.

В этой структуре расстояния Ti–O в плоскости квадрата и в направлении, перпендикулярном этой плоскости, неравноценны, октаэдр «вытянут». Подобная же структура титановых полиэдров, вероятнее всего, сохраняется и в стеклах, так как титанаты (соединения, содержащие TiO₂), имеют близкое расположение кислородных атомов вокруг атомов титана. По этой причине анизотропия титанатных центров является причиной ряда весьма специфических особенностей стекол и стеклокристаллических материалов, содержащих TiO₂. Выше (в разделе 4.3.4) уже обсуждался феномен наведенного механической деформацией двойного лучепреломления стекол, содержащих даже сравнительно невысокую концентрацию TiO₂.

Близкие свойства обнаружены и у материалов, содержащие пентаоксид ниобия Nb₂O₅.

На основе стекол систем, содержащих щелочные оксиды, TiO₂, Nb₂O₅, и производных от них стеклокристаллических продуктов (ситаллов) получают важные сегнетоэлектрические и электрооптические материалы.

Сегнетоэлектрики – это материалы, обладающие диэлектрической поляризацией без внешних электрических воздействий. Сегнетоэлектрики сами изначально поляризованы (обычно только приложенное поле вызывает поляризацию). Диэлектрическая проницаемость материала ϵ связана с поляризацией единицы объема (электрическим моментом) P и напряженностью приложенного электрического поля E соотношением $\epsilon = 1 + 4\pi P/E$. Из-за больших конечных значений P , обусловленных изначальной поляризацией, даже при весьма малых E значение ϵ получается большим.

Это связано именно с наличием в структуре материала ячеек, имеющих нескомпенсированный заряд, ориентированный в одном направлении. Из кристаллических материалов сегнетоэлектриками являются соли KN₂PO₄;

KH_2AsO_4 ; BaTiO_2 , сегнетова соль $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Сегнетоэлектрики применяются как материалы конденсаторов, пьезоэлементов, усилителей (в старых ЭВМ). Однако пьезоэлектрические свойства могут быть присущи и некоторым стеклам и стеклокристаллическим материалам, содержащим оксиды титана, ниобия в сочетании с другими оксидами.

Особенно интересны стеклокристаллические материала для электрооптики, обнаруживающие эффект Керра (открыт в 1875-80 гг.). Здесь внешнее электрическое поле E играет роль оптической оси в анизотропной среде. Если обозначить значение показателя преломления параллельно и перпендикулярно направлению поля соответственно как n_{\parallel} и n_{\perp} , то соотношение Керра имеет вид:

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \lambda \cdot V \cdot E^2.$$

Здесь λ – длина волны, V – постоянная Керра, а E – напряженность электрического поля. Эффект Керра используется при управлении излучением в жидкокристаллических дисплеях, при преобразовании лазерного излучения и в других целях (материал – кварц).

В работах Борелли, Лейтона, Герцога а затем - Карапетяна, Таганцева, Немилова и др. показано, что материал, обнаруживающий эффект Керра, получается при ситаллизации (сверхтонкой кристаллизации) стекол, содержащих оксиды натрия, ниобия и кремния в примерном соотношении 1:1:2. В процессе изотермической выдержки после завершения индукционного периода кристаллизации (внутренней, структурной подготовки процесса) начинается возрастание вязкости (рис. 95), связанное с выделением кристаллов ниобата натрия, прозрачность образцов при этом может сохраняться высокой.

Микрокристаллы ниобата натрия имеют размеры около 100 \AA , в процессе кристаллизации диэлектрическая проницаемость возрастает от 20 до 120, а получаемый стеклокристаллический материал характеризуется малым светорассеянием и постоянной Керра около $4 \cdot 10^{-13} \text{ м/В}^2$.

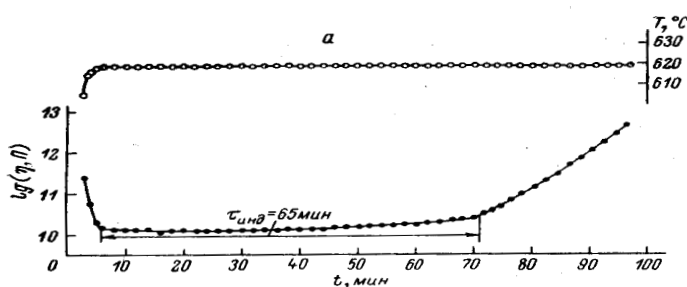


Рис. 95. Изменение вязкости в процессе ситаллизации стекла, содержащего Na_2O , Nb_2O_5 и SiO_2 (Г.О.Карапетян и др. *Физ. и химия стекла* т.12, 598 (1986)).

6.2.4 Стекла на основе As_2O_3 , Sb_2O_3 и других высокопреломляющих оксидов

Образующий стекло оксид мышьяка As_2O_3 возгоняется без плавления, Sb_2O_3 и Bi_2O_3 имеют температуры плавления, соответственно, 656 и 820 °С, но они стекол не образуют. As_2O_3 получают в виде стекла плавлением кристаллов в вакуированных кварцевых ампулах, это стекло обладает, вероятнее всего, молекулярной структурой, поскольку для него $T_{13} = 157$ °С, показатель преломления $n_d = 1.82$. Стекло прозрачно до 6 мкм (за исключением области «водяного поглощения 2.7 – 2.9 мкм).

В двойных системах с Li_2O , Na_2O , K_2O , BaO , SrO стекла образуются до составов, содержащих примерно 40 – 50 мол.% этих оксидов, в системе с PbO стекла содержат максимально 25 мол.% PbO . Это стекло имеет $n_d = 1.93$ и $T_{13} = 177$ °С.

Стекла с оксидами висмута, а также вольфрама (WO_3) образуются в двойных, тройных и более сложных системах на основе стеклообразователей B_2O_3 , P_2O_5 и др. В большинстве случаев они сильно окрашены в темно-коричневый или вишнево-красные тона, что связано с наличием других валентных состояний Bi , W и др.; возникновение этой окраски можно предотвратить подбором технологии. Эти стекла перспективны для оптоакустических устройств, но по своим характеристикам в этих применениях они уступают пока монокристаллам соединений близких составов.

Завершая этот раздел, нужно отметить, что оксиды теллура, титана и ниобия как компоненты стекол и стеклокристаллических материалов для оптоинформационных систем уже находят свое применение. Однако пока не полностью выявлены все возможности таких стекол и материалов на их основе.

7. СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

7.1 Общая характеристика классов органических низко- и высокомолекулярных стекол

Из числа 9 тыс. распространенных *органических* соединений, по-видимому, не менее 400 могут затвердевать в виде стекла (анализ справочных данных). Вероятнее всего, общее число способных легко образовывать стекла соединений порядка $5 \cdot 10^4$ (при их общем числе примерно 1 млн.). Это относится к индивидуальным соединениям, речь не идет об их смесях (многокомпонентных системах). Это намного больше числа простых *неорганических* соединений, способных образовывать стекла (порядка нескольких десятков).

Стеклообразованию органических соединений благоприятствует образование водородных связей (Н-связей). Среди веществ – изомеров (например, среди октанолов) наиболее легко образуют стекла те изомеры, в которых группы CH_3 занимают боковые положения. Понижение

симметрии молекулы, затрудняющее кристаллизацию, и наличие направленных межмолекулярных сил – основные, но не полностью определяющие стеклообразование факторы. Бутилен с двойной связью ($-C=C-$) образует устойчивое к кристаллизации стекло, а бутан стекла не образует. Такие случаи не единичны. Легкость образования стекла в ряду тетраалкилов металлов IV группы (типа $Pb(C_2H_5)_4$) возрастает при увеличении молекулярного веса. Последние обстоятельства вряд ли объяснимы простыми соображениями.

Совершенно понятно, что увеличение размера молекул при их протяженной структуре должно благоприятствовать стеклообразованию, потому что для кристаллизации требуется их совершенно правильная взаимная ориентация. С этой точки зрения понятно, почему высокомолекулярные соединения (полимеры) практически все образуют стекла.

Изучение природы стеклообразного состояния на протяжении 20 века происходило по двум линиям – изучение стеклования полимеров и изучение оксидных (в первую очередь силикатных) стекол. Области применения этих веществ были весьма различны, контингент специалистов, участвующих в этих разработках, поэтому очень сильно отличался. В течение долгих лет эти специалисты говорили на разных языках. Только во второй половине 20 века, когда была разработана кинетическая теория стеклования и когда выявились наиболее общие проблемы теории стеклообразного состояния, различие между этими линиями исследований начало стираться. Сейчас грамотный «физик-полимерщик» без труда поймет специалиста по неорганическим стеклам, несмотря на некоторые принципиальные отличия в комплексе физико-химических свойств этих классов веществ (например, высокая эластичность полимеров нетипична для оксидных стекол и пр.). В настоящее время оба класса стеклообразных веществ находят широчайшее применение, в том числе и в области оптики и оптоэлектроники.

7.2 Общая характеристика свойств стекол этих классов и связь свойств с молекулярной структурой. Зависимость свойств от степени полимеризации (мол. веса). Особенности реологии полимеров

7.2.1 Низкомолекулярные вещества

К этой группе относятся спирты (одно- и многоатомные), тиолы (спирты, в которых в группе ОН кислород заменен на серу), углеводороды, углеводы, кислоты (аскорбиновая в т.ч.) и многие другие классы веществ. Ниже приведены лишь примеры, иллюстрирующие области значений температур стеклования и выполнение правила «2/3», связывающего T_g и $T_{пл.}$.

Температуры стеклования могут быть рассчитаны с точностью нескольких К по соотношению аддитивности: $T_g = \sum n_i \times \Delta T_{gi}$, где n_i – число групп в молекуле (CH_x , OH и др.), а ΔT_{gi} – парциальный вклад от каждого типа

вещество	$T_{\text{пл.}}$, К	T_g , К	$T_g / T_{\text{пл.}}$
метанол CH_3OH	175.25	103	0.59
этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	159	90	0.57
пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	148.75	95	0.64
глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	291	183	0.63
глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	423	~300	0.71
бутен-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	87.8	57.2	0.65
<i>o</i> -терфенил	329.3	244	0.74
2-метил-1-пропантиол $\text{CH}_2\text{SHCH}(\text{CH}_3)_2$	(~148)	90	(~0.61)
среднее			0.64±0.05

групп в значение T_g вещества. Значения ΔT_{gi} приведены в таблице.

группа	ΔT_{gi} , К
CH_3 , CH_2 , CH	12.4±0.3
OH	63.1±1.1
COOH (кислотная)	116
SH	39.4±1.4

Интересно, что, рассматривая молекулу воды как осуществляющую две водородные связи с окружением (две связи групп OH с соседними молекулами, это соответствует структурным данным), мы получаем для воды $T_g = 63 \cdot 2 = 126$ К, в то время как экспериментально найдено $T_g = 135$ К.

Физический смысл такого соотношения интерпретируется как необходимость одновременного (кооперативного) преодоления барьеров для возможности небольших перемещений (либрации) всех групп молекулы. Это позволяет молекуле «повернуться» и установить новые связи с окружающим молекулами соответственно новому положению (Немилов, 1977).

Молекулярные стекла, имеющие низкие T_g , используются только в лабораторной практике для изучения кинетики зарождения и взаимодействия радикалов, образующихся в результате фотохимических или радиационно-стимулированных реакций. Изучение свойств этого класса веществ происходило весьма интенсивно в 30-е годы в связи с задачами нефтехимических производств (расчёт продуктов крекинга нефти и пр.).

7.2.2 Полимерные стекла

полимер	T_g , К	T_g , °С
натур. каучук	300	27
канифоль	313	40
поливинилацетат	305	32
полиметилметакрилат	349	76
полибутилакрилат	300	27
полиоктилакрилат	253	-2
бутират целлюлозы	193	-80
полиэтилен	237	-36
полистирол	345	72

К полимерным стеклам природного происхождения относятся различные смолы (например, канифоль), натуральный каучук, целлюлоза, входящая в структуру древесины, и др.

По смыслу термина полимеры представляют большие молекулы, образованные за счет объединения друг с другом небольших молекул (мономеров). Приведенное выше

уравнение для расчета T_g по количеству входящих в молекулу структурных групп ограничено сверху числом групп. При росте числа групп мономеров n в молекуле T_g практически перестает возрастать и остается постоянной величиной. На рис. 96 приведена зависимость температуры стеклования от молекулярной массы полистирола. Очевидно, что резкое замедление роста T_g происходит в области числа групп мономера около 20 – 40 (мол. масса мономера 105).

Температуры стеклования некоторых полимеров (в К и в °С) приведены в таблице.

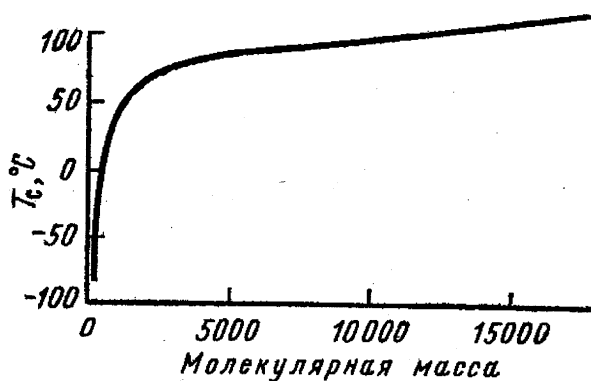


Рис. 96. Зависимость T_g полистирола от молекулярной массы полимера.
Из книги: А.А.Тагер «Физикохимия полимеров» М. Химия.1978.

Полимеры в оптике применяются очень широко - как для изготовления дешевых оптических деталей, так и в устройствах волоконно-оптической связи, в радарных устройствах и в проч. специальных конструкциях.

Основной особенностью полимеров является наличие в них высокоэластических свойств. При наложении механической нагрузки

область развивающейся во времени замедленно-упругой деформации настолько растянута, что за время наблюдений в подавляющем большинстве случаев не удастся обнаружить истинно вязкую деформацию. Эластичная деформация может достигать несколько сотен процентов от первоначального размера образца. После снятия нагрузки эта деформация довольно быстро релаксирует (исчезает), как в каучуке. Способность восстановления формы после деформации очень важна для эксплуатации резин. Температуры стеклования, как правило, находят из кривых термического расширения или по результатам измерений теплоемкости (упрощенные методы дифференциальной сканирующей калориметрии - ДСК).

7.3 Полимерные стекла в оптических применениях

7.3.1 Основные типы процессов получения полимеров и главные технологические этапы получения полимерных стекол оптического качества

i. Типы процессов полимеризации и полимеров

Преобразование мономера в полимер происходит за счет:

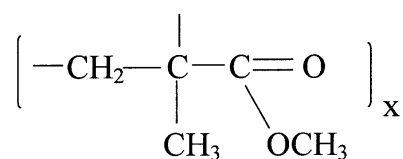
- либо разрыва двойной связи (в ненасыщенных мономерах),
- либо при отщеплении молекул воды (поликонденсация).

Инициаторами (катализаторами полимеризации) могут быть радикалы или ионы, либо вводимые в систему (например, с перекисями), либо возникающие при облучении.

Стеклообразные полимеры получают также при плавлении кристаллических полимеров в формах при прессовании.

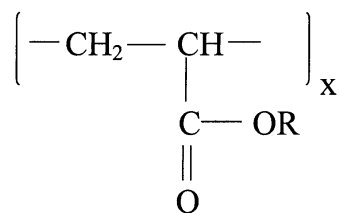
Примеры структур.

Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас):

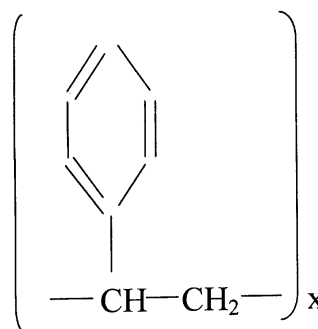
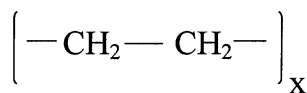


Мономер, из которого его получают, имеет $T_{\text{пл.}} = -48^\circ\text{C}$ и вязкость при 20°C , равную $5.7 \cdot 10^{-2}$ П.

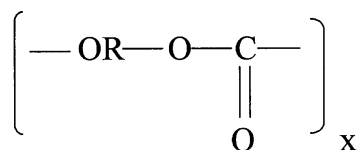
Таким же образом построены *полиакрилаты* с другими группами R вместо групп CH_3 :



Аналогичным образом получают *полиэтилен* (слева) и *полистирол* (справа):



Поликарбонаты представляют собой полиэфиры угольной кислоты:



Здесь R может быть сложная группировка с двумя ароматическими кольцами (производная бисфенола). Перечень таких примеров практически бесконечен.

Очевидно, что свойства полимера будут зависеть от типа мономера, который определяет способ разветвленности макромолекулы, от типа процесса получения полимера, и от дополнительных добавок, которые могут модифицировать полимер за счет дополнительных сшивок или благодаря пластификации. Примером последних являются резины, свойства которых модифицируются, например, добавками серы, атомы которой дополнительно сшивают макромолекулы.

j. Главные технологические этапы получения полимерных стекол оптического качества

Этот вопрос мы рассмотрим на примере *полиметилметакрилата*, линейного термопластичного полимера с мол. массой до $2 \cdot 10^6$. Он исключительно прозрачен для лучей видимого и ближнего УФ диапазона, обладает хорошей химической устойчивостью к разбавленным кислотам и щелочам, спиртам, маслам, и допускает вторичную переработку (переработка).

В промышленности его получают свободнорадикальной полимеризацией мономера. Полимер выпускают в виде листов, блоков или гранул для дальнейшей прессовки. Торговые названия – плексиглас (США, Германия, Франция), преспекс (Англия), кларекс (Япония).

Реакцию проводят в формах, собранных из свободно взаимно сдвигаемых листов силикатного стекла, стали или алюминия. Чтобы избежать дефектов, связанных со значительной (до 25%) усадкой при полимеризации, процесс проводят следующим образом. Вначале получают так называемый форполимер (сиропообразную жидкость с вязкостью 0.5 – 20 П), которую заливают в форму и полимеризуют. Для этого можно

использовать при заливке в форму раствор полиметилакрилата в *мономере*. Инициаторы полимеризации, пластификаторы, красители и другие модификаторы свойств будущего стекла добавляются на стадии приготовления этих растворов. Отфильтрованные и перемешанные растворы заливают в формы и систему вакуумируют. Все формы находятся в камерах-термостатах для обеспечения постоянства температуры, так как при полимеризации выделяется большое количество тепла (используется циркуляция теплого воздуха, воды). По окончании полимеризации заготовки органического стекла извлекают из форм при их разборке и подвергают окончательной обработке.

В зависимости от вида полимера и его назначения технологический процесс может иметь самые разнообразные видоизменения.

7.3.2 Общая характеристика физико-химических свойств полимерных стекол семейств полиметилакрилата, поликарбоната и полистирола. Сравнение с оксидными стеклами

Таблица, помещенная на следующей странице, содержит необходимую информацию по этому вопросу.

У полимерных стекол показатель преломления намного ниже, чем у силикатных. Однако и здесь можно выделить полимеры, составляющие по величинам показателя преломления пары «крон-флинт». Температуры стеклования стекол всегда низкие, механические свойства значительно уступают свойствам оксидных стекол.

7.3.3 Способы модификации свойств (механических, оптических, спектральных)

Наивысшее светопропускание (минимум потерь света) наблюдают у нештитых полимеров, обладающих минимальной кристаллизационной способностью, не содержащих наполнителей и примесей (к ним относятся примеры, приведенные в таблице). На уровень светопропускания существенно влияют также соотношения компонентов полимеризации.

Окраска полимера может иметь различные причины. Например, полимеры, получаемые радикальной совместной полимеризацией стирола с акрилонитрилом (САН) окрашены в желтый цвет, интенсивность окраски усиливается даже при незначительных количествах бензальдегида, в то время как другие добавки такого эффекта могут и не вызывать. Весьма неблагоприятны (вызывают окрашивание в желтый цвет) примеси кислорода и влаги. Эти примеси можно удалять вакуумированием или барботированием инертного газа через расплавленную реакционную смесь. Наличие в структуре полимера группировки $-C=N-$ также может вызывать интенсивное окрашивание. Повышению прозрачности в УФ области благоприятствует присутствие в составе мономеров, образующих

полимер, *фторосодержащих* соединений. Как правило, это снижает показатель преломления полимера.

Свойства стекол на основе полимеров в сравнении со свойствами оксидных стекол

свойства	полиметил-метакрилат	поликарбонат	полистирол	оксидные стекла
плотность, г/см ³	1.190	1.200	1.050-1.080	2.400-2.510
коэффициент светопропускания, %	92-93	85-91	95	>90
n_D	1.4917	1.587	1.59	~1.5-1.8
ν_D	58.1	30	34	разные
T_g , °C	110	220	~100	450-650
к.т.р. · 10 ⁶	62.0	67.5	50.0	~7
E (Юнга), МПа и коэф. Пуассона	3.02 ; 0.37	2.43; 0.40	3.16; ?	~ 80; 0.2 -0.35
прочность при 20°C, МПа	0.0075	0.006	-	~ 0.2
устойчивость к облучению УФ	хорошая	плохая (желтеет)	-	хорошая

Показатель преломления и коэффициент дисперсии (число Аббе) могут плавно меняться от одного полимера к другому при подборе сочетаний веществ, вступающих в реакцию полимеризации. Наиболее распространены вариации состава, использующие различные эфиры метакриловой кислоты, аллиловых соединений и эфиров малеиновой кислоты. Таким способом удается достичь точно ожидаемых сочетаний n_D и ν_D .

Механические свойства и термостойкость повышаются способами, упомянутыми выше. Они зависят от подбора компонентов смеси для полимеризации, определяющих структуру полимеров. Однако и сам выбор типа процесса полимеризации может оказывать влияние. Так, использование при отверждении полимера УФ облучения повышает стойкость полимера к истиранию.

7.3.4 Диаграмма Аббе для полимерных стекол, крон-флинтвые пары

Оптически постоянные полиметилметакрилата и полистирола позволяют отнести первый полимер к кронам, второй – к флинтам. Вообще для полимеров с *прямой цепью* $1.33 < n_D < 1.73$. *Ароматические* полимеры

имеют высокий n_D , но низкий v_D , а фторсодержащие полимеры – наоборот. Поэтому фторсодержащие сополимеры успешно применяются как УФ-световоды в волоконной оптике. В сравнении с неорганическими стеклами органические полимерные стекла имеют более ограниченный диапазон изменений этих характеристик. В настоящее время распространено около 20 полимерных оптических материалов.

7.3.5 Полимерные стекла в линзовой оптике, волоконной оптике и в самофокусирующихся оптических элементах

Линзы с увеличением $\times 7$ диаметром до 21 мм толщиной 4.5 мм, а также асферические линзы близких габаритов с высокой разрешающей способностью получают литьем под давлением сополимера стирола с акрилонитрилом, а также других сополимеров стирола с акрилатами. Требования к небольшим линзам (для диодов, для счетно-решающих устройств и пр.) не столь велики, поэтому для этих целей используют широкий круг других полимеров.

Оптические световоды характеризуются основными параметрами: потерями света (они измеряются в дБ/км) и апертурой A , которая рассчитывается из показателей преломления сердцевины (n_c) и оболочки (n_o): $A = \sqrt{(n_c)^2 - (n_o)^2}$. Апертура определяет эффективность передачи световой информации, так как она характеризует половину телесного угла собираемых световодом лучей. Если для кварцевого стекла и силикатных стекол потери света составляют $\sim 0.2 - 10$ дБ/км, то для полимерных стекол они существенно выше – $160 - 1000$. Однако если световоды применяются на небольшие расстояния (порядка сотен метров), то полимерные световоды выгоднее. Содержащие кремнезем световоды применяют на расстояниях существенно больших, когда полимерные материалы вообще использоваться не могут из-за высоких потерь. Потери в световодах могут, в зависимости от типа полимера, снижаться до ~ 50 и даже до 20 дБ/км при $\lambda \geq 500$ нм (полиметилметакрилаты, в особенности, содержащие дейтерий, который «утяжеляет» осцилляторы и тем самым сдвигает поглощение в длинноволновую область).

Наиболее распространены полимерные световоды, изготовленные из полимеров и сополимеров эфиров акрилового и метакрилового ряда, из их фторпроизводных и полистирола. Они имеют оптимальное светопропускание в области 400-850 нм, при наличии сильных линий поглощения в пределах 850-900 нм, связанных с резонансными частотами. Световоды на основе полиметилметакрилата используются очень широко. Полистирол, как основа сердцевины, очень ценен из-за его высокого показателя преломления, минимальной пузырьности, хотя невысокое пропускание в УФ и ограничивает его использование при этих длинах волн.

Светофокусирующие элементы (СФЭ) для оптоэлектроники (согласующие устройства, делители пучков света, «плоские линзы» и др.) должны обладать неодинаковым показателем преломления в различных точках, то есть градиентом показателя. Они широко применяются в приборостроении как градиентные среды.

«Граданы» на основе силикатных и др. оксидных стекол получают в результате ионного обмена: стекло, содержащее, к примеру, натрий, помещают в расплав нитрата лития. Ионы натрия уходят из стекла в расплав и замещаются ионами лития. Возникает градиент показателя преломления образца - в середине образца показатель прежний, а на поверхности он ниже. «Граданы» на основе полимеров получают подобным образом. В результате процесса диффузионного обмена образца из частично заполимеризованной сшитой матрицы (высокий показатель преломления) с расплавом (раствором), содержащим мономер с низким показателем преломления, возникает градиент показателя между сердцевиной и периферией исходного полимерного образца. Получаемые (в соответствии с требуемыми характеристиками конечного изделия) математические характеристики градиента показателя преломления могут быть регулируемы. Они зависят от компонентов системы, температуры, продолжительности процесса обмена, типа полимеризации и пр. факторов.

7.3.6 Полимеры в офтальмологической практике

Полимерные материалы применяются в качестве *контактных линз*, принцип действия которых всем известен. Требования к полимеру состоят в гарантии его полной безвредности для организма, начиная от эластичности (жесткости) материала и кончая его полной химической инертностью. К сожалению, фирмы сохраняют детали технологического процесса и ассортимент материалов в секрете, хотя, по-видимому, для специалиста по полимерам здесь ситуация ясна.

Массовое производство дешевых *очковых линз* не может обойтись без полимеров. Они легки (малая плотность), их легко производить простой прессовкой и подвергать склейке, в них легко вводятся красители, позволяющие модифицировать спектральный состав света, попадающего в глаз. Каждый тип стекол подвергается тщательной экспертизе специалистов-офтальмологов. Здесь нецелесообразно углубляться в эти вопросы ввиду их специфичности. Недостатками таких линз является их невысокая (в сравнении с линзами из силикатных стекол) механическая прочность (они легко царапаются) и трудность получения высокодиоптрийных изделий из-за ограниченного значения показателя преломления.

Из других применений полимеров нужно упомянуть их использование в качестве защитных материалов (покрытий) для изделий волоконной оптики, когда эти покрытия предохраняют материал оксидного

стекловолокна от воздействия атмосферной влаги и повышают тем самым его механическую прочность.

8. ФТОРОСОДЕРЖАЩИЕ ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

8.1 Стеклообразный фтористый бериллий, фторобериллатные стекла, особенности их технологии и свойств. Анионная проводимость стекол
 Фтористый бериллий BeF_2 ($M = 47.0$) является структурным аналогом кремнезема (В.М.Гольдшмидт) и кристаллизуется в структурах крестобалита и кварца. Кварцевая структура ($T_{\text{пл.}} 552^\circ\text{C}$, вязкость при этом 10^6 П) устойчива при высоких температурах (в кремнеземе – наоборот). $T_g = 319^\circ\text{C}$ (при $\eta = 10^{13}$ П). Правило «2/3» выполняется: отношение $T_g/T_{\text{пл.}}$ (температура в К) равно 0.72.

В структурном отношении стеклообразный фтористый бериллий подобен кварцевому стеклу: каждый атом бериллия находится в центре тетраэдра, он окружен четырьмя атомами фтора, расположенными по вершинам тетраэдра. Стекло является «длинным», то есть на диаграмме « $\lg\eta - T_g/T$ » точки располагаются вместе с точками кварцевого стекла (см. рис. 97).

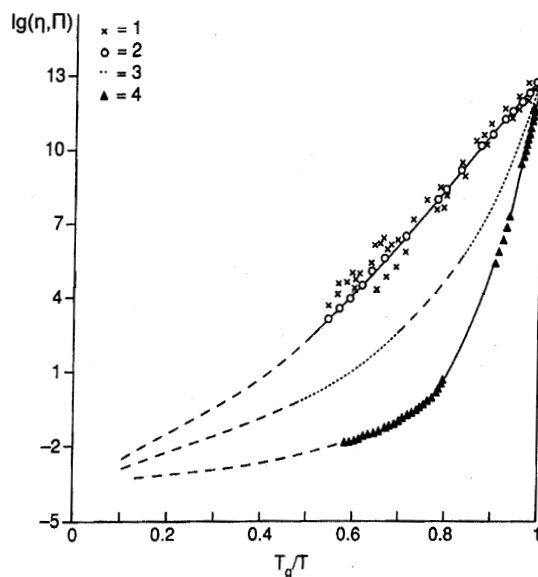


Рис. 97. Логарифм вязкости, $\lg(\eta, \text{П})$, как функция приведенной обратной температуры, T_g/T , для двух типичных групп. SiO_2 (1), и BeF_2 (2) являются «длинными» или «прочными» (“strong”) стеклообразующими расплавами; Se (3) и *o*-терфенил (4) – короткими» или «фрагильными» расплавами. По S.V.Nemilov. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. CRC Press. 1995.

Плотность стекла при 20°C равна 2.08, $n_D = 1.33$ (как у воды).

Стекло получают в закрытых крышкой платиновых тиглях из соли – фторобериллата аммония при $800 - 900^\circ\text{C}$:



Диаграммы состояния систем, образованных фтористым бериллием и фторидами щелочных металлов (LiF, NaF и др.) схожи с диаграммами состояния кремнезёма с оксидами RO (CaO, MgO и др.). Однако, образующиеся соединения имеют примерно в 2 раза более низкие температуры плавления.

Области стеклообразования в системах с LiF, NaF и KF со стороны BeF_2 ограничены фазовым разделением «жидкость- жидкость», подобно тому, как это имеет место в силикатных системах. В системе с RbF ликвации нет. В целом максимальное содержание второго компонента (фторида металла) в стёклах может достигать ~ 60 мол. %.

Практическое значение имеют стекла, содержащие кроме BeF_2 также AlF_3 , KF и др. фотриды, поскольку они имеют *оптические константы*, близкие к константам флюорита (CaF_2) (Г.Т.Петровский), а стекло в принципе получить легче, чем вырастить монокристалл.

Однако токсичность фтористого бериллия требует специальных условий производства (организации «токсических» участков), что не позволяет пока широко использовать фторобериллатные стекла на практике.

Исследование электропроводности, чисел переноса и коэффициента диффузии фтора в этих стеклах показало, что даже при наличии щелочных ионов ионная проводимость осуществляется за счет перемещений ионов фтора (а не катионов), имеющих отрицательный заряд (К.К.Евстропьев, Б.С.Кондратьева и др. 1965). Этот тип проводимости наблюдается иногда и в кристаллах и называется анионной проводимостью.

8.2 Стекла на основе фторидов металлов и других галогенидов, области применения

Фторидные стекла *без фтористого бериллия* образуются в трёх- и более высоких по числу компонентов системах, в состав которых входят ZrF_4 , HfF_4 , AlF_3 , GaF_3 , PbF_2 , NaF и многие другие фториды. Сами они стеклом не образуют, стеклообразование наблюдается в средней области концентрационных треугольников (см. пример на рис. 98).

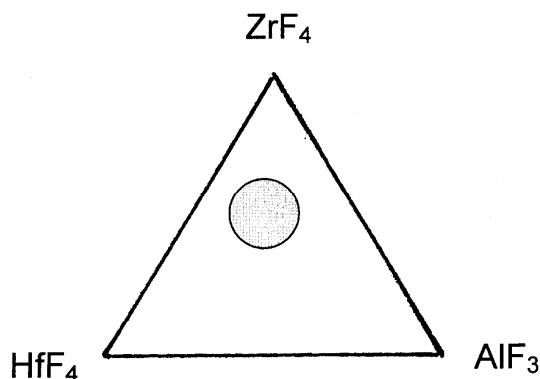


Рис. 98. Область стеклообразования в системе ZrF_4 - HfF_4 - AlF_3 (мол. %).

Основное достоинство таких стекол в их прекрасной прозрачности до 7 мкм. T_g этих стекол в области 250 – 300 °С, стекла чрезвычайно «короткие» (вязкость падает на порядок при увеличении температуры всего на 10 К). Они изучаются весьма интенсивно во всём мире в связи с перспективой их применения в ИК-волоконной оптике.

Хлористый цинк $ZnCl_2$ образует стекло, имеющее $T_g = 103$ °С. Температура плавления кристаллического вещества 318 °С, вязкость при этом всего около 50 П. Это вещество могло бы представить интерес как материал для ИК-области, но оно чрезвычайно гигроскопично, что делает невозможным его широкое использование. Сплавы $ZnCl_2$ с RCl, KBr, KI и другими галогенидами дают стекла, прозрачные в ИК-области, однако их температуры стеклования очень низки. Тем не менее, такие стекла интенсивно изучаются.

8.3 Оксифторидные оптические стекла: особенности их свойств и технологии

В системах «фосфат – фторид» существуют очень широкие области стеклообразования. Например, в системах $Ba(PO_3)_2 - RF_x$ (R – Al, Mg, Ca, Sr, Ba), или в системах $Al(PO_3)_3 - RF_2$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba) области стеклообразования представляют наибольший практический интерес.

Промышленность выпускает смешанные фосфаты-фториды, в которых часть групп PO_3 замещена на фтор; такие компоненты очень интересны для практических составов. Например, широкие области стеклообразования наблюдаются в системе, представленной на рис. 99.

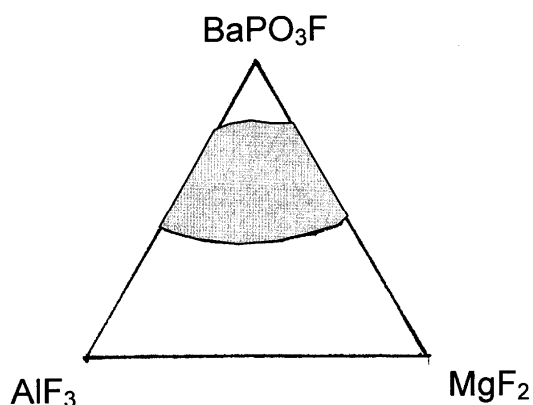
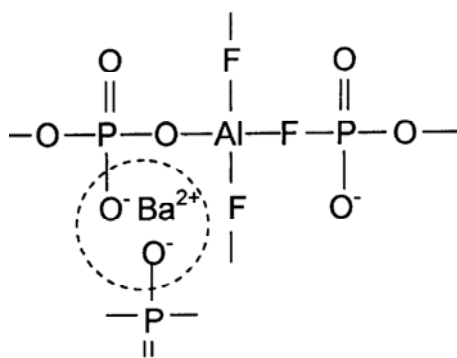


Рис. 99. Область стеклообразования в системе $BaPO_3F-AlF_3-MgF_2$ (мол.%).

Основой этой системы служит фторофосфат бария $BaPO_3F$. Фторид магния может заменяться фторидами иттрия, галлия и другими. Синтез стекол производится в закрытых тиглях, изготовленных из стеклоуглерода, при температуре 800 – 1200 °С. Эти стекла имеют T_g в пределах 260 – 450 °С.



В структуре стекол фтор замещает кислород, причем образуются «смешанные» структурные узлы типа показанных на схеме (кружком обведены ионы бария, связывающие соседние фосфатные цепи за счёт кулоновского взаимодействия).

Эти стекла обладают рядом замечательных свойств – их не разрушает плавиковая кислота HF, они достаточно устойчивы к

водным средам и прозрачны в УФ и ближней ИК области спектра.

На основе таких систем разработана группа фторофосфатных кронов (ФФК) имеющих n_D в пределах 1.55 – 1.6 и ν_D в пределах 72 – 100 (В.Д.Халилев, Ленинградский технологический институт)⁷. При введении значительных количеств фторидов щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия образуются стекла типа особых кронов (ОК). Эти стекла имеют примерно такие же температуры стеклования и являются очень «короткими». Фторофосфатные стекла очень интересны для оптики.

В этих стеклах также наблюдается анионная проводимость.

9. СТЕКЛА ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОПТИКИ (ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ)

9.1 Элементы VI группы в стеклообразном состоянии (структура, свойства, характер химических связей)

Элементы VI группы (сера, селен и теллур) названы *халькогенидами* потому, что ранее их выделяли из газообразных продуктов обжига содержащих медь руд. Халькос (*χαλκος*) по-гречески – медь, халькогенидные - «происходящие из меди». Эти элементы имеют во внешней электронной оболочке 6 электронов, их атомы в структуре конденсированных фаз имеют координационное число 2 (выполняется известное правило: к.ч. = 8 – \mathcal{N} , где \mathcal{N} - номер группы). Эти элементы имеют первостепенное значение в технологии специальных оптических стекол, также как и в технологии стекол, применяющихся в других областях (в акустике, электронике и пр.).

9.1.1 Сера

В кристаллическом состоянии сера имеет много полиморфных модификаций. Ниже 95.5 °С существует *орторомбическая* желтая сера. В узлах решетки расположены молекулы S₈. Их структура напоминает «корону» (см. рис.100); расстояние S–S равно 2.12 Å, угол S–S–S 105°.

⁷ См., например, В.Д.Халилев, Фторофосфатные стекла, в кн.: *Свойства и разработка новых оптических стекол*. Машиностроение, Л. 1977, с.62; Л.И.Дёмкина, В.Н.Полухин, Л.Н.Урусовская, З.Н.Щеглова, *Новые оптические стёкла*, в кн. *Оптическое стекло*, Труды ГОИ т.34, вып. 170, 1972, с.107.

Энергия разрыва связи 226 кДж/моль, что в 2 раза меньше, чем в связи Si-O в кремнезёме.

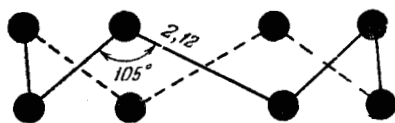


Рис. 100. Строение молекулы S_8 в паре.

Выше $95.5\text{ }^\circ\text{C}$ существует *моноклинная* модификация с температурой плавления 115°C (388 K), вязкость расплава при этом ~ 10 сП. При повышении температуры выше $\sim 160^\circ$ вязкость повышается и достигает при 200° уровня 1000 П. Дальнейшее повышение температуры снижает вязкость (см. рис. 101). Это происходит из-за того, что с повышением температуры происходит раскрытие цепочек и образование линейных молекул с разной степенью полимеризации.

Этот расплав даёт стекло с $T_g = -27\text{ }^\circ\text{C}$ (246 K). Отношение $T_g/T_{\text{пл.}} = 0.63$, правило «2/3» выполняется.

При комнатной температуре стеклообразный сплав пластичен («пластическая сера») и постепенно кристаллизуется.

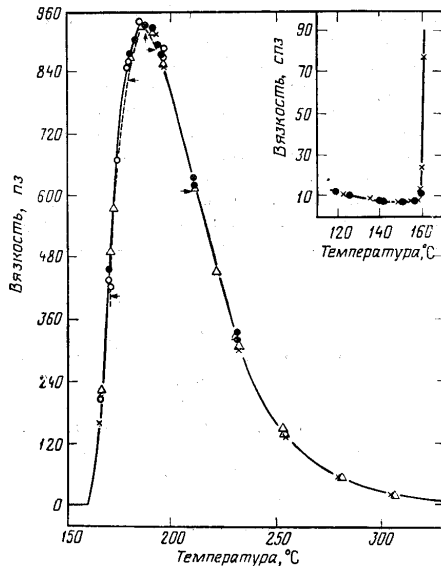


Рис. 101. Вязкость жидкой серы в широком интервале температур.

R. Bacon, R. Fanelli, *J. Amer. Chem. Soc.* V. 65, 639, 1943.

9.1.2 Селен

Кристаллический селен имеет пять модификаций, для нас особенно важна высокотемпературная форма - гексагональный селен с $T_{\text{пл.}} 217\text{ }^\circ\text{C}$

(490 К). Его кристаллы имеют металлический блеск и хрупки. В его структуре существуют цепи, выходящие вдоль оси c гексагональной элементарной ячейки (рис. 102).

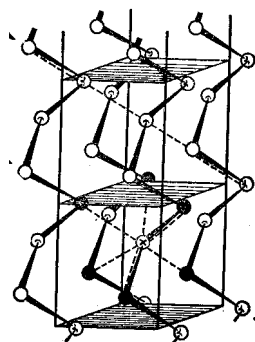


Рис. 102. Структура гексагонального селена (см. текст). Из книги: Г.Кребс, *Основы кристаллохимии неорганических соединений*. Мир, М., 1971.

Строго говоря, координационное число атомов равно шести. Однако, две связи Se–Se равны 2.32 \AA , они намного короче остальных четырех связей, образуемых тем же атомом селена с атомами из трёх соседних цепей (по 3.43 \AA); угол связи Se–Se–Se внутри цепи равен 102.5° . В других кристаллических модификациях существуют молекулярные образования, подобные таковым в сере. При закалке расплава образуется стекло с $T_g \sim 30^\circ\text{C}$ (303 К). Отношение $T_g/T_{\text{пл}} = 0.62$.

В структуре стекла существуют цепочечные молекулы разной длины, молекулы Se_6 и Se_8 . Прочность связи Se–Se равна 172 кДж/моль .

9.1.3 Теллур

Теллур имеет также, как и селен, гексагональную элементарную ячейку. Однако, расстояния Te–Te, которые соответствуют расстояниям внутри цепей и между ними, значительно ближе друг к другу (2.88 и 3.45 \AA), угол связи составляет 101.5° . Расплав не образует стекла при тех же условиях охлаждения, что сера и селен.

Кристаллический полоний (элемент VI группы, расположен ниже теллура) имеет кубическую структуру, в которой все шесть расстояний одинаковы и угол связей равен 90° . Этот элемент стекла не образует.

Уменьшение разницы в расстояниях внутри цепей (молекул) и между ними, снижение валентных углов (стремление его к 90°) является проявлением изменения характера химических связей. Если в сере и селене связи преимущественно ковалентные (гибриды s - и p -состояний), имеют однозначную направленность от каждого атома к двум соседям, то в структуре полония они имеют отчетливый p -характер и ненаправлены. Эти изменения принято называть «металлизацией» химических связей.

Дальше мы увидим, как «металлизация» проявляется на всех свойствах стекол этой группы.

9.2 Двойные системы

9.2.1 Система S – Se

В этой системе образуются твердые растворы. Стеклообразование происходит у всех составов. Практического значения эти стекла не имеют.

9.2.2 Система S – As

Эта система исключительно важна. Её диаграмма состояния показана на рис. 103.

В системе образуются три химических соединения: As_2S_5 (кристаллизуется под давлением, плавится инконгруэнтно); As_2S_3 (известен минерал *аурипигмент* желтого цвета), он плавится конгруэнтно при $T_{пл}$ 315 °C (588 K); As_2S_2 , известный как минерал *реальгар*, плавится конгруэнтно при ~307 °C. Соединение As_2S_3 кипит при 708 °C, что используется при очистке минерального сырья в процессе перегонки.

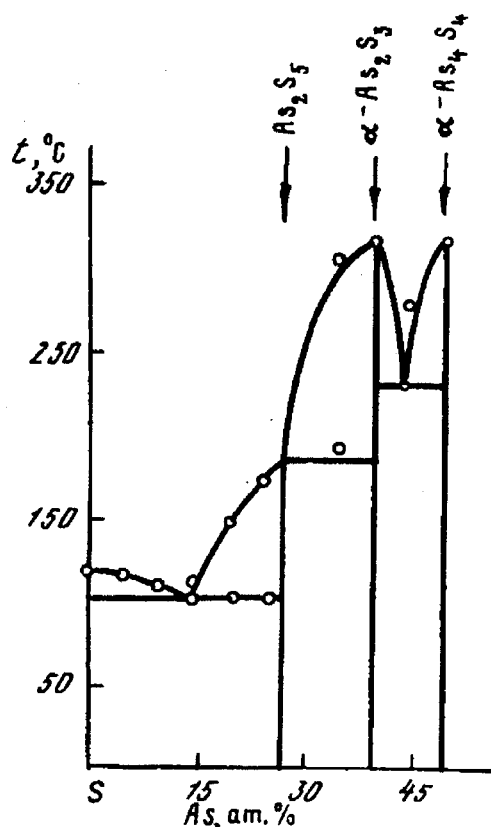


Рис. 103. Диаграмма состояния системы S - As⁸.

⁸ Г.З.Виноградова, *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах*. Наука, М. 1984. Далее все диаграммы состояния халькогенидных систем приведены по этому источнику.

Область стеклообразования – от чистой серы до ~ 45 ат.% As; стеклообразование в этой системе известно с древних времен. Цвет стекол меняется от желтого до темно-вишневого или почти непрозрачного темно-красного при предельном содержании мышьяка.

Структурными единицами в As_2S_5 являются искаженные тетраэдры, в которых три мостиковые связи As – S и одна немостиковая двойная связь $As=S$.

В As_2S_3 структурные единицы – это пирамиды $AsS_{3/2}$ с атомом мышьяка в вершине и тремя мостиковыми связями, где мостиком является сера. Расстояния As–S равны 2.23 Å, угол связи S–As–S у вершины пирамиды меняется в пределах от 100 до 106 °. В структуре аурипигмента пирамиды соединены в слои (как в структуре дисиликатов), сам минерал слоится на чешуйки. В реальгаре AsS существуют связи As–As, которые, как считают, препятствуют стеклообразованию.

Вязкость стекол и температуры стеклования существенно возрастают с ростом содержания мышьяка (рис. 104). T_{13} (или T_g) для As_2S_3 равна 175 °C (448 K) и $T_g/T_{пл.} = 0.76$. Модули упругости и плотность также существенно возрастают. На изокомах (изокомы – это кривые температур, соответствующих одинаковой вязкости, например, 10^{13} П) и на кривых модуля упругости при составе соединения As_2S_3 существует максимум, поскольку это соединение индивидуально по структуре и нарушения его стехиометрии существенно

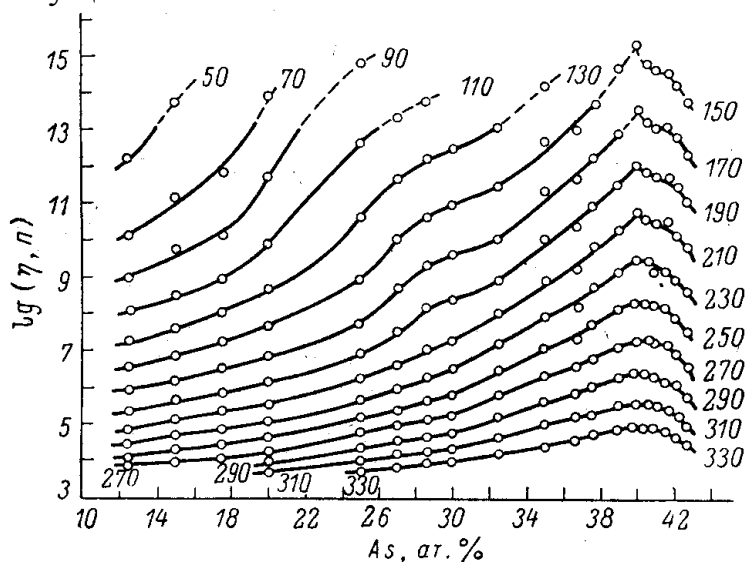


Рис. 104. Изотермы вязкости расплавов системы S-As. Цифры у кривых – температура, °C. С.В.Немилов, 1979.

сказываются на этих свойствах. На аналогичных зависимостях скорости ультразвука от нарушений состава стекла основан способ определения нарушения стехиометрического состава аурипигмента после его отгонки

из минерального сырья, когда получают аурипигмент для дальнейшего использования его в качестве материала шихты (С.В.Немилов, Л.Г.Айю, *Физика и химия стекла* т. 3, с.92-94, 1977). Эти нарушения состава учитывают в производстве при варке стекла.

9.2.3 Система Se – As

В этой системе наверняка установлено существование двух конгруэнтно плавящихся соединений: As_2Se_3 и $AsSe$ (см. рис.105).

Со стороны Se имеется эвтектика при 20 ат.% As, она кристаллизуется с большим трудом, под давлением. Соединения As_2Se_3 и $AsSe$ плавятся при 370 и 295 °С, соответственно, температура стеклования (T_{13}) обоих 170 °С.

Область стеклообразования широкая – от чистого селена до 61 ат.% As; стеклообразование в этой системе известно с конца 19 в. Температуры стеклования и изокомы возрастают при увеличении концентрации мышьяка, однако, как и в системе с серой, при составе соединений имеются максимумы, которые при малых вязкостях сливаются в один широкий (рис.106).

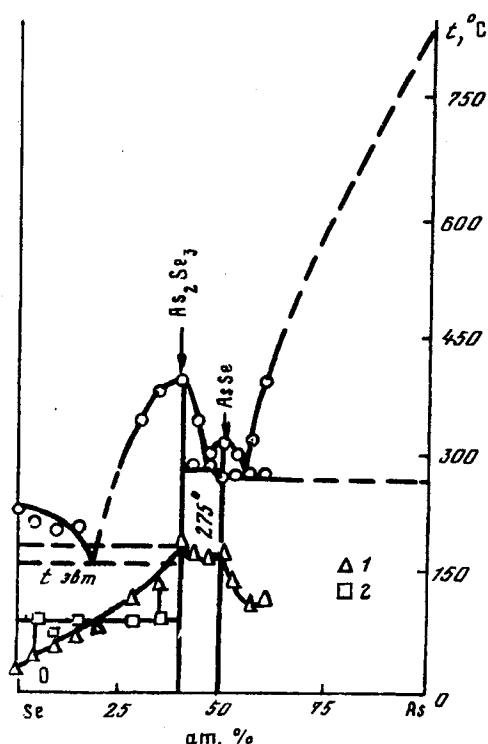


Рис. 105. Диаграмма состояния системы Se -As.

Структурные единицы соединений построены аналогично таковым в соединениях мышьяка с серой. Расстояние As – Se равно 2.43 Å, что превышает расстояние As–S из-за большего радиуса селена. Механические свойства и плотность изменяются с составом в принципе так же как в системе с серой.

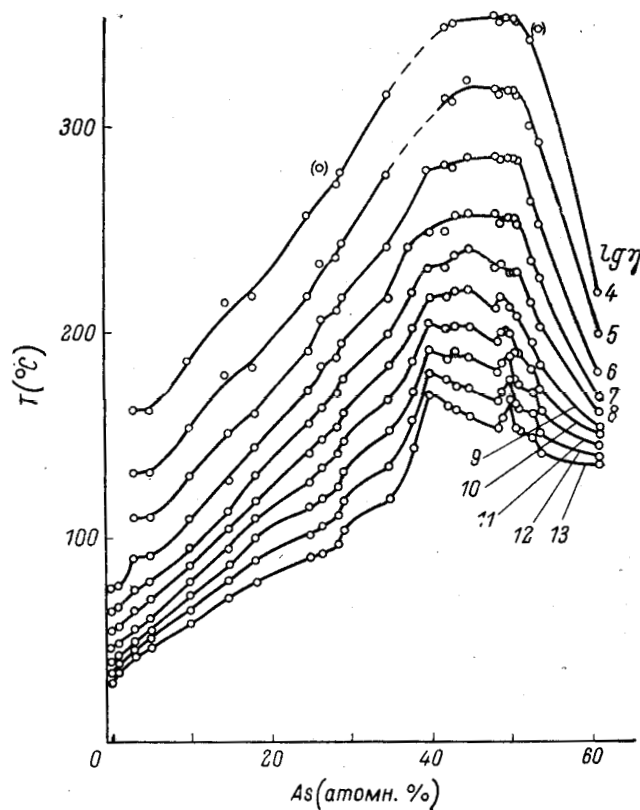


Рис. 106. Кривые температур, соответствующих равным значениям вязкости (изокомы) расплавов системы Se-As. С.В.Немилов и Г.Т.Петровский, 1963.

В системе с теллуrom образуется соединение As_2Te_3 , которое, однако, образует стекло только при очень сильной закалке.

9.2.4 Система Se – Ge

Диаграмма состояния (рис. 107) указывает на образование соединений $GeSe_2$ и $GeSe$ и на существование эвтектики первого соединения с селеном при ~ 9 ат.% Ge. Соединение $GeSe_2$ имеет $T_{пл.} = 740\text{ }^\circ\text{C}$.

Стекла образуются до максимального содержания германия около 25 ат.% (Л.Г.Айю, В.Ф. Кокорина, *Оптико-механич. пром-сть*, № 6, с.48, 1961).

В этой системе в структуре стекол принимают участие как цепочки и кольца, образованные селеном, так и тетраэдрические структурные

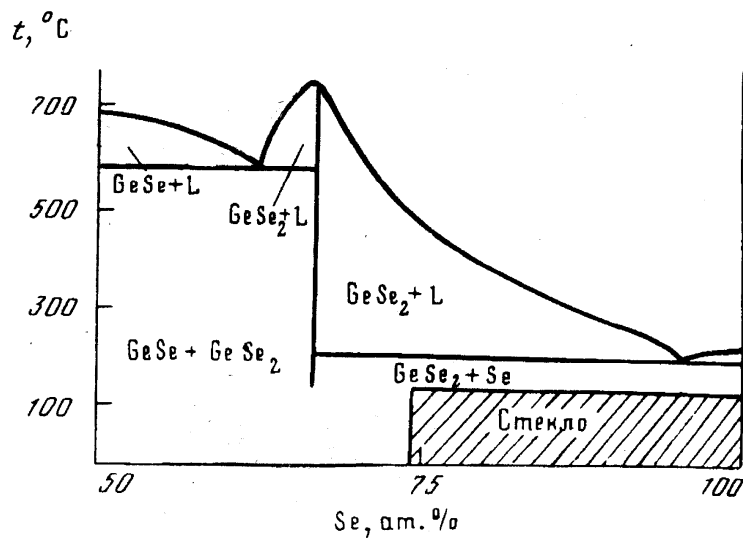


Рис. 107. Диаграмма состояния системы Se-Ge.

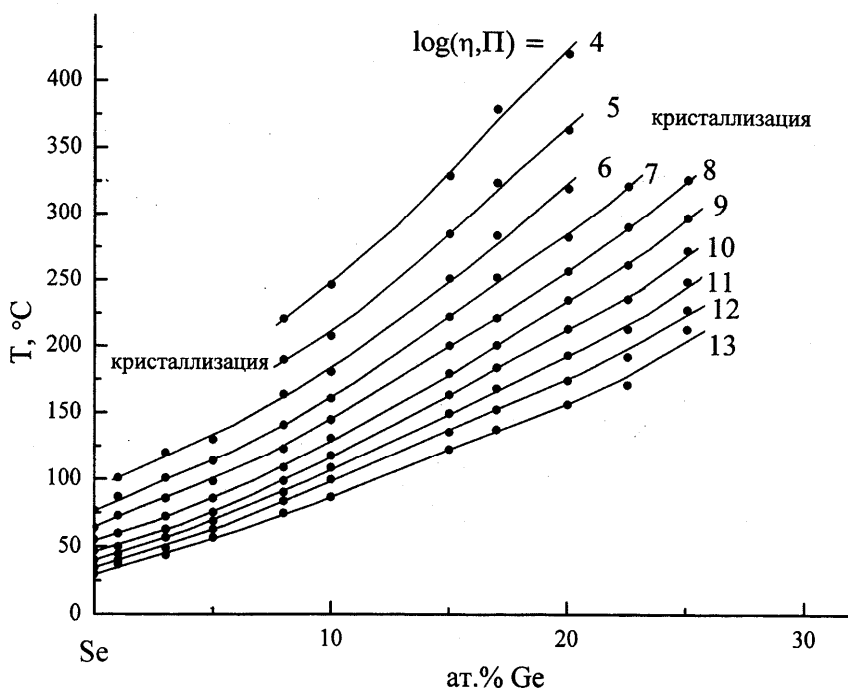


Рис. 108. Изокомы системы Se - Ge. С.В.Немилов, 1964.

единицы $\text{GeSe}_{4/2}$, происходящие от соединения GeSe_2 , аналогичные таковым в SiO_2 , GeO_2 , BeF_2 . Поскольку здесь происходит связывание цепей и колец в трехмерный каркас, температуры стеклования и вязкость существенно увеличиваются с ростом содержания германия (рис. 108). При этом стёкла становятся «длиннее», одинаковое уменьшение вязкости с ростом температуры происходит на бóльшем интервале температур.

Для системы германия с *серой* диаграмма состояния аналогична, но там стеклообразование происходит только при очень резкой закалке (Захариасен, 1930).

В двойных системах халькогенов с *кремнием* стеклообразования в обычных условиях эксперимента не наблюдается.

Велики области стеклообразования в системах с *фосфором*, однако для целей ИК оптики такие стекла не применяются и здесь не рассматриваются.

9.3 Основные структурные особенности соединений As_2X_3 и их соотношение с пропусканием

Как уже упоминалось, структурные единицы в халькогенидных системах в определенном смысле напоминают таковые в оксидных системах. Халькогены имеют цепочечную или молекулярную структуру, в которой каждый атом связан с соседними *двумя мостиковыми связями*. Среди класса оксидных систем им аналогичны метасиликаты, метабораты и метафосфаты, в которых при всей сложности структурных единиц каждая единица соединена с соседней только через *два мостиковых атома*.

Халькогениды *мышьяка* по структуре аналогичны борному ангидриду в том смысле, что каждая структурная единица в халькогенидах и в борном ангидриде связана с соседними через *три мостиковые связи*. Среди силикатов им аналогичны дисиликаты, в которых кремнекислородные тетраэдры соединены с соседними через *три мостиковые связи* каждый.

Халькогениды германия ($GeSe_2$ и GeS_2), как упоминалось, являются аналогами SiO_2 , GeO_2 и BeF_2 в том смысле, что каждая структурная единица соединена с соседними посредством *четырёх мостиковых связей*.

Изменение структуры каркаса в оксидных системах мы наблюдали только при введении оксида-модификатора, который часть связей делал немостиковыми.

В халькогенидных системах изменение каркаса происходит при изменении соотношения компонентов по другой причине – здесь образуются сами структурные единицы с разным числом мостиковых связей, и пока мы не видели примеров, когда часть мостиковых атомов при изменении состава становилась немостиковыми (такие примеры появятся в дальнейшем). Именно это обстоятельство делает халькогенидные системы исключительно интересными для изучения связи структуры стекол и их свойств, которая определяется в первую очередь числом мостиковых связей в структурной единице. Вопросы взаимосвязи валентной структуры халькогенидных стекол и характеристик вязкого течения, взаимосвязи температур стеклования и модулей упругости были рассмотрены в курсе «С.В.Немилов. *Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла*. Изд. СПбГУ ИТМО. 2009».

9.3.1 Изменение ближнего порядка в халькогенидах As_2X_3

Изменения структуры ближнего порядка в халькогенидах в кристаллическом и стеклообразном состояниях были установлены на основании тщательных исследований дифракции рентгеновских лучей. Основной вклад в решение этого вопроса представили работы А.А. Вайполина, выполненные в 60-х годах в ФТИ АН СССР⁹. Основные сведения приведены в таблице, изучение которой приводит к следующим выводам и позволяет предложить интерпретацию этих изменений.

Структура халькогенидов мышьяка As_2X_3 в кристаллическом и в стеклообразном состояниях

соединение	плотность, г/см ³		Валентные углы, градусы (кристаллы)		Координационные числа		T _g , °C
	стекло	кристалл	у As	у S, Se, Te	у As	у S, Se, Te	
As ₂ S ₃	3.17	3.4	104.6±3	110±14	3 (2.94 в стекле)	2	175
As ₂ Se ₃	4.6	4.8(5.21) разные модификации	98±5	88±2.4	3.1 (3.1 в стекле)	2	170
As ₂ Te ₃	5.35	6.24	92.5±4.5	90±4	4.5(3.9 в стекле)	3.0 (2.6 в стекле)	140

Длины связей при переходе стекло – кристалл практически не меняются. При таком переходе существенно меняется плотность из-за того, что в стекле и в кристалле немного отличающиеся координационные числа атомов. Эта разница – наибольшая в As₂Te₃.

Очевидно, что атом As осуществляет с атомами халькогена в основном sp²-гибридные связи с примесью p-состояний, а атомы Se и Te – практически чистые p-связи (угол связи ~ 90°). Однако sp²-связи атома мышьяка приобретают с утяжелением атома халькогена (при переходе к теллуру) всё более p-характер. Это – упоминавшееся уже явление «металлизации связей», из-за которого уменьшается и способность расплавов к образованию стекол. В развитии этих представлений большую роль сыграли работы немецкого кристаллохимика Г.Кребса (см. Г.Кребс, *Основы кристаллохимии неорганических соединений*. Мир, М., 1971).

⁹ Библиографию и полную сводку результатов можно найти в обзоре А.С.Хворостенко: *Халькогениды мышьяка*. Изд. ВИНТИ, М., 1971, серия «Физические и химические свойства твердого тела».

При изменении характера связей принципиально меняются сами свойства стекол, в первую очередь – *оптические*.

9.3.2 Изменение границы пропускания в соединениях As_2X_3

Ширины оптической запрещенной зоны в этих соединениях представлены в таблице.

соединение	ширина запрещенной зоны, эВ при 300 К	
	кристалл	стекло
As_2S_3	2.56	2.00
As_2Se_3	1.7	1.5
As_2Te_3	0.48	0.62

Очевидно, что металлизация связей, выражающаяся в увеличении вклада p -состояний, приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Если в сульфиде её величина обеспечивает прозрачность в красной области (в тонких слоях стекло на просвет имеет темно-вишневый цвет), то селенид совершенно непрозрачен для восприятия глазом.

9.4 Тройные системы. Области стеклообразования и общая характеристика свойств. Использование при разработке составов стекол

Из всех трёхкомпонентных систем наибольшее значение имеет система As – Ge – Se. В ней в области стеклообразования образуется тройное соединение AsGeSe (плавится конгруэнтно при 635°), структура стекол определена также селеном и единицами $GeSe_{4/2}$, $AsSe_{3/2}$, $As_2Se_{4/2}$, которые образуются в бинарных системах и соответствуют соединениям. Поля кристаллизации представлены на рис. 109.

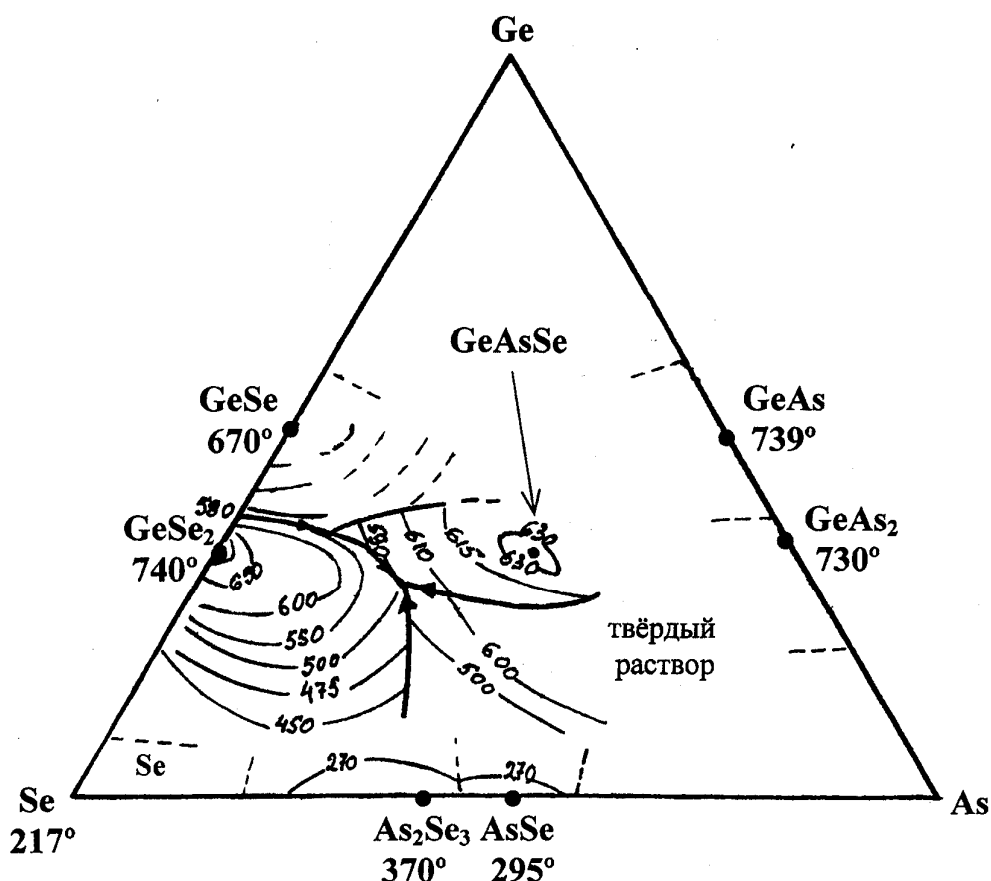


Рис. 109. Диаграмма состояния системы As-Ge-Se (поверхность ликвидуса). Цифры у кривых – температуры, °С.

В этой системе, как видно из рисунка, существуют тройные эвтектики, для составов которых склонность к кристаллизации расплавов минимальна. Это обстоятельство используется для разработки практических составов с пониженной кристаллизационной способностью.

Сама область стеклообразования (установлена в работе Л.Г. Айо и В.Ф. Кокориной, 1961), так же как и изокомы (здесь – линии температур, соответствующих вязкости 10^{13} П), показаны на рис. 110. Температуры стеклования увеличиваются с ростом содержания Ge, но при недостатке селена для разделения всех атомов германия и мышьяка как минимум одной мостиковой связью (после линии $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$) закон этого роста меняется, направление линий определено тугоплавким соединением AsGeSe . Температуры стеклования при этом достигают значений $\sim 400^\circ$, такие значения можно встретить у содержащих свинец силикатных и боратных флинтных стекол.

Предполагалось, что структурные единицы соединения AsGeSe содержат связи As-Ge, которые и приводят к увеличению тугоплавкости стекол (Л.Г. Айо и В.Ф. Кокорина). При частичном замещении германия на

олово или свинец границы областей стеклообразования уменьшаются, стягиваясь к селену («металлизация» связей).

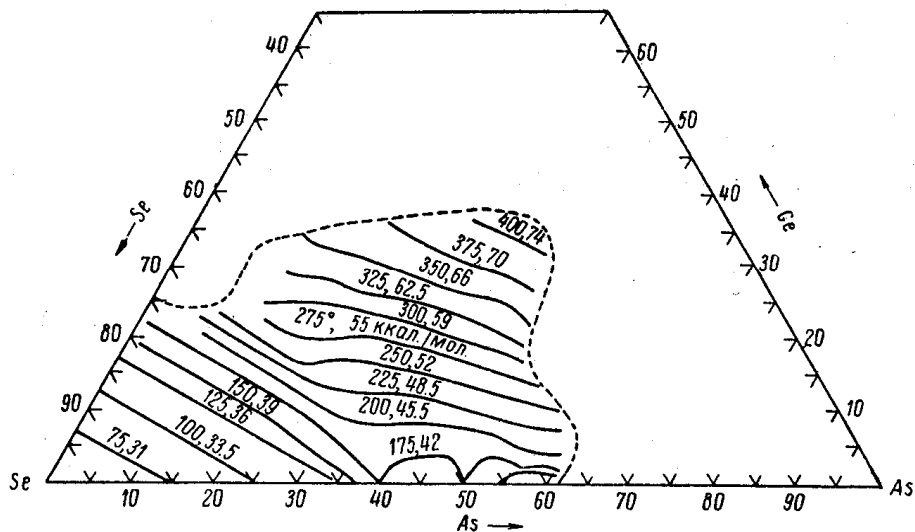


Рис. 110. Изокомы системы As-Ge-Se. Здесь первые цифры – значения температур в °С, соответствующие 10^{13} П, вторые цифры – свободные энергии активации при этих температурах, в ккал/моль (С.В.Немилов, 1964).

При замещении мышьяка на сурьму или фосфор, а селена на серу, наблюдаются значительные области образования стекол, наибольшие в случае фосфора (например, система Ge – P – S). Число халькогенидных стеклообразующих систем очень велико.

Следует заметить, что такие элементы, как *щелочные металлы, таллий, серебро* и т.п., тоже входят в состав халькогенидных стекол. Однако, поскольку они образуют сульфиды, аналогичные оксидам, например, Tl_2S , Na_2S и т.п., их роль в структуре такая же, как роль щелочных металлов в силикатных системах. В халькогенидных системах образуются немостиковые атомы $-S^-$, около которых находятся катионы. Например, в системах с натрием образуются структурные единицы $AsS_{2/2}S^-Na^+$. Электропроводность в таких системах, как правило, ионная.

9.5 Системы с галогенами. Использование при разработке составов

Галогены Cl, Br и J входят в состав стекол в значительных количествах (системы As-S-Cl, As-S-Br, As-S-J, аналогичные системы с германием и др.). По мере роста атомной массы галогена области стеклообразования расширяются. Пример такой области дан на рис. 111 (система As – S – Br, Пирсон и др., 1962). В структурных единицах галоген присоединяется непосредственно к мышьяку, остальные связи мышьяка с серой остаются

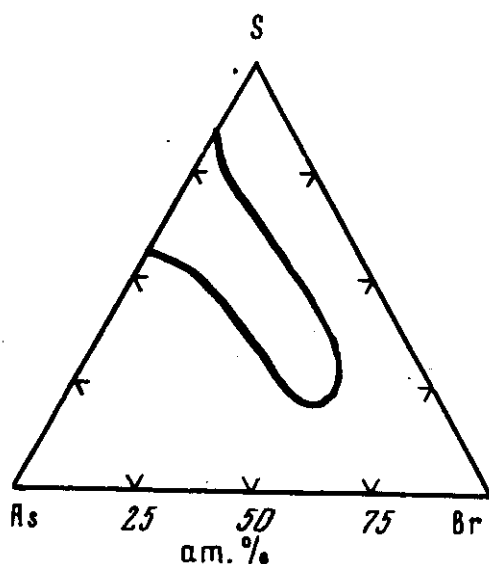
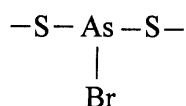


Рис. 111. Область стеклообразования в системе As – S – Br, A.D.Pearson, 1962 (*Modern Aspects of the Vitreous State*, Ed.J.D.Mackenzie, London, vol. 3, p. 29, 1964).

мостиковыми. На указанной схеме из трёх мостиковых связей, которые были в трисульфиде As_2S_3 , остались всего две, структура стала цепочечной:



Поэтому температура стеклования в таких системах всегда низка, ведь связи между цепочками обеспечиваются слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Например, для стекла, содержащего (ат.%) 19As, 34S, 47Br, T_g ниже $-60\text{ }^\circ\text{C}$.

Эта группа материалов используется в качестве *оптических клёев*, прозрачных в ИК области, для склейки оптических деталей, изготовленных из халькогенидных стекол.

9.6 Общая характеристика физико-химических свойств (T_g , механические свойства, химическая устойчивость)

Мы видели, что в халькогенидных стеклах чаще всего отсутствуют такие компоненты, которые, подобно оксидам щелочных металлов, способны разрывать пространственный каркас химических связей. В простейших системах типа As - Se, As – Ge – Se и др. при изменении состава изменяется среднее число мостиковых связей, приходящихся на атом, растёт пространственная связанность сетки. Оказывается, что зависимость *температуры стеклования, микротвердости, коэффициента*

термического расширения и др. от среднего числа связей, приходящихся на атом состава, *линейна* до тех пор, пока все атомы разделены (в расчетах) как минимум одной мостиковой связью (Л.Г.Айо и В.Ф.Кокорина, 1961). В системе As – Ge – Se это соответствует области с большим содержанием селена, вплоть до разреза $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. На рис. 112 показана такая зависимость для T_g и КТР от параметра \mathcal{K}_{gl} , который равен среднему числу связей на каждый атом состава. \mathcal{K}_{gl} рассчитывается как $\mathcal{K}_{gl} = \sum(K_i \cdot A_i)/200$, где K_i – число ковалентных связей i -го элемента (его валентность), этот

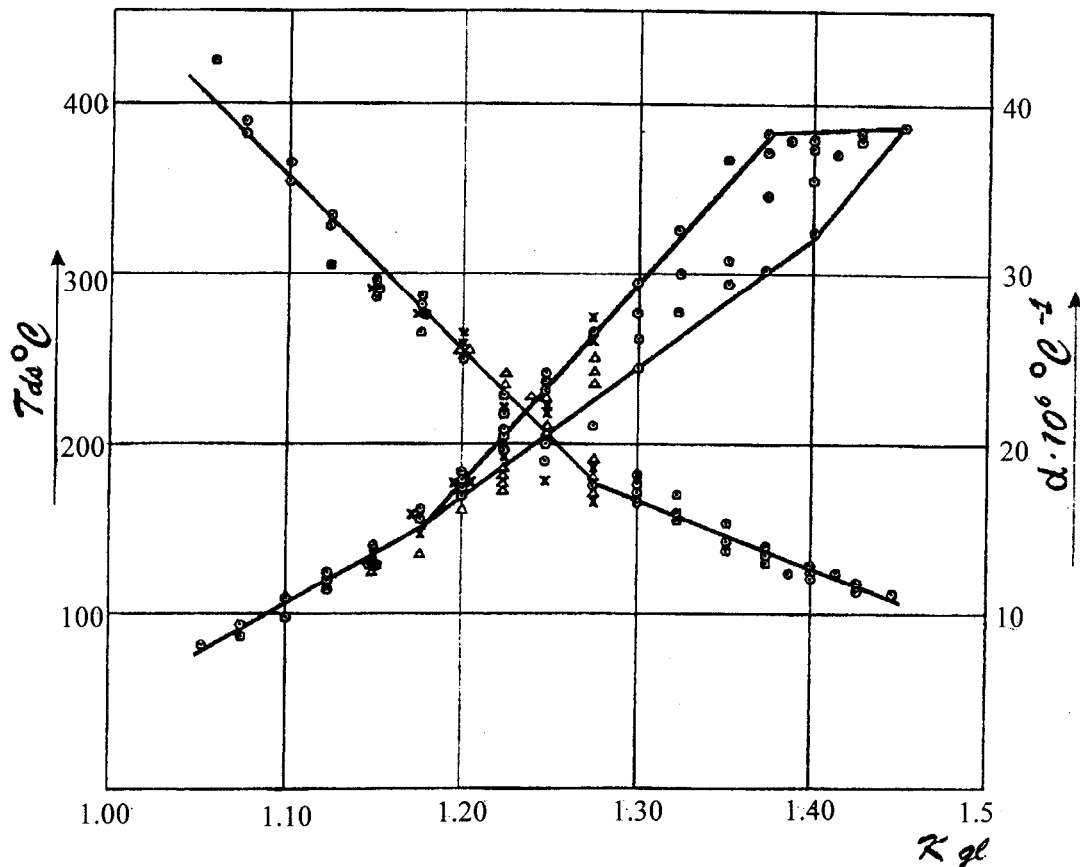


Рис. 112. Зависимость температуры стеклования (шкала слева) и коэффициента линейного термического расширения (шкала справа) от параметра \mathcal{K}_{gl} (см. текст).
Из книги V.F.Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*, 1995, Boca Ranton, New York-London-Tokyo, 1996.

элемент содержится в составе в количестве A_i атомных %. Деление на 200 необходимо для того, чтобы каждую связь взаимно соединенных атомов не учитывать дважды.

Поскольку прочность связей разная, более общая корреляция получается, когда мы учтём в расчетах и прочность каждой связи. Энергии единичных связей приведены в таблице.

На рисунке 113 показаны зависимости, аналогичные тем, которые даны на предыдущем рисунке, но в качестве дополнительного сомножителя введена прочность каждой связи $E_{d,i}$: $\epsilon_{gl} = \sum(K_i \cdot E_{d,i} \cdot A_i)/200$.

Энергии единичных связей (ккал/моль) в халькогенидных стеклах.

Из книги V.F.Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*, 1995,
Voca Ranton, New York-London-Tokyo, 1995.

	S	Se	As	Sb	Ge	Sn
S	65	—	—	—	—	—
Se	57	49	—	—	—	—
As	61	52	46	—	—	—
Sb	62	51	44	42	—	—
Ge	68	54	47	44	46	—
Sn	60	51	42	39	41	36

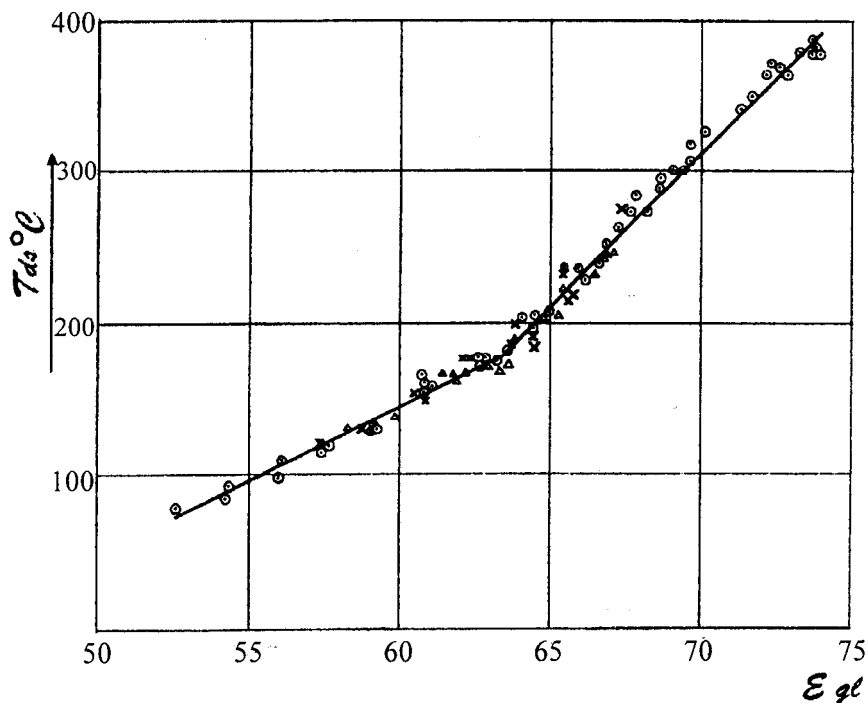


Рис. 113. Зависимость температуры стеклования (шкала слева) и коэффициента линейного термического расширения (шкала справа) от параметра ϵ_{gb} (см. текст).
Из книги V.F.Kokorina, *Glasses for Infrared Optics*, 1995,
Voca Ranton, New York-London-Tokyo, 1995.

Здесь T_g - температура размягчения (стеклования). Этот рисунок передает очень большой объем исследований по всем халькогенидным стеклам, использующихся в качестве материалов для ИК области спектра.

Температура стеклования, определяемая по вязкости как соответствующая 10^{13} П, в соответствии с теорией, обратно пропорциональна объему мостиковых атомов, и прямо пропорциональна модулю сдвига (F) стекол

(рис. 114), (см. курс «Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла»).

Модуль сдвига халькогенидных стекол составляет величины около 200 – 750 кг/мм² (примерно 1/2 - 1/3 от модуля силикатных стекол), а коэффициент Пуассона около 0.3 ÷ 0.4. Вследствие небольших значений упругих постоянных деформации связей эти стекла по *механическим* свойствам существенно уступают силикатным и многим другим оксидным стеклам. Их микротвердость порядка 150 кг/мм². Они легко царапаются и их механическая полировка требует специальной методики.

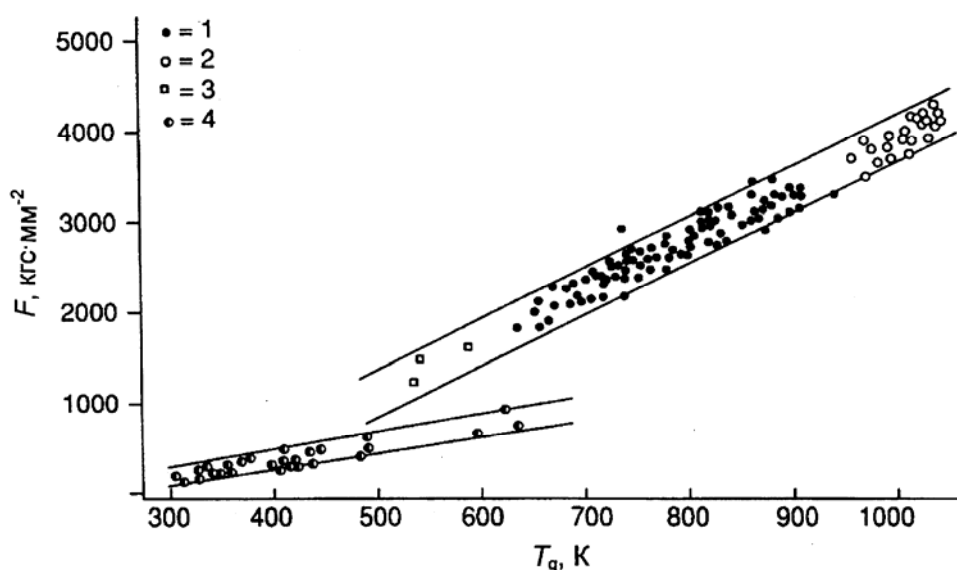


Рис.114. Зависимость модуля сдвига стекол при комнатной температуре от температуры стеклования (соответствующей $\eta = 10^{13}$ П), Немиллов, 1969, 1971. 1 и 2 – силикатные стекла оптического каталога и несиликатные оксидные стекла с оксидами германия, галлия, лантана, иттрия и др.; 3 – фторобериллатные стекла; 4 – халькогенидные стекла. Из книги S.V.Nemilov. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. CRC Press. 1995.

По *химическим свойствам* эти стекла не похожи на рассматривавшиеся до сих пор. Эти стекла устойчивы к действию HF, разбавленных кислот и воды. Однако они сравнительно легко растворяются в растворах щелочей и аммиака. Особенно интересна способность их растворения в аминах – органических веществах, содержащих группу NH₂.

Под действием актиничного светового излучения в приповерхностном слое халькогенидных стекол происходят структурные изменения (об этом будет сказано ниже). Участки, подвергшиеся облучению, приобретают иную структуру, чем затененные. Растворимость в аминах оказывается разной. Таким образом, после травления получают рельефную запись

информации (например, дифракционной решетки), которую можно использовать для различных целей.

9.7 Место халькогенидных стекол в группе стекол, прозрачных в ИК области

Силикатные, боратные и фосфатные стекла в своем большинстве прозрачны до ~ 3 мкм. Прозрачность в этой области ограничена существованием «водяных» полос поглощения (низкочастотные колебания, обусловленные наличием молекулярной воды и воды, связанной в структуре химически). В этой же области могут находиться полосы колебательных частот самого каркаса стекла (и их обертона).

Кварцевое стекло (SiO_2) может быть получено прозрачным до ~ 4 мкм, кальциевоалюминатные и кальциевогаллатные стекла – до 4-5 мкм, GeO_2 – до 6 мкм.

В инфракрасной области могут работать кристаллические германий и кремний, но технология их выращивания для оптики очень трудна.

Детали из халькогенидных стекол оптического качества могут быть получены в любых практически важных габаритах, они обладают высокой оптической однородностью. Их прозрачность распространяется до 16 – 20 мкм. Эта граница определена двумя обстоятельствами. Во-первых, энергия перехода электрона в квазисвободное состояние (из валентной зоны в зону проводимости), которая определяет сплошной спектр коротковолнового поглощения, более ~ 2 эВ. Это определено природой химических связей. В кремнезёме эта энергия порядка десятка эВ и соответствует длинам волн левее ультрафиолетовой области спектра.

В халькогенидных стеклах граница соответствует видимой красной области (в содержащих фосфор стеклах – даже оранжевой или желтой). Поэтому в своём большинстве халькогенидные стекла непрозрачны для видимого света. Зато колебательные частоты каркаса соответствуют длинам волн более 20 мкм, поскольку упругие постоянные связей невелики и массы атомов большие.

При дальнейшем рассмотрении учтём, что 1 эВ соответствует длине волны 12 394 Å или 1239 нм или 1.239 мкм.

9.8 Спектры пропускания и идентификация полос поглощения. Способы очистки материалов¹⁰

На рис. 115 показано пропускание классических халькогенидных стекол (системы As – Se, Ge–Se, As – Ge – Se) в области прозрачности (Кокорина). Ниже (рис. 116) показано пропускание стеклообразного селена, приготовленного из неочищенного (1a) и очищенного (1b) сырья, а также

¹⁰ Данные этого раздела представлены иллюстративным материалом из книги В.Ф.Кокориной “*Glasses for Infrared Optics*”, CRC Press, 1996.

стекло сложного состава, сваренных из неочищенного (2а) и из очищенного (2b) селена. Очевидно, что в результате очистки устраняются примеси, вносящие своё, «примесное» поглощение. Идентификация полос поглощения в халькогенидных стеклах приведена в таблице (В.Ф.Кокорина, 1995).

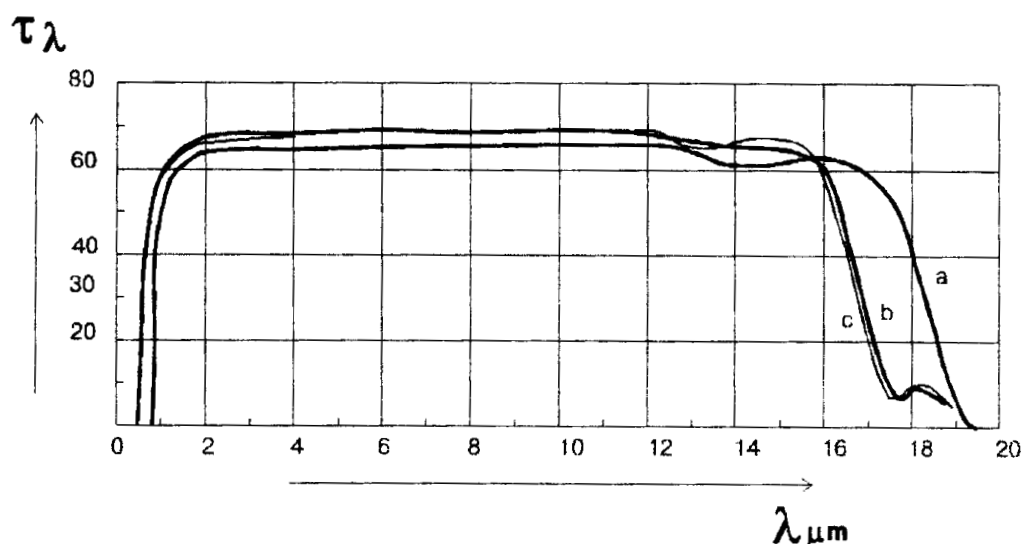


Рис. 115. Пропускание халькогенидных стекол в области фундаментальной прозрачности (В.Ф.Кокорина).
a – система As – Se, *b* – Ge – Se, *c* – As – Ge – Se .

Это лишь некоторые, основные сведения, реальное число полос существенно больше. Очистка сырьевых материалов достигается вакуумной перегонкой (ректификацией) селена, серы и As_2S_3 , поскольку температуры кипения веществ невелики (менее $800^{\circ}C$). В перегонное устройство помещаются «геттеры»- вещества (углерод, Al, Mg и др. металлы), которые, взаимодействуя преимущественно с кислородом, поглощают его. В используемом для синтеза As_2S_3 уровне примесей не превышает $10^{-5} - 10^{-7}$ мас.%. (среди них кислорода до $6 \cdot 10^{-6}$, углерода – до $2 \cdot 10^{-6}$, «битумные остатки» - менее 10^{-5} %).

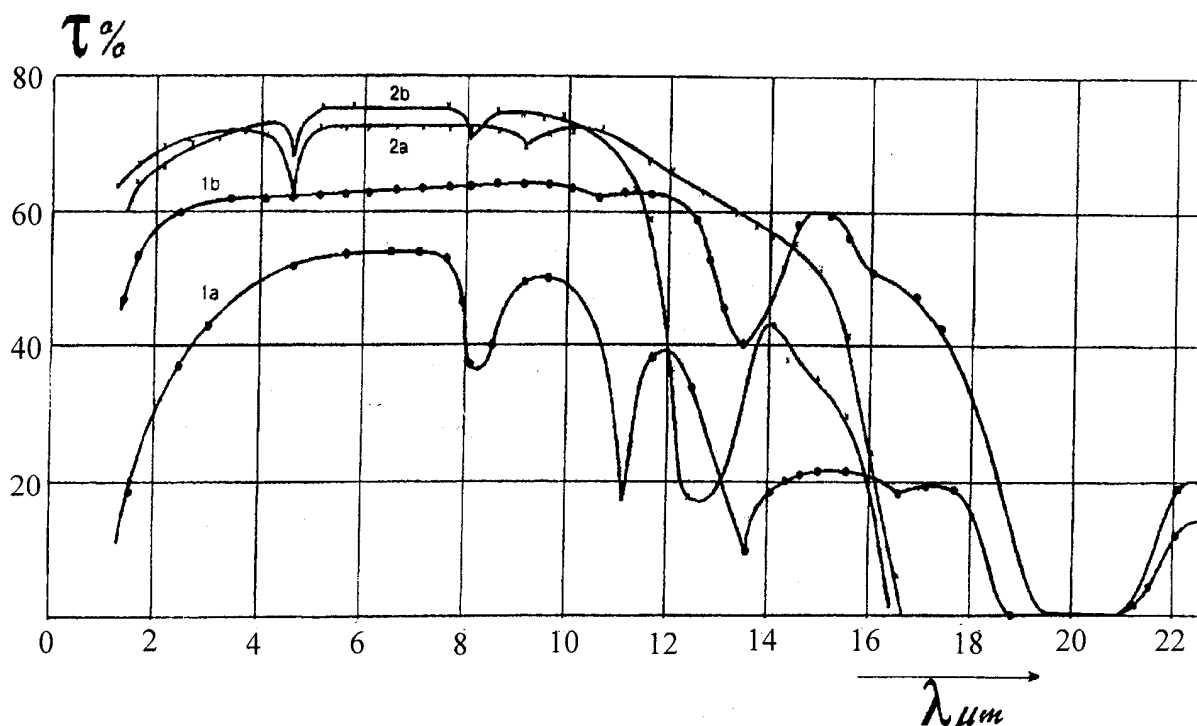


Рис. 116. Спектры пропускания селена неочищенного (1а), очищенного перегонкой в лаборатории (1b) и стекло, в которые был введен селен этих видов (2а и 2b). В.Ф.Кокорина, 1996.

Примесные и присущие самому веществу полосы поглощения в халькогенидных стеклах

Полосы примесного поглощения

Положение (мкм)	Происхождение	Интенсивность
2.9 } 6.3 }	ОН ⁻	Слабая
4.5 - 4.9	H-Se	Слабая
7.9 - 8.0	Ge-O	Слабая
9.5 - 9.6	As-O	Слабая
12.5 - 13.0	Ge-O и As-O	Сильная
14.8 - 15.0	Sn-O	Сильная
20.0 - 21.0	As-O	Сильная

Полосы собственного поглощения матрицы

Положение (мкм)	Происхождение	Интенсивность
13.5 - 13.6	Se-Se (в цепочках)	Слабая
14.2 - 14.5	As-Se	Слабая
17.8 - 18.0	Ge-Se	Сильная
20.0 - 21.0	Se-Se (в цепочках) As-Se	Сильная

9.9 Оптические постоянные халькогенидных стекол (диаграмма Аббе), типичные марки оптических стекол

Показатель преломления существенно зависит от основного состава стекла и от длины волны (выборочные данные для показателя преломления приведены в таблице, В.Ф. Кокорина, 1996)).

состав, ат.%			длина волны, λ , мкм				
As	Ge	Se	1	2.2	4.6	8.6	11
-	20	80	2.4932	2.4266	2.4138	2.4058	2.4002
20	-	80	2.6823	2.5906	2.5745	2.5683	2.5657
20	20	60	2.5983	2.5251	2.5109	2.5010	2.4941

Для области спектра 9 – 11 мкм используется As_2S_3 (возможны добавки Se, Ge, показатель преломления около 2.4); для близкой к ней области спектра, но для достижения бóльшего показателя используются в качестве исходных составы $As_{20}Ge_{30}Se_{50}$, $As_{30}Ge_{30}Se_{40}$ с введением серы через аурипигмент; для области 14 – 18 мкм используются составы, близкие к As_2Se_3 , но содержащие Sn, Sb и др.

Для каждой области спектра справедлива диаграмма, подобная диаграмме Аббе. Диаграммы для $\lambda = 2$ и $\lambda = 10$ мкм приведены ниже (рис. 117 и 118). Здесь $\nu_{2.0}$ определено как $\nu_{2.0} = (n_2 - 1)/(n_{1.8} - n_{2.2})$ и $\nu_{10} = (n_{10} - 1)/(n_8 - n_{12})$.

Как и в оксидных стеклах, здесь существуют крон-флинтные пары. К *кронам* можно отнести стекло типа ИКС 23 (близкого по составу к As_2S_3 , но с добавками Se). К *флинтам* относится стекло ИКС 32. В таблицах приведены некоторые оптические постоянных этих стекол (В.Ф.Кокорина, 1996).

ИКС 32 (флинт)									ν_2	ν_4	ν_{10}	область (мкм)
Значение показателя для длины волны (мкм)												
1.8	2	2.2	3	4	5	8	10	12				
3.0477	3.0351	3.0257	3.0072	2.9999	2.9926	2.981	2.9737	2.9635	107	137	113	1.5 – 15.

ИКС 23 (крон)							ν_2	ν_4	область применения (мкм)
Значение показателя для длины волны (мкм)									
1.8	2	2.2	3	4	5	8			
2.4303	2.4201	2.4232	2.4163	2.4124	2.4086	2.3965	201	183	0.7 – 9

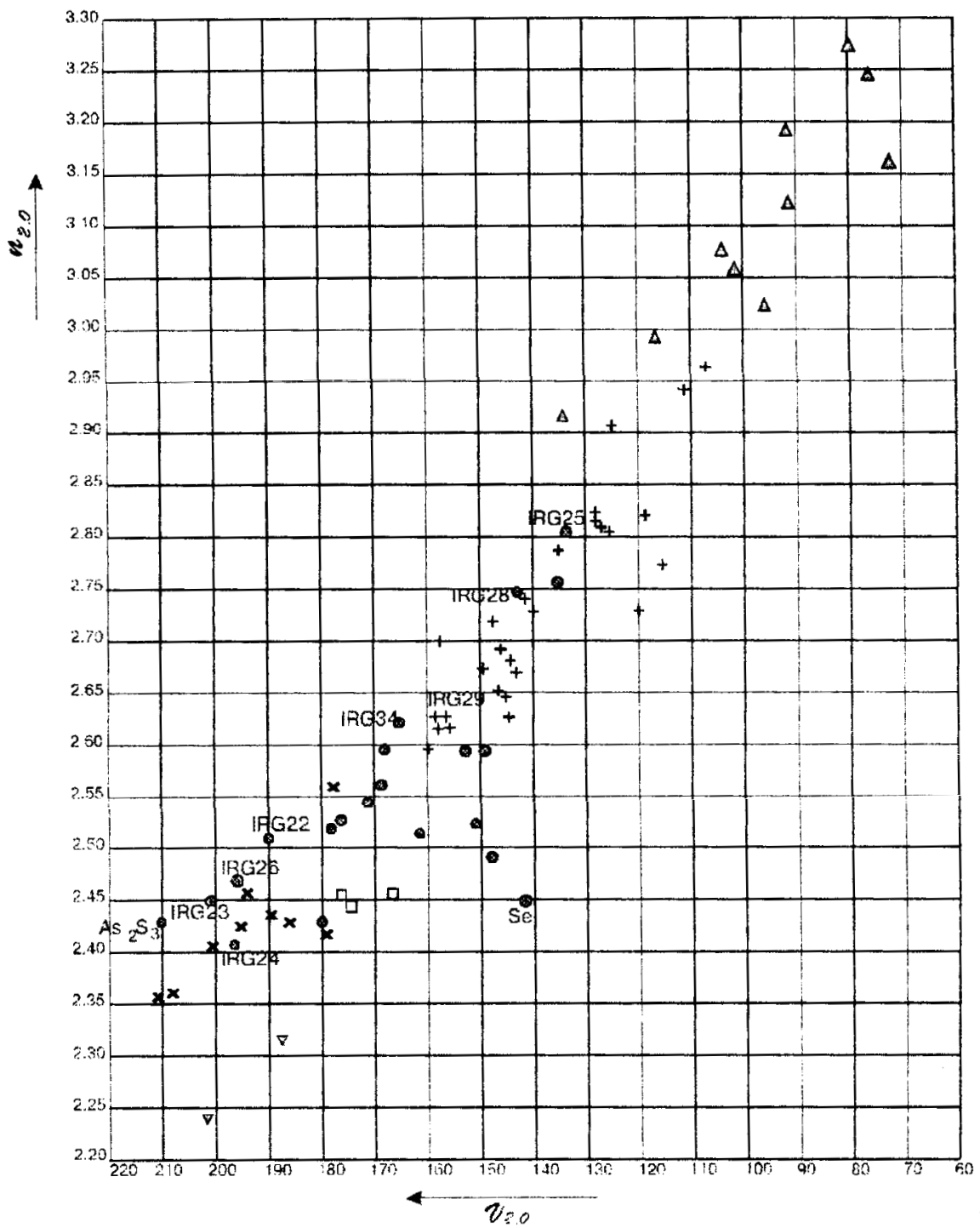


Рис. 117. Диаграмма Аббе для халькогенидных стекол, $\lambda = 2$ мкм (см. текст).
В.Ф.Кокорина, 1996.

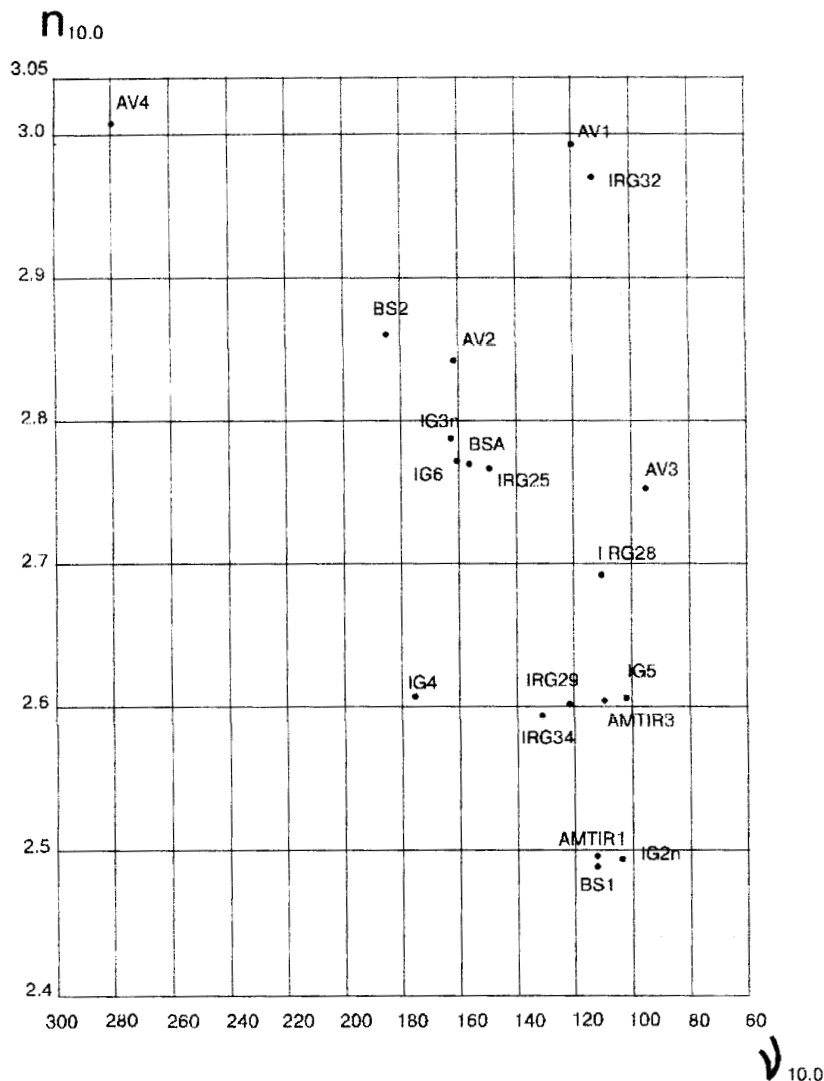


Рис. 118. Диаграмма Аббе для халькогенидных стекол, $\lambda = 10$ мкм (см. текст). В.Ф.Кокорина, 1996.

Всего отечественный каталог халькогенидных стекол для инфракрасной оптики содержит 27 марок. Они включают также марки оптических клёв (В.Ф.Кокорина, 1995) и марки светофильтров для ИК области.

Оптические клеи при толщине клеящего слоя около 20 мкм прозрачны в области от 0.6 до 25 мкм,. Температура склеивания оптических деталей от 160 до 280 °С (она зависит от состава и от температуры размягчения клея, меняющейся от 62 до 125 °С). Показатель преломления близок к таковому у склеиваемых деталей и может быть согласован для рабочего диапазона длин волн объектива.

Светофильтры для ИК области разработаны на основе составов, содержащих свинец и олово. Халькогениды свинца и олова (PbSe, PbS, SnSe и т.д.) выделяются при термообработке в виде мельчайших кристалликов, поглощение зависит от их размеров. Оказывается, что

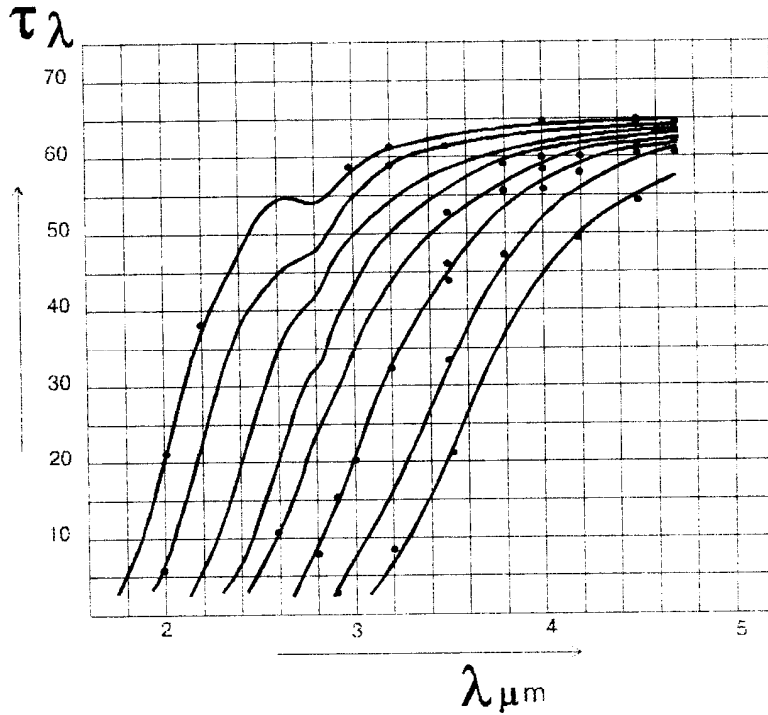


Рис. 119. Смещение края пропускания набора промышленных светофильтров, получаемых на основе стекла ИКС 27. Толщина 3 мм. В.Ф.Кокорина, 1996

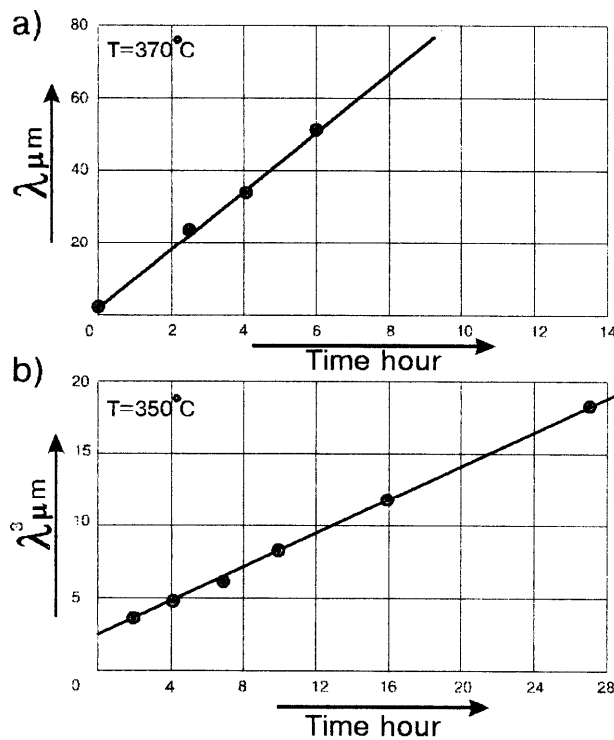


Рис. 120. Зависимость куба длины волны края пропускания в зависимости от продолжительности термической обработки стекла ИКС 27. а – при $T=350^\circ$, б – при 370° . В.Ф.Кокорина, 1996.

изменяя продолжительность термообработки при постоянной температуре в области температур отжига, можно смещать положение границы пропускания в ИК области (сдвиг кривых вправо на рис. 119). Куб длины волны границы линейно зависит от продолжительности термообработки (рис. 120).

Для всех марок определены термооптические постоянные, они приведены в каталогах. Эти постоянные велики, что указывает на необходимость соблюдения температурных режимов при эксплуатации оптики.

9.10 Основы технологии промышленного изготовления халькогенидных стекол

И в лабораторных условиях и в промышленных эти стекла изготавливают сплавлением компонентов (элементов с добавками аурипигмента) в вакуумированных (откачанных до давления $\sim 10^{-3}$ мм Hg и запаянных) ампулах из кварцевого стекла. В промышленных масштабах получают заготовки весом около 4 кг, что обеспечивает изготовление высококачественных оптических деталей.

Поскольку при взаимодействии компонентов (химических элементов) друг с другом выделяется большое количество тепла (этого нет в случае технологии оксидных расплавов), нагревание производят постепенно, перемежая процесс повышения температуры перемешиванием. Этот процесс осуществляется покачиванием трубчатой печи, в жаровом пространстве которой находятся кварцевые ампулы с расплавом. При максимальной температуре варки вязкость расплава мала и достигается получение однородного стекла без свилей. Из-за того, что не происходит улетучивания компонентов (объем закрыт), заданный состав соответствует синтетическому. Кристаллизационная способность халькогенидных стекол варьируется, как и для всех типов стекол, в соответствии с диаграммой состояния системы. Эвтектические составы обладают и здесь минимальной кристаллизационной способностью. Многие промышленные составы выбраны оптимальными именно по этому принципу.

Наличие кристаллических включений и качество стекол по свильности и пузырьности контролируются просмотром в ИК микроскопе.

Для этих стекол, также как и для оксидных, существуют разные режимы отжига, которые обеспечивают получение заданных величин показателя преломления.

На рис. 121 приведен типичный температурно-временной режим синтеза промышленного халькогенидного стекла (температура в °С, время – в часах). Заштрихованные участки соответствуют процессу перемешивания. Участки I, II, III на части диаграммы **a** соответствуют стадии первичной реакции между компонентами, стадии гомогенизации и стадии удаления пузырей перед окончательным охлаждением ампулы. Линия **b** показывает

ход температуры в процессе естественного охлаждения ампулы в печи после окончания стадии III.

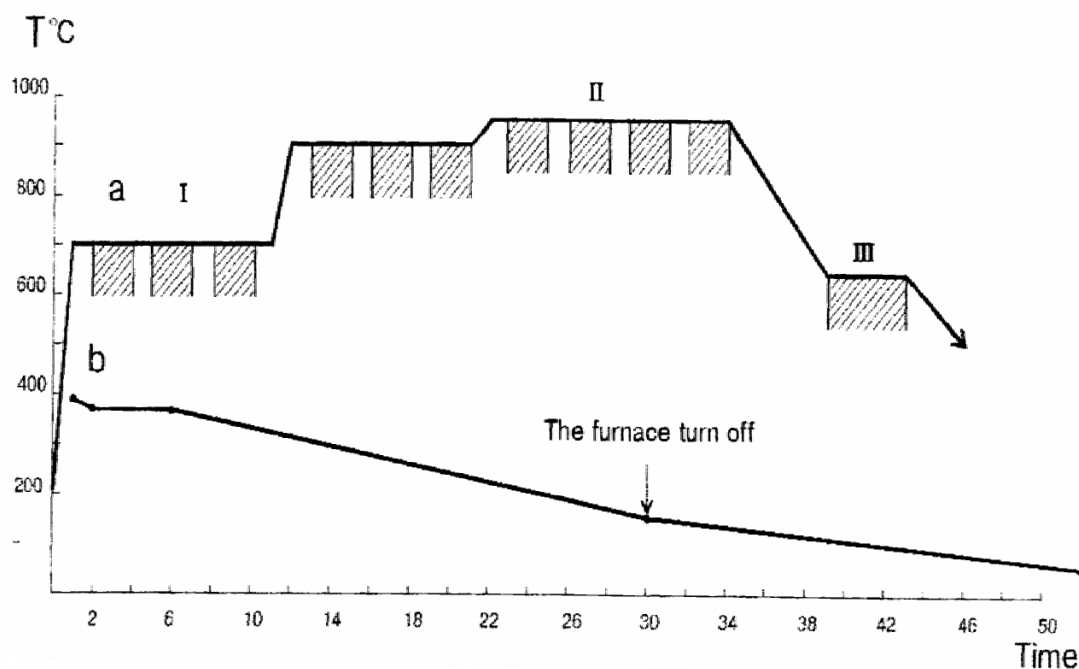


Рис. 121. Температурно- временной режим варки промышленного халькогенидного стекла. Пояснения в тексте. В.Ф. Кокорина, 1996.

9.11 Особые применения (волоконная оптика и ИК-светофильтры)

Помимо классических деталей оптики для инфракрасной области (линзы, призмы) халькогенидные стекла применяются и как светофильтры с регулируемым положением границы пропускания, и как материалы для волоконной оптики. В качестве светофильтров могут использоваться как массивные детали, так и пленки, поскольку эти стекла легко испаряются и конденсируются на охлаждаемых подложках в виде тонких пленок. Для волоконно-оптических применений используют дешевые материалы (близкие по составу к аурипигменту), позволяющие производить процессы вытяжки световодов. Известны применения этих материалов в акустооптических устройствах.

Халькогенидные стекла используют для получения рельефных поверхностей. Как уже упоминалось, это связано с фотоструктурными превращениями в этих материалах. Особое значение эти стекла имеют из-за их полупроводниковых свойств.

9.12 Фотоструктурные превращения и их проявление на свойствах

Фотоструктурные превращения проявляются прежде всего на оптических свойствах как явление потемнения образца в сильном световом потоке. Это потемнение может быть сохранено после выключения света. После прогрева до температуры, близкой к T_g , охлажденные стекла

просветляются и граница пропускания может оказаться даже сдвинутой в сторону коротких длин волн (рис. 122).

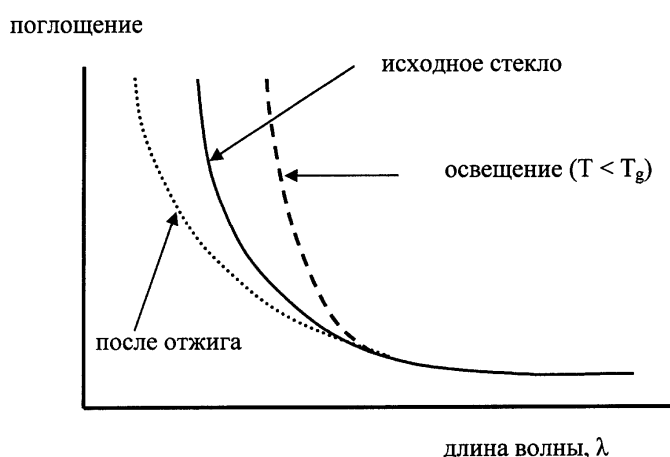
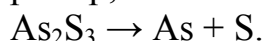


Рис. 122. Принципиальный характер изменения границы коротковолнового поглощения халькогенидного стекла при освещении и последующем глубоком отжиге.

Это явление впервые наблюдали и изучали в 70-х – 80 годах Б.Т.Коломиец, В.М. Любин (ФТИ РАН), Танака (Япония) и затем многие другие. В настоящее время интерпретация явления состоит в том, что свет вызывает в локальных областях поверхностного слоя стекла разложение структурных единиц. Например,



Такая схема была подтверждена прямыми рентгеновскими данными.

Поскольку продукты разложения локализованы, они будут сохраняться и поглощать свет (мышьяк – это металл) до тех пор, пока температура не повысится и не стимулирует обратный процесс. В стекле даже после отжига могут быть примеси продуктов термической диссоциации. Поэтому пропускание тщательно отожженного стекла может оказаться даже выше, чем оно было вначале (о роли термических дефектов в пропускании кварцевого стекла уже говорилось ранее). В модели зонной структуры эти состояния соответствуют состояниям, локализованным внутри запрещенной зоны, отжиг или свет меняют плотность таких состояний.

Особенно интересным оказалось обнаружение фотоэффекта при температурах выше температуры стеклования, состоящего в стационарном (существующем пока действует свет) уменьшении вязкости (Д.К.Таганцев и С.В. Немилов, 1981 – 1989гг.). В зависимости от длины волны света и его интенсивности изменение вязкости может достигать нескольких порядков величины – рис. 123.

Зависимость от интенсивности подчиняется закону

$$\eta_{I=0}/\eta_I = \exp(\alpha \cdot I).$$

Здесь $\eta_{I=0}$ и η_I – вязкости в темноте и при световом потоке I , а α – коэффициент, определяющий эффективность взаимодействия света с веществом. Коэффициент α зависит от температуры и длины волны. Для области прозрачности (глубокая ИК область) эффект отсутствует, для области полного поглощения эффект также отсутствует. Он максимален, когда энергия кванта света соизмерима с шириной запрещенной зоны (актиничный свет). Существенно, что в экспериментах был исключен эффект снижения вязкости из-за термического нагрева, вызванного превращением света в тепло.

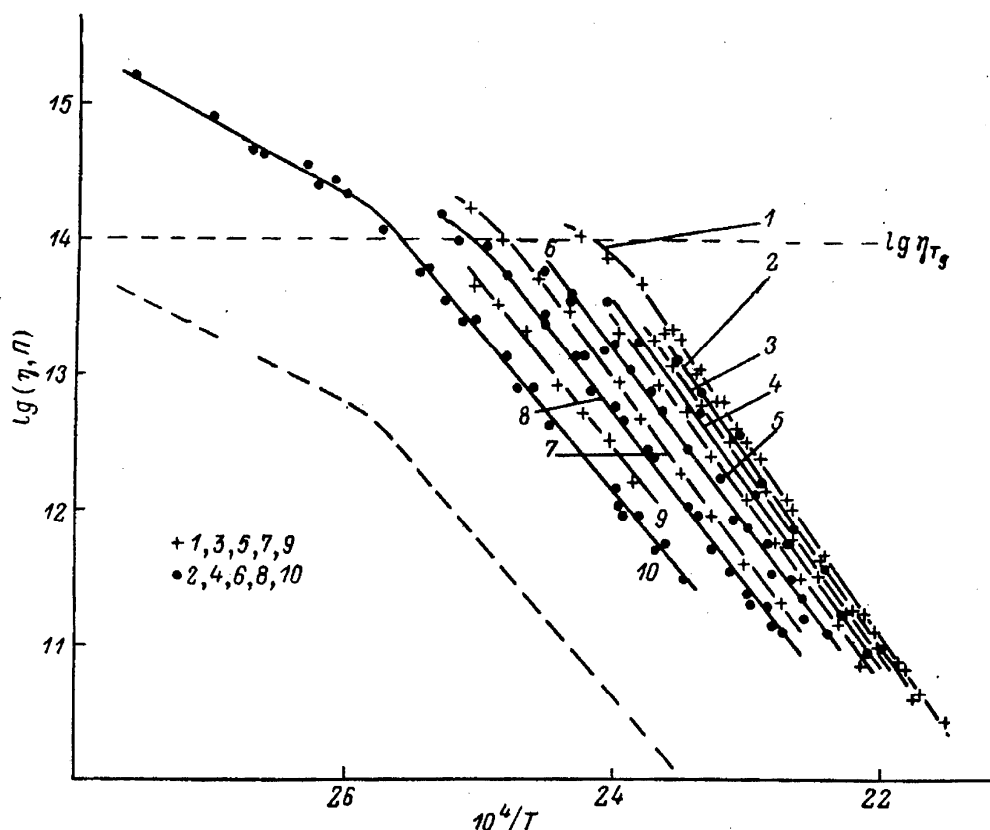


Рис. 123. Зависимости $\lg \eta_{I=0}$ (кривая 1) и $\lg \eta_I$ (кривые 2-10) от $10^4/T$ для стекла AsSe. Относительные интенсивности: 0,065 (2), 0,11 (3), 0,19 (4), 0,24 (5), 0,37 (6), 0,52 (7), 0,61 (8), 0,79 (9), 1,00 (10). Штриховая кривая – экспериментальная зависимость $\lg \eta_I$ от $10^4/T$ при относительной интенсивности, равной 1,00, для которой не учтен температурный вклад. Источник света – ксеноновая лампа (1200 – 300 нм). $\eta_{I=0}$ – вязкость в темноте, η_I – вязкость на свету. Д.К. Таганцев, С.В.Немилов *Физика и химия стекла*, т. 15, № 6, 397-409 (1989).

Теория этого явления полагает, что свет производит локальное разрыхление структуры из-за перевода электронов химических связей в возбужденное состояние, эти возбужденные состояния быстро диффундируют внутрь образца, вызывая снижение коэффициента вязкого течения в объеме вещества. Высокая скорость диффузии последних была позднее подтверждена независимыми экспериментами. В терминах зонной

теории фотовязкостной эффект связан с изменением заселенности состояний, локализованных внутри запрещенной зоны.

9.13 Халькогенидные стекла в электронике (краткие сведения)

Халькогенидные стекла как таковые были известны с 19 века. Однако только в 1956 г. была опубликована первая работа (Н.А.Горюнова и Б.Т.Коломиец, ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН), в которой были описаны полупроводниковые свойства многокомпонентных стекол и показана возможность получения стекол во многих системах. Несколькими годами раньше была показана прозрачность аурипигмента в ИК области (Фрерикс, США, 1950), однако до середины 50-х годов исследования в этой области интенсивно не развивались. В более поздний период лидером в изучении оптических свойств и в создании их промышленной технологии стал ГОИ им.С.И. Вавилова (В.Ф.Кокорина, Л.Г.Айо и др.).

С середины 50-х годов в науке наблюдался «бум» исследований халькогенидных стекол, этой тематикой занимались десятки (если не сотни) лабораторий во всех развитых странах. В первую очередь это было связано с наличием у этих стекол полупроводниковых свойств. Возможность широкой вариации ширины запрещенной зоны, очень малая чувствительность электропроводности к примесям, наличие внутреннего фотоэффекта проводимости и многие другие явления стимулировали эти исследования как весьма перспективные. Практически ежегодно собирались международные конференции и лидерство российских ученых в этих исследованиях всегда было бесспорным. Интерес к таким стеклам существует и до сих пор.

Как полупроводники эти стекла характерны преимущественно *дырочным* характером проводимости (прыжковый механизм или «хopping»). Дрейфовая подвижность дырок в As_2Se_3 крайне низка (впрочем, как и в других стеклах такого типа) – $5 \cdot 10^{-7}$ см²/В·с. В отдельных составах она может достигать $(2 \div 5) \cdot 10^{-4}$ см²/В·с. Подвижность электронов составляет $(0.8 \div 1) \cdot 10^{-3}$ см²/В·с. Энергия активации подвижности около 0.2 эВ. Как у всех полупроводников, зависимость проводимости от температуры экспоненциальная. Значение предэкспоненты (σ_0) близко к $10^{+3} - 10^{+4}$ Ом⁻¹·см⁻¹. При 20°C удельное сопротивление стёкол в пределах $10^4 - 10^7$ Ом⁻¹·см⁻¹ (для сравнения - у германия оно $\sim 10^2$). Низкие подвижности носителей тока невыгодно отличают этот класс полупроводников от кристаллов. Однако проводимость халькогенидных стекол очень незначительно зависит от малых примесей, чего в кристаллах не бывает.

Как полупроводники эти объекты представляют очень большой интерес с точки зрения квантово-механического описания поведения электронов в неупорядоченных средах со значительной шириной запрещенной зоны. Эти и другие сопряженные вопросы далее не рассматриваются.

Важно отметить, что для науки об оптических материалах и для науки о стеклообразном состоянии материи халькогенидные стекла дали

богатейший материал, который составляет основу наших современных знаний в этих областях.

10. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

10.1 Определение класса¹¹

Металлические стекла – это стеклообразные материалы, содержащие в составе исключительно металлы или металлы и полуметаллы. Они не имеют применения в оптике, но используются для записи информации как магнитные носители, а также в специальных прецизионных механических устройствах. По этой причине они включены в предлагаемый курс лекций.

Металлические стекла на основе сплавов образуются преимущественно тогда, когда различие в атомных радиусах элементов (ΔR) превышает на 10% средний атомный радиус (R) компонентов: $\Delta R/R > 0.1$. Это соответствует значительному различию структуры и природы межатомных связей сплавляемых металлов.

10.2 Способы получения

Охлаждение расплава. В настоящее время разработаны составы металлических стекол, позволяющие получать достаточно массивные образцы сплавлением компонентов и охлаждением расплава в сосуде. Однако таких составов относительно немного. Так получают *литые* образцы стекол цилиндрической формы (диаметром до 25 мм) состава, близкого к $Zr_{41.2}Ti_{13.5}Cu_{1.25}Ni_{10}Be_{22.5}$. Здесь и далее в подстрочном положении указаны атомные проценты.

Чаще всего скорость охлаждения расплава должна быть значительно больше, чем $10^2 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. Такая скорость обычно не достигается при отливке расплава из тигля даже на охлаждаемую подложку и требуются другие приёмы.

Спинингование расплава. Это самый распространенный приём. Расплав выливается в тесное пространство между быстро вращающимися медными цилиндрами большого радиуса. Внутри цилиндры полые и в них находится жидкий азот или жидкий воздух. На вытяжке получается тонкая лента толщиной порядка 100 нм. Скорость охлаждения $\sim 10^5 - 10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. У этого способа существует несколько вариантов, в которых может использоваться только один цилиндр, захватывающий при вращении из расплава тонкий слой жидкости, который остывает примерно с той же скоростью (рис. 124). Расплав может вытягиваться из фильеры в воду, тогда получается нить.

Получение из паровой фазы. Можно охлаждать свободные капли очень малого диаметра, находящиеся *in pare*. Очень часто производят *напыление* материала на охлаждаемые подложки. Тонкие слои аморфны и их состав

¹¹ При составлении разделов 10.1 – 10.4 использовалась обзорная статья: D.L.Greer “Metallic Glasses” *Science*, v. 267, No 5206, pp.1947 – 1953 (1995).

можно варьировать в широких пределах, меняя состав источника напыления.

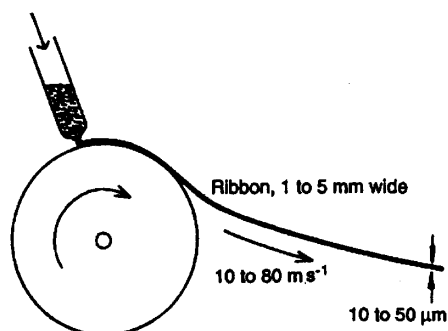


Рис. 124. Вытяжка металлической ленты из расплава (по статье A.L.Greer, *Metallic glasses*, Science, V.267, № 5206, 1947, 1995).

Обработка поверхности образца того или иного материала *облучением* может приводить к аморфизации тонкого слоя поверхности. При облучении пикосекундным лазером (частота 10^{12} c^{-1}) можно получать аморфные слои достаточной толщины, скорость охлаждения при этом может достигать $10^{14} \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. Обработка поверхности пучком ионов может приводить к её аморфизации при изменении состава (ионная имплантация). Облучение электронами достаточной энергии сохраняет состав материала.

В последних методах жидкая фаза может образовываться как промежуточная, поэтому эти способы часто выделяют в самостоятельные способы получения.

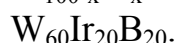
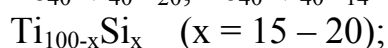
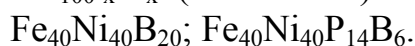
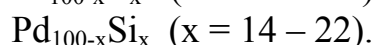
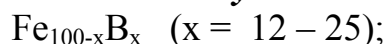
Химические способы представляют варианты процессов, при которых твердая фаза образуется в химическом процессе. Например, при электролизе растворов может происходить образование неравновесных (аморфных) фаз вследствие быстрого отвода тепла из места, в котором происходит изменение заряда иона и появляется продукт электролиза. При выпадении осадков из растворов также могут образовываться некристаллические мелкодисперсные частицы, однако их широкое использование в технике невозможно. Исключения могут составлять процессы, в которых, как при серебрении зеркального стекла, фаза выделяется в процессе химического восстановления серебра из раствора. Однако здесь появление именно аморфной фазы требует соблюдения определенных условий.

Механические способы аморфизации не подразумевают ни образования расплава, ни диспергирования материала. При длительном перетирании материала («гриндинг») или его многократной деформации в кристаллической решетке умножается число дислокаций и, наконец, сам

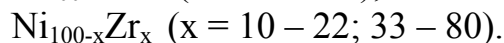
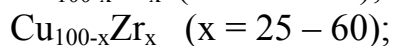
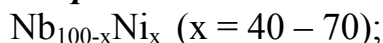
дальний порядок исчезает. В таких материалах также существует температура, аналогичная температуре стеклования, но это не стекло.

10.3 Области стеклообразования (примеры систем, образующих металлические стекла)

Металл- полуметалл (металлоид)

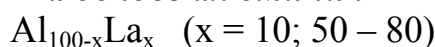


Переходные металлы



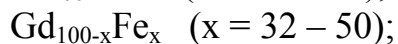
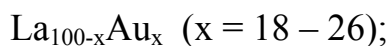
$\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{15}$ – пример более сложных систем, включающих и непереходные металлы.

На основе алюминия



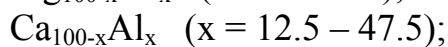
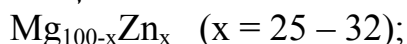
Примеры: $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{10}\text{V}_7$; $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_5$; $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$; $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_{10}$.

На основе лантаноидов.



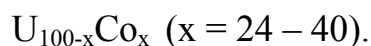
Пример: $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$.

Со щелочноземельными металлами



Примеры: $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$; $\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Ti}_{50}$.

С актинидами



Перечисление примеров может быть продолжено.

10.4 Принципы организации структуры

Диаграммы состояния многих изученных систем, в том числе и металлических, могут характеризовать как равновесную кристаллизацию, когда образующиеся фазы абсолютно устойчивы, так и неравновесную, когда образующиеся фазы метастабильны и могут впоследствии

превращаться в стабильные, равновесные при данных условиях. В ряде случаев эти диаграммы состояния похожи друг на друга, когда, например, кристаллизующиеся фазы, отличающиеся по устойчивости, могут обладать полиморфизмом.

В ряде случаев, к которым относятся некоторые металлические системы, неравновесная кристаллизация имеет иной тип. Например, на схеме, показанной на рис. 125, равновесная кристаллизация определяет образование соединений с ограниченной растворимостью компонентов.

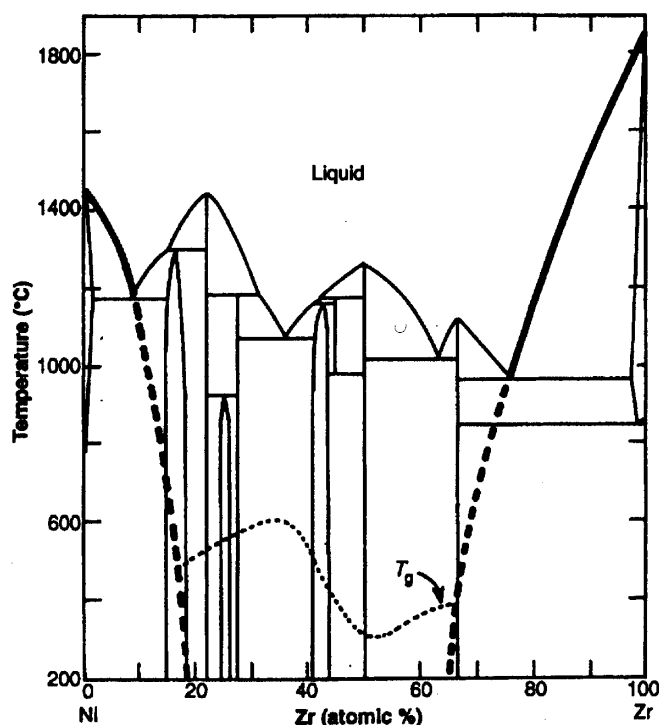


Рис. 125. Пример диаграммы состояния (система Ni-Zr), в которой существует стабильно и метастабильно кристаллизующиеся эвтектики. В области 10-22 ат.% Zr образуются стёкла, поскольку на диаграмме состояния стабильной кристаллизации существует эвтектика между компонентом (Ni) и соединением. В области 33-80 % стекла образуются из-за существования метастабильной эвтектики. Пунктиром показано положение T_g . По статье A.L.Greer, *Metallic glasses*, Science, V.267, № 5206, 1947, 1995).

Однако неравновесная кристаллизация соответствует простому эвтектическому типу (жирная штриховая линия). Поскольку температура эвтектики очень низка, в расплавах наблюдается повышенная вязкость, а сами температуры стеклования оказываются выше температуры кристаллизации эвтектики. По этой причине очень широкая область стеклообразования локализована в средней части составов системы.

К металлическим стеклам *неприменимы* те структурные представления, которые мы использовали в предыдущей части курса. Координационные числа атомов здесь велики и приближаются к тем, которые характерны для плотноупакованных структур. Однако структурное окружение каждого

атома имеет искажения, они приводят к отсутствию дальнего порядка. Анализ принципов упаковки неправильных (искаженных) полиэдров, приводящей к заполнению пространства, составляет предмет теоретической математики (топология неправильных полиэдров). Этот раздел весьма сложен, поскольку он оперирует понятиями неевклидова пространства и неевклидовой кристаллографии. Оксидные стекла в рамках этой теории вписываются в общее математическое описание таких структур. Более подробно с этим вопросом можно ознакомиться по книге: В.А.Лихачев, В.Е.Шудегов *«Принципы организации аморфных структур»*, изд-во СПб Университета, С-Петербург, 1999.

10.5 Общая характеристика свойств, области применения в современной технике

Ниже рассматриваются свойства стекол, полученных методом «спинингования» расплава.

Температуры стеклования металлических стекол изменяются в пределах 300 – 600 °С, они существенно зависят от состава. Из-за высокой кристаллизационной способности вязкость измерена только для единичных составов; стекла весьма «короткие».

Металлическая фольга, получаемая методом спинингования расплава, внешне напоминает алюминиевую фольгу от конфет, но она более «жесткая».

Механические свойства стекол весьма примечательны. Стекла весьма хрупкие, характеризуются аномально большими предельными напряжениями текучести (~ 1250 МПа вместо обычных для металлов ~ 200 МПа).

В стеклах полностью отсутствует пластическая механическая деформация, которая в металлах обычно реализуется по механизму скольжения дислокаций.

В стеклах отсутствует эффект «усталости», обычный для металлов. Поэтому их используют в особо ответственных устройствах для изготовления тонких пружин, не меняющих своих упругих характеристик при длительной эксплуатации.

Стекла обладают чрезвычайно высоким сопротивлением по отношению к коррозии, они «не ржавеют» даже при высоком содержании железа.

Электропроводность стекол – металлического типа.

Главным свойством стекол, определяющим их применение для записи информации, является из «мягкий» магнетизм и полное отсутствие магнитокристаллической анизотропии, низкая коэрцитивность (минимальная напряженность магнитного поля, ликвидирующая остаточную намагниченность). Стекла обладают сильной магнитострикцией.

Особые свойства материалов появляются в процессе кристаллизации при низкой температуре, поскольку из-за высокой вязкости образующиеся кристаллики крайне малы и их нанометрический масштаб предопределяет совокупность полезных свойств.

Сейчас в мире ведутся интенсивные исследования таких стеклообразных материалов.

11. ПРИРОДА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СТЕКЛАХ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОТОНИКИ

Перед чтением этого раздела необходимо восстановить в памяти всё, сказанное об ионной проводимости стекол в главе «Силикатные кроны» курса «Оптическое материаловедение. Оптические стекла». Предлагаемый раздел дополняет предыдущие сведения.

11.1 Структура стекла и основы механизма

В результате взаимодействия кремнезема с оксидами щелочных металлов происходит образование структурных единиц, содержащих немостиковые атомы кислорода с отрицательным зарядом и локализованные около них положительно заряженные катионы (рис.126).

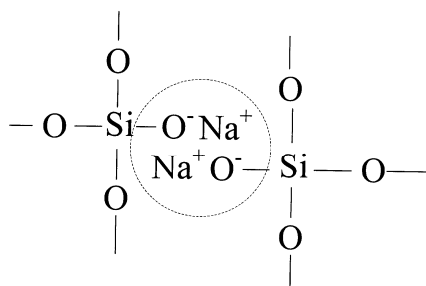


Рис. 126. Схема образования квадруполя.

Пространственное упорядочение диполей приводит к образованию квадруполей (глава 2, рис. 30, здесь этот рисунок воспроизводится для удобства чтения), и других ассоциатов диполей, в которых реальное координационное число катионов по кислороду может достигать 6. Таким образом, в структуре наряду с *ионно-ковалентными* связями Si – O возникают *ионные* связи Na⁺ O⁻. Оба типа связей существенно различаются по своим *упругим постоянным*. Ковалентные связи имеют высокие значения упругих постоянных, ионные - низкие. Это приводит к тому, что даже при одинаковом расстоянии между равновесными положениями атомов энергия атома или иона *при одних и тех же смещениях* в случае ковалентных связей возрастает круче, чем в случае ионных связей (см. рис. 127, повторяющий рис. 53). Энергия связей в этом рассмотрении роли не играет, потому что она определена как энергия,

требуемая для разделения всех атомов на бесконечно большие расстояния. Такое рассмотрение делает понятным, почему энергия активации смещений *ионов* из одних положений в другие (миграция ионов), $\Delta g_{\text{ион}}^{\ddagger}$, существенно меньше, чем энергия активации смещений атомов *кислорода* (например, при вязком течении), $\Delta g_{\text{ков}}^{\ddagger}$. Таким образом, в стекле при низких температурах (~300 К) существует, с одной стороны, практически *неподвижный* каркас ковалентно увязанных единиц и, с другой стороны, ионы, *способные перемещаться* из одного положения равновесия в другое (через междуузлия или по вакансионному механизму).

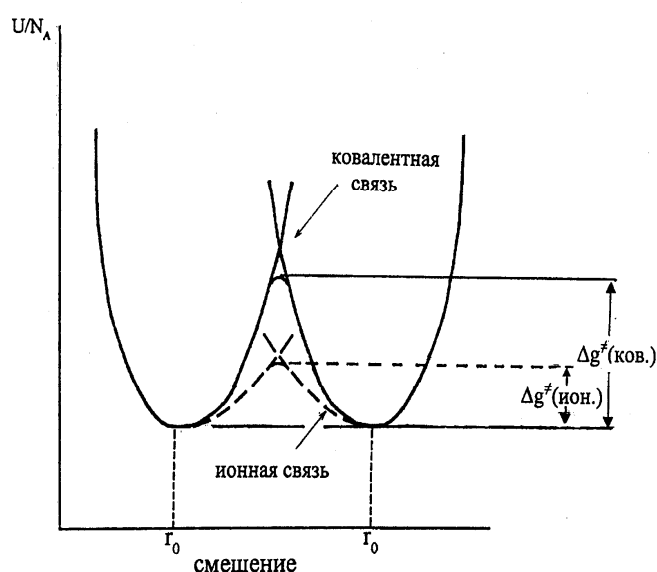


Рис. 127. Величины потенциальных барьеров при ковалентном и ионном взаимодействиях.

Ионная электропроводность – процесс переноса тока катионами (редко – анионами, см. главу 8) под действием электрического поля.

Ионная диффузия – процесс переноса ионов под действием разности химических потенциалов.

Ионная электропроводность важна для применения стекла в электротехнике, ионная диффузия используется в современных технологиях при получении оптических деталей с градиентом показателя преломления. Процессы ионной диффузии во многом определяют такие эксплуатационные свойства стекол, как химическая устойчивость.

11.2 Законы диффузии и соотношение Нернста – Эйнштейна

11.2.1 I закон Фика

I закон Фика определяет вообще *линейную связь потока и градиента концентрации*.

Пусть Q – количество диффундирующего вещества за единицу времени через единицу площади, перпендикулярной градиенту концентрации, а $\frac{\partial c}{\partial x}$ – градиент концентрации в направлении x . Тогда

$$Q = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Тем самым определяется коэффициент диффузии D , который имеет размерность $[L^2 t^{-1}]$. Градиент концентрации является как бы «движущей силой» процесса диффузии.

11.2.2 II закон Фика

II закон Фика описывает поток, когда концентрация в точке меняется во времени.

Если

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t},$$

то скорость изменения концентрации связана с коэффициентом диффузии соотношением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Это соотношение описывает процесс *накопления* вещества в объеме, поскольку концентрация определена объемным содержанием диффузанта.

Для экспериментального нахождения D проводят диффузию в плоский образец из расплава соли. Затем делают срез образца и сканируют рентгеновским или электронным микроанализатором его поперечное сечение. Иногда просто измеряют профиль показателя преломления, что позволяет рассчитать концентрацию на основании линейной связи показателя и концентрации. Коэффициент диффузии находят из этих профилей методом Больцмана по формуле

$$D(c) = \frac{1}{2t} \cdot \frac{dx}{dc} \cdot \int_c^{c_s} x dc. \text{ Здесь } c_s \text{ – концентрация на поверхности, } c \text{ – текущая}$$

концентрация в точке x .

Для изучения *самодиффузии* (например, диффузии иона натрия в натриевом стекле) производится шлифовка поверхности образца и находится количество диффузанта, снятого при этом (раньше для этого широко использовали метод «меченых атомов»). Математическая обработка таких измерений стандартизирована¹².

¹² Если используется метод радиоактивных индикаторов, то «активный» тонкий слой, первоначально находившийся на поверхности пластины, даёт ионы, проникающие внутрь. Если толщина пластины считается бесконечной, то справедлива формула распределения концентрации изотопа внутри образца, соответствующая формуле Больцмана: $c = c_0(\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt)$. Здесь c – концентрация индикатора при данных t

11.2.3 Соотношение Нернста – Эйнштейна

Обобщенная форма уравнения имеет вид:

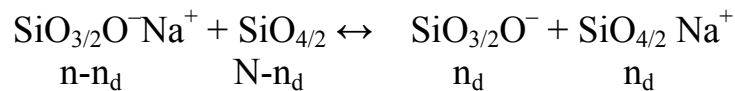
$$\frac{D}{\kappa} = \frac{\alpha t k_B T}{n(Ze)^2}.$$

Здесь κ - удельная электропроводность, T – температура, k_B – постоянная Больцмана, n – число ионов в единице объема, Z – валентность диффундирующего иона, e – заряд электрона, t - число переноса (не время!), α – коэффициент корреляции (коэффициент Хавена). Обычно для стекол $\alpha = 0.4 \pm 0.2$.¹³ Очевидно, что измерения D весьма трудоемки. Для суждения об изменении подвижности ионов при изменении состава стекла в большинстве практических случаев достаточно знать проводимость, поскольку энергии активации проводимости и диффузии (при однотипном механизме) совпадают.

11.3 Основное статистическое уравнение проводимости

11.3.1 Общая зависимость проводимости от концентрации носителей тока

Представим, что носитель тока (катион, способный перемещаться) появляется в результате диссоциации структурных узлов; при этом появляется вакансия, а сам катион попадает в неполярную среду, например, образованную тетраэдрами $\text{SiO}_{4/2}$:



Здесь N – общее число неполярных структурных единиц в 1 см^3 , n – общее число катионов в 1 см^3 (недиссоциированных и диссоциированных), n_d – число диссоциированных катионов в 1 см^3 . Концентрации n и n_d связаны законом химического равновесия:

$$\ln \frac{n_d^2}{(n - n_d)(N - n_d)} = - \frac{\Delta\Phi}{RT},$$

где $\Delta\Phi$ – свободная энергия, требующаяся для диссоциации. Очевидно, что

$$n_d = \sqrt{nN} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2RT}\right)$$

и при $n \approx N$ и малом n_d

$$n_d = n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2RT}\right).$$

и x, c_0 – концентрация индикатора при $t = 0$ и $x = 0$, то есть в начальный момент и на поверхности.

¹³ Этот коэффициент теоретически определен механизмом ионной миграции. В кристаллах для междуузельного механизма $\alpha = 1$, для эстафетного 0.33, для вакансионного 0.8. Для кристаллов он зависит также от типа кристаллической решетки.

Без наложения электрического поля каждый диссоциированный катион может преодолевать сравнительно небольшие потенциальные барьеры E_a , называемые энергией активации подвижности, и перемещаться в направлении следующего междуузельного положения, оставаясь диссоциированным (рис. 128). Поскольку в декартовой системе координат имеется 6 таких возможных направлений и в каждом направлении катион может перепрыгнуть дважды при каждом термическом колебании (их частота в секунду равна ν), то общее число катионов, осуществляющих *вероятные* попытки покинуть своё место за секунду равно

$$n_a = (n_d/6) \cdot 2\nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) = (n/3) \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2E_a}{2RT}\right).$$

При наличии электрического поля напряженностью E диссоциированные катионы приобретают способность к направленному смещению в направлении поля. Это обусловлено тем, что потенциальный барьер в направлении «против поля» *увеличивается* на $\Delta U/N_A = \frac{er_0}{2} E$ (N_A – число

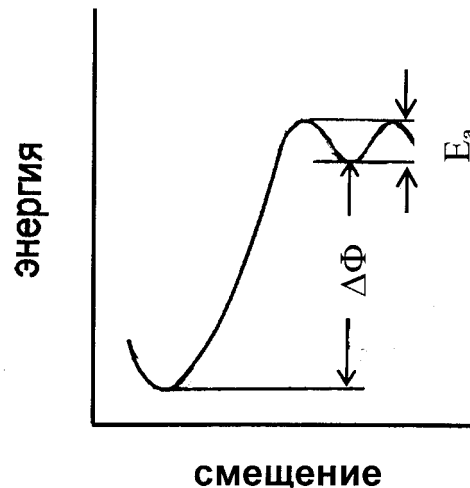


Рис. 128. Схема потенциальных барьеров при ионной проводимости.

Авогадро, $N_A \cdot k_B = R$, k_B – постоянная Больцмана, r_0 – расстояние между двумя двумя междуузельными положениями). Потенциальный барьер «по полю» *уменьшается* на такое же значение. В итоге, записав поток переносящих ток частиц как разницу потоков «по полю» и «против поля» как

$$\Delta n = \frac{n}{3} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2E_a}{2RT}\right) \cdot (e^{+\Delta U/RT} - e^{-\Delta U/RT}),$$

получаем после разложения

$$(e^{+\Delta U/RT} - e^{-\Delta U/RT}) / N_A = (e \cdot E \cdot r_0) / k_B T$$

($e^\alpha = 1 + \alpha$, если α мало), что в итоге приводит к

$$\Delta n = \frac{n}{3k_B T} \cdot \nu e E r_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2E_a}{2RT}\right).$$

Это выражение определяет общее число способных к движению ионов в присутствии напряжения.

Величина силы тока есть произведение числа носителей тока (Δn) на переносимый каждой частицей заряд (e) на расстояние единичного смещения иона за секунду (r_0):

$$i = \Delta n e r_0.$$

Удельная электропроводность κ определена законом Ома: $\kappa = i / E$. В результате имеем статистическое уравнение проводимости:

$$\kappa = \frac{n}{3k_B T} \cdot v e^2 r_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2E_a}{2RT}\right).$$

Заметим, что в системе CGSE удельная проводимость имеет размерность $[c^{-1}]$.

Это уравнение (известное как уравнение Френкеля-Йоста) представляет некоторый частный случай, определенный тем, что при выводе мы полагали некоторые частные приближения, например, $n \approx N$ и т.д. Тем не менее, более строгое рассмотрение приводит к аналогичному результату с точностью до сомножителя около 1.

Ионная проводимость может происходить по двум «сценариям». В первом случае освободившиеся от катионов вакантные места остаются неподвижными и их число невелико (равно числу освободившихся ионов), так что перемещение иона до попадания в ближайшую по направлению движения свободную потенциальную яму происходит по «междуузлиям», показанным на рис. 128. Это – механизм Френкеля. Во втором случае число вакантных потенциальных ям сравнительно велико, эти дефекты являются дефектами самой структуры. Ион перескакивает на очень небольшое расстояние и попадает в устойчивое положение. Это – механизм Шоттки. Поскольку в стеклах реализуется первый механизм, а формальная сторона описания обоих случаев различается несущественно, на этом вопросе мы более не останавливаемся¹⁴.

11.3.2 Энергия активации

Из экспериментальной зависимости электропроводности как функции обратной абсолютной температуры мы рассчитываем некоторую эффективную энергию активации, которая даже для твердых стекол имеет сложный смысл.

¹⁴ См. Г.И. Сканава, *Физика диэлектриков (область слабых полей)*, Гостехтеоретиздат, М.-Л., 1949; А. Лидьярд, *Ионная проводимость кристаллов*, Изд. иностр. лит. М. 1962; А. Риз, *Химия кристаллов с дефектами*, Изд. иностр. лит. М. 1956).

В полученном выражении четко разделяются два экспоненциальных сомножителя. Один, $\exp(-\frac{\Delta\Phi}{2RT})$, определяет *степень диссоциации*, он аналогичен степени диссоциации α в теории слабых электролитов (поэтому теорию ионной проводимости стекол относят к теории слабых электролитов). Второй экспоненциальный сомножитель, $\exp(-E_a/RT)$, определяет абсолютную скорость или фактор подвижности ω в той же теории.

В теории слабых электролитов $\kappa = [M] \cdot F \cdot \omega \cdot \alpha$, где $[M]$ – число молей одновалентных катионов в кубическом сантиметре, F – число Фарадея, ω – подвижность, α – степень диссоциации.

Величина E_a сравнительно с $\Delta\Phi$ невелика, основное влияние на электропроводность оказывает $\Delta\Phi$, задающая степень диссоциации структурных узлов на носители тока и вакансии. $\Delta\Phi$ зависит от полярности среды, в которой идёт диссоциация. В неполярной среде она большая, в полярной среде – существенно меньшая.

Здесь имеется аналогия с растворами электролитов, в том числе и с водными. Расчёты $\Delta\Phi$ на основании модельных структурных представлений с учётом диэлектрической постоянной были выполнены Р.Л.Мюллером (Р.Л.Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ, сб. трудов. Изд-во Ленинградского университета, Л., 1968.). Работы Р.Л.Мюллера признаны во всем мире как классические.

В качестве примера приведена зависимость $\Delta\Phi$ для диссоциации ионов щелочных металлов при разных диэлектрических постоянных стекол.

катион	$\Delta\Phi$, ккал/моль	
	$\epsilon = 6$	$\epsilon = 18$
Li^+	110	35
Na^+	114	48
K^+	139	95

Эмпирические зависимости $\Delta\Phi$ от концентрации ионов щелочных металлов позволяют учесть влияние всех структурных факторов и диэлектрической постоянной на эту величину. Мюллером было найдено, что для бинарных боратных и силикатных стекол $\Delta\Phi \cdot [M]^{1/x} = L$. Для боратных стекол $x = 2$ и $L = 5.3 \pm 0.4$; для силикатных $x = 4$ и $L = 11.5 \pm 0.5$.

11.3.3 Общие корреляции, ряд подвижностей

Строгое выражение для фактора подвижности по Мюллеру имеет вид:

$$\omega = 1.1 \cdot 10^{-3} (r_0)^2 \nu e (k_B T)^{-2} \cdot \exp(-E_a/RT).$$

Этот сомножитель от концентрации практически не зависит,

$$\lg \omega = -E_a/2.3 \cdot RT + P_0,$$

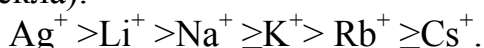
где $P_0 = -1.25 \pm 1$, неточность предполагается обусловленной неточностью знания частоты колебаний, величин единичных смещений и т.д..

В итоге

$$\lg \kappa = \lg[M] + P_T - \psi/2.3RT, \text{ где } \psi = \Delta\Phi + 2 E_a.$$

Здесь $P_T = 4.98 + P_0 = 3.7 \pm 1$.

Теория позволяет оценивать предэкспоненциальный множитель исходя из концентрации проводящих ток ионов и позволяет установить различие в подвижности ионов – переносчиков тока. В пределах $\Delta P = P_{\text{эксперим.}} - P_{\text{теоретич.}} = \pm 1$ наблюдается последовательность уменьшения подвижностей катионов (боратные стекла):



Эта последовательность предопределена величинами E_a . Представленный ряд подвижностей признан универсальным для всех типов стекол (силикатных, боратных, фосфатных). Чрезвычайно высокая проводимость содержащих серебро фосфатных стекол общеизвестна.

11.4 Основные закономерности электропроводности

11.4.1 Влияние оксидов R_2O и $R'O$

С ростом концентрации щелочного оксида в двухкомпонентных щелочносиликатных стеклах удельное сопротивление падает, проводимость растет. На рис. 129 приведен для системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, но характер зависимости один и тот же для всех щелочных ионов.

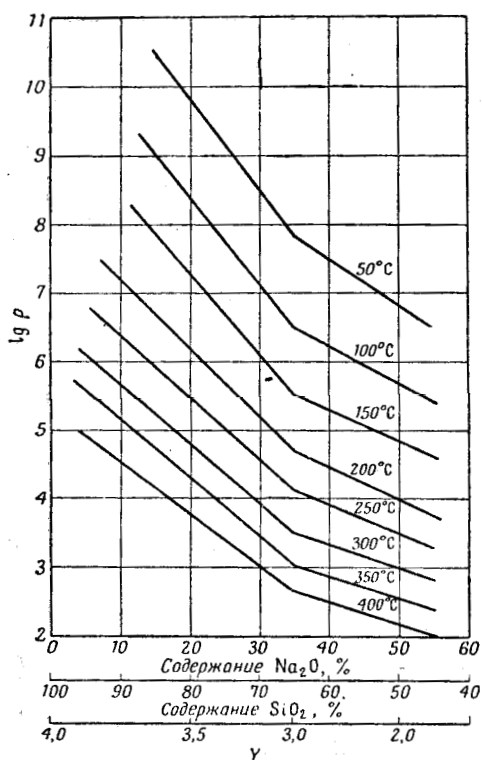


Рис. 129. Зависимость удельного сопротивления стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ от состава при различных температурах (E. Seddon, E.J. Tippet, E.S. Turner. *J. Soc. Glass Technol.* V.16, 450, 1932).

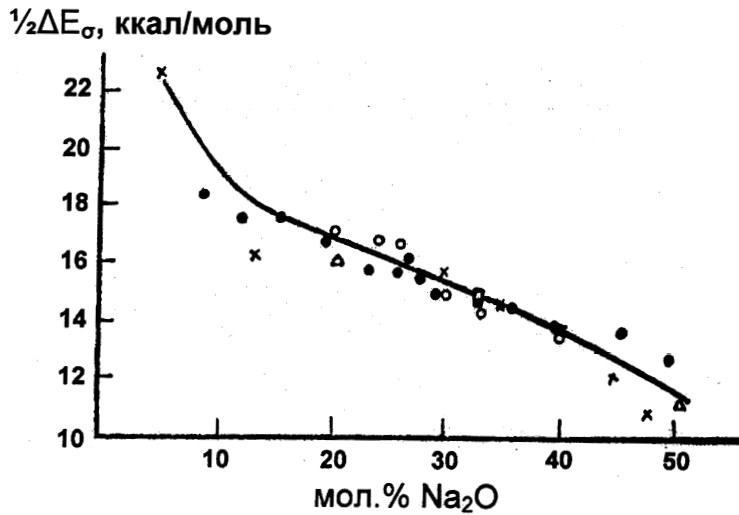


Рис. 130. Энергии активации проводимости стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ по данным различных авторов. Немилов, 1974.

Это – иллюстрация справедливости теоретических положений, изложенных выше. Энергия активации с составом изменяется подобным же образом (рис. 130).

Проводимость бесщелочных стекол в системах $\text{R}'\text{O}-\text{SiO}_2$ по результатам последних исследований чисел переноса не имеет причиной движение ионов R'^{2+} . Вероятнее всего она обусловлена миграцией примесных протонов или примесных щелочных ионов. Однако при одновременном присутствии в стекле и щелочноземельных и щелочных катионов

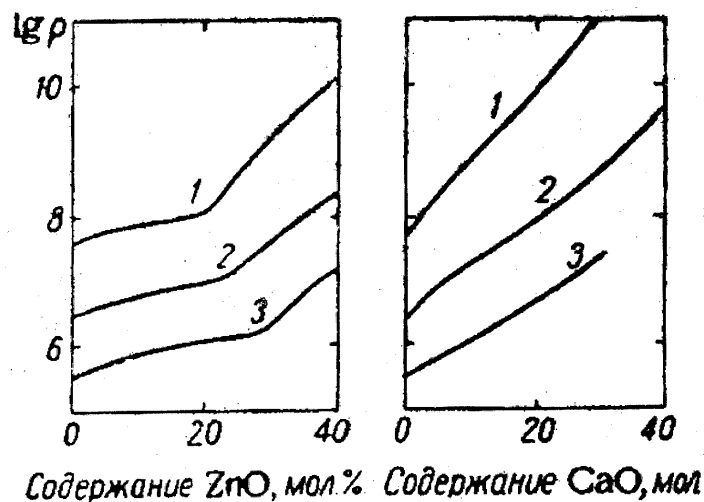


Рис. 131. Зависимость удельного сопротивления стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при 150°C от состава (см. текст). О.В.Мазурин, *Электрические свойства стекла*. Л. 1962.

проводимость изменяется сложным образом (рис. 131).

С ростом концентрации щелочноземельного оксида сопротивление возрастает на несколько порядков, что необъяснимо простым уменьшением количества ионов в единице объема. Кривые 1, 2, 3 на этом рисунке соответствуют сериям стекол с постоянным содержанием Na_2O (10, 20 и 30 мол.%, соответственно номерам 1, 2, 3). Такой же тип зависимостей наблюдается для систем с оксидами Mg, Be. При одной и той же концентрации оксида натрия большее возрастание сопротивление вызывает катион R' с большим радиусом. Это было объяснено большим влиянием на *подвижность* щелочного иона большего по размеру катиона R' («эффект торможения», О.В.Мазурин, Электрические свойства стекла, Л. 1962).. Таков ли этот механизм, сейчас не ясно. Очевидно, однако, что этот эффект велик и его нужно учитывать на практике.

11.4.2 Влияние оксидов Al_2O_3 , B_2O_3 и Fe_2O_3

Пример влияния на сопротивление величины отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ в стеклах трехкомпонентной силикатной системы показан на рис. 132. Точно такого же типа зависимости наблюдались в системах с Ga_2O_3 , V_2O_5 и Fe_2O_3 .

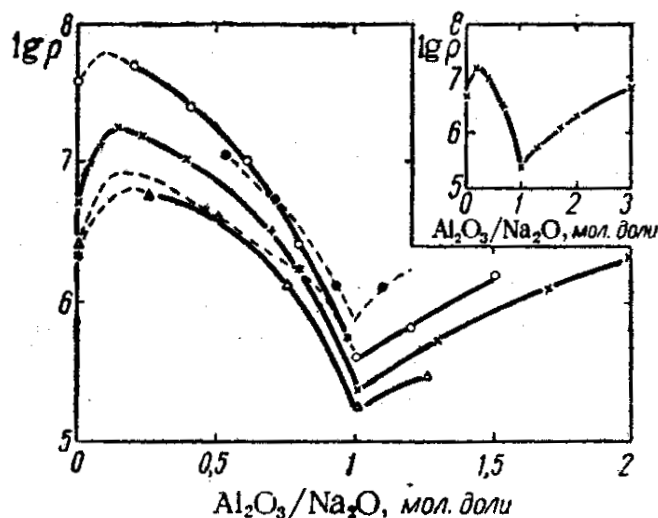


Рис. 132. Влияние замены SiO_2 оксидом алюминия в натриево-силикатных стеклах на их удельное сопротивление при 150°C . Разные обозначения точек соответствуют разным авторам. Из книги О.В.Мазурин, *Электрические свойства стекла*, Л. 1962.

Объяснение этому следует искать в образовании структурных групп $[\text{AlO}_{4/2}]^-\text{Na}^+$ (см. раздел 4.3.5). Ион Na^+ может занимать неоднозначное положение вблизи тетраэдра $\text{AlO}_{4/2}$: например, справа и слева. Такая структура приводит к большому значению диэлектрической

проницаемости. А последнее имеет следствием низкую энергию активации проводимости и минимум электросопротивления. Вообще говоря, в последовательности $M^+[AlO_{4/2}]^-$; $M^+[SiO_{3/2}O]^-$; $M^+[BO_{4/2}]^-$ энергии активации растут по той же причине (Р.Л.Мюллер).

11.4.3 Проявление фазового разделения

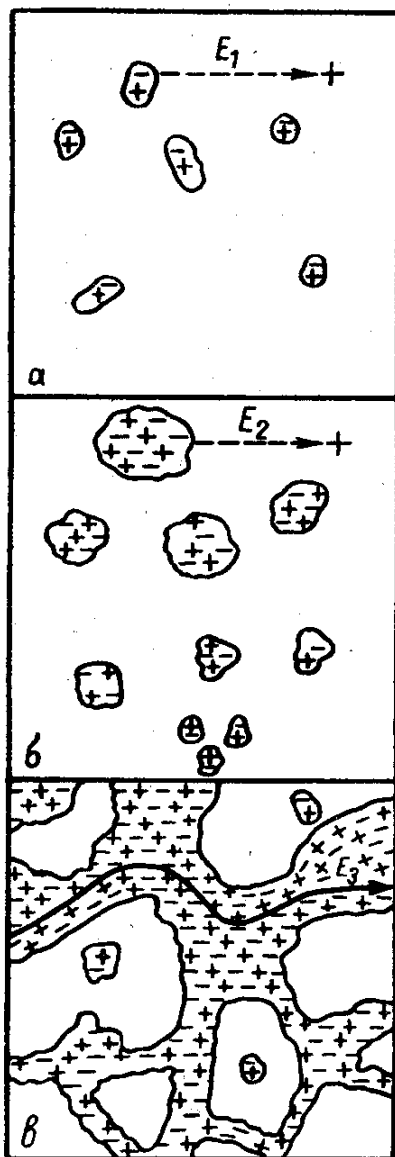


Рис. 133. Рост ассоциированных группировок полярных структурных элементов при увеличении содержания последних в стекле.
а- весьма малое содержание структурных элементов;
б- рост числа и размеров ассоциированных группировок; *в* – сращивание группировок с возникновением сквозной проводимости в полярной среде. Из книги: Р.Л.Мюллер, *Электропроводность стеклообразных веществ*. Изд. ЛГУ, Л., 1968.

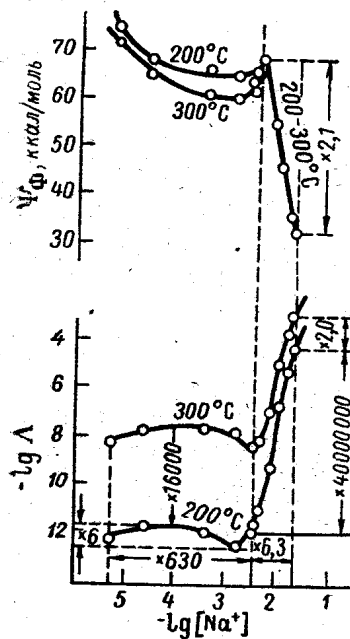


Рис. 134 (слева). Зависимость энергии диссоциации полярных групп и молярной электропроводности натриево-боратных стекол от логарифма концентрации ионов натрия.

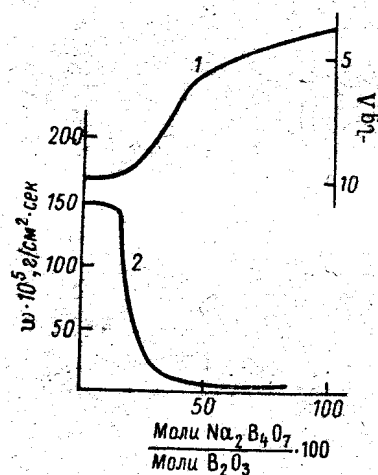


Рис. 135 (справа). Зависимость логарифма молярной электропроводности $\lg\Lambda$ (1) и скорости растворения стекол (2) от молярного процентного соотношения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и B_2O_3 .

Из книги: Р.Л.Мюллер, *Электропроводность стеклообразных веществ*. Изд. ЛГУ, Л., 1968.

Фазовое разделение приводит к тому, что пространственное распределение «хорошо» и «плохо» проводящих фаз меняется таким образом, что при некоторых составах становится возможным протекание тока по всему образцу по одной из фаз. Вторая при этом роли как бы не играет. Подобные представления существовали еще в самом начале 20 века (теория «протекания» Г.Тамманна). При этом даже не играет особой роли существование фазовых границ. Простая пространственная ассоциация полярных и неполярных структурных единиц приводит к тому же результату (Р.Л.Мюллер, 1940, 1956). На рис. 133 показан принцип таких структурных изменений (по Мюллеру) в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$. Как только происходит слияние полярных областей (высокая диэлектрическая проницаемость), в системе устанавливается высокая сквозная проводимость по этой матрице с низкой энергией активации (рис. 134). Тут же резко уменьшается скорость растворения стекла (рис. 135), потому что бораты растворяются медленнее борного ангидрида.

Такого же типа закономерности наблюдаются и в случае стекол с фазовым разделением (О.В.Мазурин).

11.4.4 Полищелочной эффект

Полищелочной эффект состоит в том, что эквивалентное замещение одной щелочи на другую (или на сумму нескольких щелочей) приводит к росту энергии активации и увеличению сопротивления на несколько порядков, рис. 136. Эффект проявляется совершенно аналогичным образом и на коэффициенте диффузии.

Эффект отсутствует при малом суммарном содержании щелочи (менее ~10 мол.%). Эффект тем больше, чем больше различие в размерах взаимозамещающих катионов, в их массе. В стеклах, содержащих примесь воды (протоны ведут себя как щелочной катион) эффект тот же.

В тройных системах эффект аналогичен и проявляется в виде максимума поверхности электросопротивления (рис. 137).

Исследование чисел переноса показало, что числа переноса плавно уменьшаются для данного катиона при его замещении на другой катион. Но этого и следовало ожидать, поскольку производят замену одного носителя тока на другой. Вместе с тем анализ возможности возникновения стерических (пространственных) препятствий при замещениях показал, что стерические причины эффекта не объясняют. Мюллер полагал, что происходит ассоциация разнотипных (по типу катиона) полярных групп и образование более однородной структуры стекла в смысле разделения полярных и неполярных областей. Диссоциация в этих условиях требует значительной энтропийной составляющей (энтропия активации проводимости велика), что и является причиной повышенной экспериментальной энергии активации. Предлагались также модели электродинамической стабилизации двух сопряженных осцилляторов с

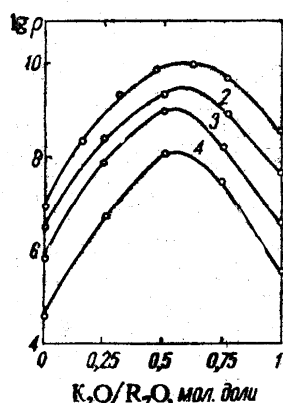


Рис. 136 (слева). Пример полищелочного эффекта в силикатных стеклах, замена натрия на калий (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, 150°C , суммарное содержание щелочных оксидов 1 – 13; 2 – 20; 3 – 330; 4 – 40 мол. %).

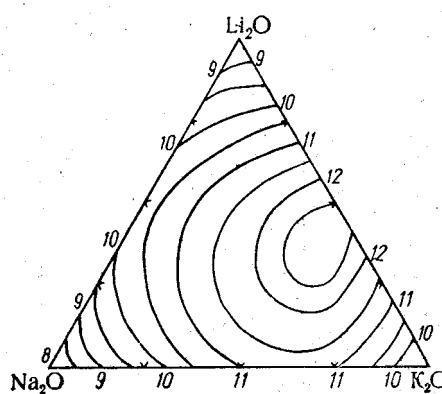


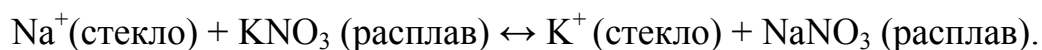
Рис. 137 (справа). Полищелочной эффект (линии равных удельных сопротивлений при 150°C для системы (мол.%) 16.2 R_2O ; 0.8 BaO ; 5.9 CaO ; 5.2 MgO ; 71.9 SiO_2). Цифры у кривых – $\lg \rho$. О.В.Мазурин, *Электрические свойства стекла*, Л. 1962

разными приведенными массами. В этой модели два соседствующих катиона с разными массами колеблются в резонанс с выигрышем энергии. Диссоциация требует дополнительной работы по разрушению этой энергетически выгодной электродинамической системы. Предлагались также модели, в которых играла роль дополнительная энергии смещения диполей с разным дипольным моментом, и другие. Однако пока ни одна модель не доказана и не позволяет количественно рассчитать этот эффект. Полищелочной эффект исключительно важен во всех современных технологических процессах.

11.5 Ионообменные процессы

11.5.1. Принцип формирования профиля показателя преломления в элементах градиентной оптики¹⁵

Элементы градиентной оптики (граданы) представляют собой оптические детали, в которых существует градиент показателя преломления, созданный искусственным путём за счет наведения градиента концентрации. Например, если стекло, в состав которого входит оксид щелочного металла, поместить в контакт с расплавом соли, содержащим другие ионы того же заряда, то между стеклом и расплавом начнет происходить обмен ионами. Ионы из стекла будут переходить в расплав (их там нет и существует движущая сила процесса – разность химических потенциалов) и из расплава ионы будут входить в стекло, замещая вышедшие ионы:



Распространение чужеродного иона в стекле от поверхности вглубь определяется процессами диффузии. Возникающее распределение концентрации будет постепенным – на поверхности замещение максимальное. Состав *поверхностного слоя* и концентрация входящего иона на поверхности, задаваемая составом соляного расплава, определяет его диффузию иона внутрь образца. При этом ионы, находящиеся в объеме и выходящие на поверхность, будут обмениваться местами с ионами, входящими в объем (диффузантами), этот процесс характеризуется *коэффициентом взаимодиффузии*. Процесс взаимодиффузии отличается от процесса *самодиффузии*, при котором ион входит в стекло с поверхности, но встречного потока нет.

¹⁵ Этот раздел составлен с использованием следующих источников: А.А.Липовский, D.V.Svistunov, D.K.Tagantsev, V.V.Zhurihina, *Optical Materials* 2006, v,28, p.276 – 284; D.K.Tagantsev, G.I.Kurbatova, B.V.Filippov *Fundamentals of Glass Science and Technology, GLAFO, The Glass Research Institute, Vaxjo, Sweden, 1997, (1997) p. 709-716.*

Для выбора состава стекла, состава соляного расплава и параметров технологического режима (температуры, времени), необходимых для достижения требуемого профиля показателя преломления, нужно знать природу таких процессов и уметь математически моделировать результат всей процедуры. При этом важны многие обстоятельства, о которых мы здесь только упомянем, поскольку вся проблема могла бы составить предмет специального курса.

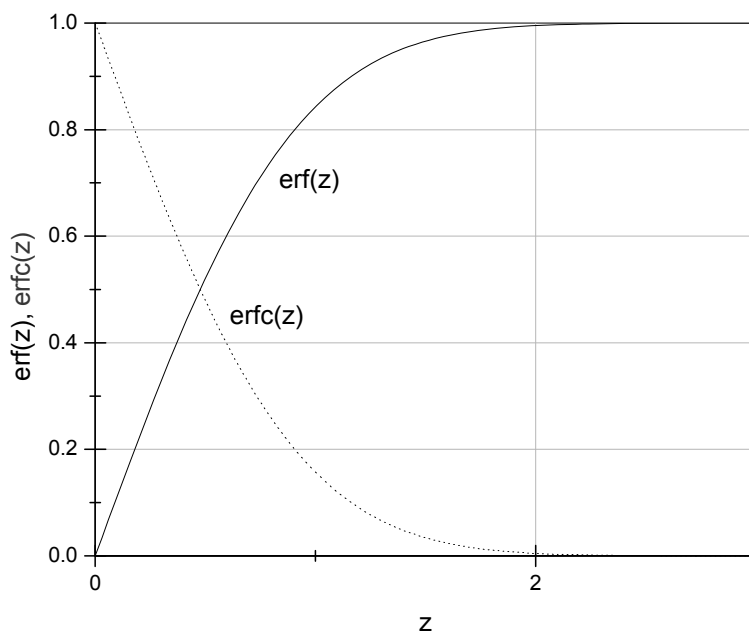


Рис. 138. Функции erf(z) и erfc(z), используемые при программировании изменения свойств в процессе ионного обмена.

Следует помнить, что линейная связь показателя преломления и концентрации существует не всегда. Это – некоторый идеальный случай. Знание реального концентрационного профиля при ионном обмене первостепенно по своей важности.

Наиболее прост идеальный - *линейный* - случай, когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффузанта. Практически он никогда не реализуется. В этом случае профиль концентрации при диффузии в полубесконечную пластину должен соответствовать erfc-функции от аргумента

$$z = x(4Dt)^{-1/2},$$

где x – координата, t – время, D – коэффициент диффузии. Сама $erfc(z) = 1 - erf(z)$, где $erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$ есть функция Лапласа (функция ошибок).

Она табулирована и ее значения (меняющиеся плавно) можно найти в математических справочниках. Изменение этих функций от z показано на рис. 138. Здесь нужно заметить, что использование приведенных выше

функций имеет совершенно ясный смысл в описании возникновения профиля показателя преломления, поскольку законы Фика определяют коэффициент диффузии как характеристику распределения именно концентрации в образце. Важно только, постоянен ли коэффициент диффузии в зависимости от концентрации.

11.5.2 Особенности ионообменных процессов между стеклами и расплавами солей

В реальных случаях коэффициент диффузии всегда зависит от концентрации.

Показатель преломления уменьшается от поверхности вглубь образца, если диффундирует катион, сообщающий стеклу больший показатель преломления, чем показатель исходного стекла. Профиль показателя преломления, если он не очень глубок (<150 мкм) экспериментально устанавливается по результатам измерения модовых спектров плоских оптических волноводов, полученных для каждого стекла заданного состава в результате ионного обмена.

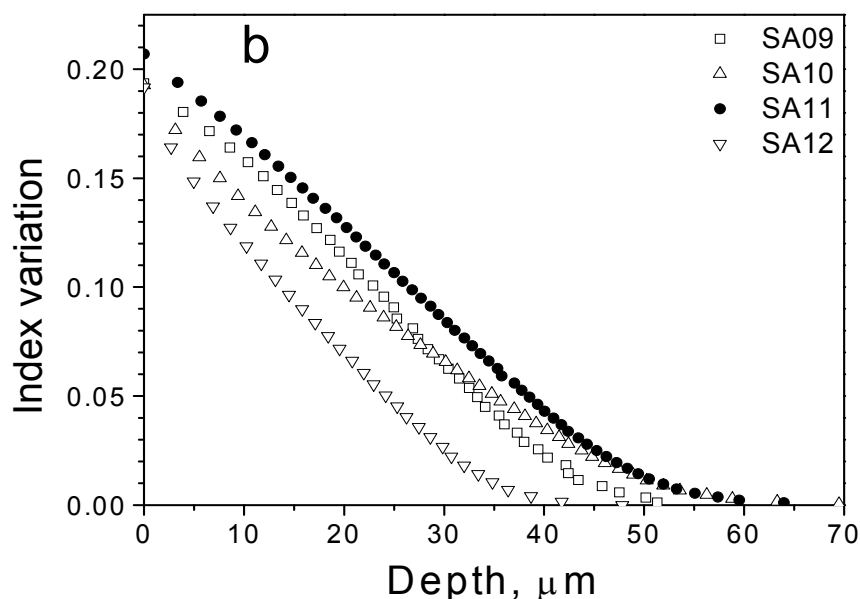


Рис. 139. Изменение показателя преломления от глубины проникновения диффузанта с поверхности. Эксперимент для образцов, отличающихся составом.

На рис.139 показан пример распределения показателя преломления (для длины волны $\lambda = 0.63$ мкм) по глубине (от поверхности вглубь) для нескольких близких составов стекол (диффузанта – ион Ag^+).

Для глубоких профилей используются интерферометрические или рефрактометрические методы.

Соответствующий этим профилям показателя профиль коэффициента диффузии D получается математической обработкой с применением поясненных выше функций.

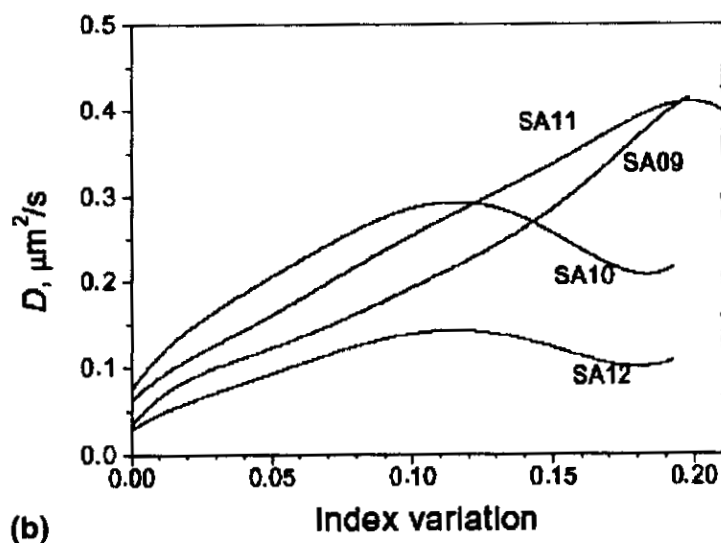


Рис. 140. Изменение рассчитанного эффективного коэффициента диффузии от показателя преломления в профиле показателя, представленного на рис. 139.

При этом полагается, что закон Фика справедлив, но коэффициент диффузии непостоянен. Эти результаты приведены на рис. 140.

Естественно, что от поверхности «вглубь» образца изменяется концентрация диффузанта и коэффициент диффузии меняется с этой концентрацией. Одна из причин зависимости D от концентрации (которая существует всегда) может быть пояснена строгим рассмотрением совокупности противоположно направленных ионных потоков от поверхности «внутри» образца и «изнутри» к поверхности. Это рассмотрение основано на принципах неравновесной термодинамики (используется соотношение Онзагера).

Если концентрации ионов сортов А и В обозначены как c_1 и c_2 соответственно и $c_1 + c_2 = 1$, то коэффициент *взаимодиффузии* D определен уравнением

$$D = \frac{D_1 D_2}{D_1 c_1 + D_2 c_2}$$

Таким образом, зависимость D от коэффициентов самодиффузии ионов D_1 и D_2 изначально предопределяет нелинейную зависимость D от концентрации.

Другие причины появления нелинейности состоят в том, что при ионном обмене могут возникать внутренние напряжения из-за того, что «новый» ион входит в структуру стекла, не соответствующую размеру этого иона. Сами напряжения существенно влияют на коэффициент диффузии и на функцию распределения концентрации. Напряжения изменяют как рефракцию иона, так и рефракцию атомов кислорода в его окружении. Возможность «подстраивания» структуры к диффундирующему иону характеризуется отношением

$$\Phi = \tau_d / \tau_\alpha,$$

где τ_d - характеристическое время диффузии, а τ_α - характеристическое время релаксации структуры. Математический анализ показывает, что закон Фика работает либо при $\Phi < 0.001$, либо при $\Phi > 100\,000$. Это соответствует температурам ионного обмена либо ниже, либо выше T_g примерно на 200 – 300 К.

Выбор температуры ионного обмена очень важен прежде всего для создания абсолютной величины перепада показателя. Если ионы Ag^+ в принципе (как одни из самых поляризуемых) способны создавать очень высокий прирост показателя, то условия проведения ионного обмена при $T < T_g$ позволяют достичь значений прироста показателя около 0.2. Это очень высокие значения, не реализуемые в других условиях.

Профиль концентрации и функция града как элемента оптической системы зависят также от *формы первоначального образца*, подвергаемого ионному обмену (пластина, цилиндр, шар). Например, градан в виде пластины может заменить цилиндрическую линзу, градан в виде цилиндра может заменить сферическую линзу и т.д. Все эти случаи исследовались теоретически и экспериментально. В настоящее время найдены математические методы расчета, позволяющие получать заданный профиль показателя преломления соответственно предполагаемому использованию получаемой оптической детали.

При проникновении из расплава внутрь цилиндрического образца иона с высокой поляризуемостью возникает «отрицательная» линза. Её можно перевести в «положительную» линзу, если образец, полностью проработанный до середины, вновь поместить в соляной расплав с ионом низкой поляризуемости. Такие «ванны» можно менять по несколько раз для достижения нужного профиля показателя.

При всей сложности проблемы для получения образца с заданными оптическими характеристиками все технологические параметры процесса ионного обмена рассчитываются математически с необходимой точностью с использованием компьютерной техники.

Размер деталей градиентной оптики может быть практически любым, минимальные диаметры линз имеют порядок 0.1 см.

При обработке стекла кислотой или водными растворами щелочные ионы замещаются на протоны (H^+). Однако для практических целей такие процессы большого интереса не представляют.

11.5.3. Ионообменные процессы между стёклами и водными растворам электролитов

Ионообменные процессы стекла с водными или другими растворами играют ключевую роль в создании стеклянных электродов, служащих для определения концентрации ионов водорода или ионов металлов. Значения pH исключительно важны во всех областях человеческой деятельности – в химической, пищевой, строительной и др. промышленности, в медицине, в сельском хозяйстве (земледелие) и т.д.¹⁶

На рис. 141 показана схема устройства стеклянного электрода. Стеклянный электрод (**1**) представляет стеклянную трубку (**a**), имеющую в торце стеклянную мембрану (**b**). Внутри находится раствор кислоты известной и постоянной концентрации (**в**) и в нём - платиновый электрод (**г**). При помещении стеклянного электрода в испытуемый раствор (**2**) ионы из этого раствора (H^+) обмениваются с катионами в стекле и входят в его структуру. В результате устанавливается химическое равновесие между ионами водорода в стекле и ионами водорода в испытуемом растворе. Положение равновесия определяется концентрацией ионов в растворе и в стекле. В результате этого возникает скачок потенциала между стеклом и исследуемым раствором. Его можно определить с помощью второго электрода (**3**) (каломельного электрода сравнения), который через электролитический мостик (**4**) связан с испытуемым раствором. Разность потенциалов стеклянного электрода и электрода сравнения (ЭДС, **U**) определена логарифмом отношения концентраций в испытуемом растворе и в растворе, находящемся внутри пузырька:

$$\text{ЭДС} = \text{const} + \frac{RT}{F} \cdot \ln[H^+].$$

Здесь F – число Фарадея. Постоянное слагаемое здесь определяется выбранной стандартной концентрацией, составом стекла и др. факторами. Если электрод предназначен для определения концентрации других ионов, выражение аналогично.

Принцип стеклянного электрода был известен с начала 20 в. (работы В.Нернста и др.). В исследованиях природы процессов, определяющих его функционирование, и его основного материала – стекла, большую роль сыграли работы российских учёных петербургской научной школы – Б.П.Никольского, М.М.Шульца, и многих других.

¹⁶ $pH = -\lg[H^+]$.

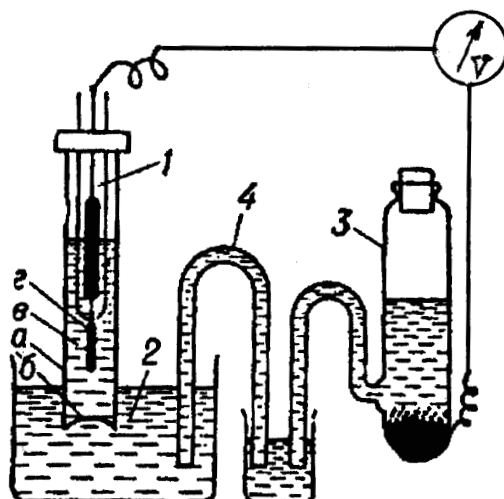


Рис. 141. Схема стеклянного электрода
(пояснения в тексте).

12. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ

12.1 Практическая значимость свойства и его физико-химическое существо

Химическая устойчивость оптического стекла – это свойство стекла противостоять разрушающему действию окружающей среды на его полированную поверхность. Состав стекла может гарантировать получение каких-либо свойств, полезных для информационных технологий, но из-за низкой химической устойчивости такой материал неизбежно быстро придёт в негодность.

Разрушение поверхности может происходить в процессе механической обработки, чистки и т. д., при хранении – при действии водяных конденсатов, образующихся на поверхности при конденсации влаги из-за изменений влажности и температуры. В последнем случае играют роль и те продукты, которые накапливаются на поверхности при разрушении стекла.

Основные процессы взаимодействия поверхности силикатных стекол с водой, растворами щелочей, кислот (и HF, в частности) мы рассмотрели ранее. В результате взаимодействия с кислотами на поверхности стекла образуется гидратированный слой толщиной от десятков до сотен ангстрем (слой Гребенщикова). Этот слой обладает другим показателем преломления, чем само стекло и из-за этого коэффициент отражения поверхности уменьшается.

При его последующей дегидратации из-за усадки возникают поры (каналы) диаметр их может варьироваться и составляет от 20Å и более. Размер пор устанавливают по возможности проникать в них, адсорбируясь на стенках, различных молекул известного размера (молекул CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т.д.,- метод «порометрии»). Сам этот слой может в принципе

использоваться для дальнейшей защиты стекла от разрушения. Метод «восковой защиты» стекла предполагает «купание» стекла в расплавленном воске, при этом органические молекулы из воска проникают в поры, адсорбируются в них и закупоривают их. Таким образом, дальнейшее разрушение поверхности затрудняется.

Структура поверхности очень важна при просветлении деталей.

Знание склонности стекол к разрушению очень важно для эксплуатации и хранения оптических приборов военного назначения. В 50-х годах 20 века с военно-морских баз поступали рекламации по поводу порчи оптических приборов при их хранении. В результате обследования оказалось, что причина в повышенной налётоопасности стекол марок К9 и ЛФ2. С тех пор соблюдение определенных допусков на установку марок стекол в конструктивно незакрытые части оптических приборов стало обязательным. Для ранжирования свойства были разработаны методы испытаний.

12.2 Методы испытаний и классификация стекол по группам

Методы испытаний и классификация стекол по группам химической устойчивости регламентируются технической документацией, разработанной в ГОИ им. С.И.Вавилова (автор В.С.Молчанов). Приводимые ниже сведения взяты из официального документа «Бесцветное оптическое стекло. Каталог». Под ред. Г.Т.Петровского, Москва, Дом техники, 1990.

12.2.1 Пятнаемость кислотами и водой

Группы химической устойчивости бесцветного оптического стекла к действию кислоты и дистиллированной воды

Группа устойчивости	Реагент	Длительность травления, при которой коэффициент отражения снижается на 0.4 % и более, часы
1		> 5
2	Раствор 0.1 н уксусной кислоты	5 - 1
3		1 - 0.25
4		< 0.25
5		1 - 0.25
6	Дистиллированная вода	< 0.25

В этих испытаниях изучается изменение во времени коэффициента

отражения от свежеполированной поверхности образца стекла, находящегося в растворе или в воде при 50 °С. Распределение стекол по признаку продолжительности времени нахождения в растворе до снижения коэффициента отражения на 0.4% приведено в таблице.

Если стекло разрушается без сохранения слоя продуктов на его поверхности (например, растворяется, как это бывает в случае фосфатных стекол), то применяют интерферометрическую методику. Часть поверхности защищают лаком и высоту появляющейся из-за растворения «ступеньки» определяют с применением накладного пробного стекла по сдвигу интерферометрических полос на «ступеньке». Сдвиг, превышающий 0.3 ширины полосы, соответствует снижению коэффициента отражения более 0.4%.

12.2.2 Устойчивость к влажной атмосфере

Этот показатель характеризует сопротивляемость поверхности действию воздуха. По этому показателю стекла бывают самые разные - от практически устойчивых до практически неустойчивых, когда даже при низкой влажности воздуха (~20%) разрушение происходит за несколько месяцев. Обычно последние – это фосфатные стекла или стекла с очень высоким содержанием щелочей. Порча выражается в появлении густой сетки микроскопических капель водного раствора продуктов разрушения, часто полутвердых продуктов. Эти новообразования повышают потери света в приборах.

Классификационные испытания сводятся к выдерживанию свежеполированных образцов стекол в течение 2, 5, и 20 часов в воздухе с влажностью 85% при температуре 50 °С для силикатных и 60 °С – для несиликатных. Порча поверхности устанавливается наблюдением в микроскоп (x25). Признаки классификации стекол приведены в таблице.

Группы химической устойчивости бесцветного оптического стекла к действию влажной атмосферы

Группа устойчивости стекол		Длительность выдержки во влажной атмосфере, при которой появляется разрушение, часы
силикатных	несиликатных	
А	с	> 20
Б	у	20 – 5
В	д	5 – 20
Г	дд	< 2

В оптических приборах рекомендуется применять стекла группы А, Б, с и у. Детали из силикатных стекол групп В, Г и несиликатных стекол групп д, дд следует применять только после предварительной защиты.

Следует заметить, что испытания стекол (и оптических приборов!) по отношению к окружающей среде проводятся также в климатических камерах, которые имитируют смену температуры, давления и влажности в природе. Приведенные классы стекол могут быть поставлены в соответствие с продолжительностью хранения (эксплуатации) в естественных условиях, выраженной в годах. Например, в климатических условиях средней географической полосы стекла группы А могут служить более 10-20 лет, Б – 5-10 лет, а группы В – всего 3-5 месяцев.

12.3 Влияние компонентов стекла на химическую устойчивость

Химически устойчивые оптические стекла не должны содержать более 10 – 13 мол.% оксидов щелочных металлов. Введение двух щелочных оксидов вместо одного желателно. Al_2O_3 и B_2O_3 (последний – не более 16%) способствуют повышению химической устойчивости.

Однако в каждом конкретном случае могут существовать и другие пути повышения устойчивости. К сожалению, это свойство относится к разряду наименее предсказуемых, поскольку процессы химического разрушения чрезвычайно сложны, до сих пор недостаточно изучены и потому во многом непонятны.

12.4 Защита стекла от разрушения

Обычно *просветление* оптических деталей одновременно является и защитой от химического разрушения. Особого внимания заслуживает защита стекол от разрушения в *тропических условиях*, когда на поверхности возникают обрастания биологической природы. Деятельность бактерий и грибов приводит к выделению особо неблагоприятных для поверхности стекла веществ. Существует ряд методов защиты поверхности фунгицидами – веществами, препятствующих биологическому разрушению, в их состав входят соединения ртути.

О старинном методе «восковой» защиты упоминалось выше.

Если оптическая деталь «работает» внутри герметически закрытой системы (например, объектива), то требования к химической устойчивости снижаются.

Список рекомендуемой литературы

1. Г. Роусон. Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970.
2. Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. Л.И. Демкиной. Л., Химия. 1976.
3. Свойства и разработка новых оптических стекол. Под ред. Е.Н.Царевского. Л., Машиностроение.1977.
4. П.П. Кобеко. Аморфные вещества. М.-Л., Изд. АН СССР. 1952.
5. О.В. Мазурин. Стеклование. Л., Наука. 1981.
6. С.В.Немилов. Оптическое материаловедение: физическая химия стекла. Учебное пособие. СПбГУ ИТМО С.-Петербург, 2009.
7. А. Фельц. Аморфные стеклообразующие системы. М., Мир. 1986.
8. В.А. Лихачев, В.Е. Шудегов. Принципы организации аморфных структур. С.-Петербург. Издательство СПбГУ. 1999.
9. М.Д. Михайлов, Ю.С. Тверьянович, Е.Ю. Туркина. Химия расплавов и стекол. С.- Петербург. Издательство СПбГУ. 1998.
10. S.V. Nemilov. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton, Florida., CRC Press. 1995.
11. A.K.Warshneya. Fundamentals of Inorganic Glasses, Soc. Glass Technol., GB, Sheffield, 2006.
12. S.E. Elliott. Physics of Amorphous Materials. London and New York, Longman Inc. 1986.
13. V.F. Kokorina. "Glasses for Infrared Optics", Boca Raton, Florida., CRC Press, 1996.
14. Коротнева Л.А и др. Полимеры и сополимеры стирола оптического назначения. М. 1984.
15. Барашков Н.Н., и др. Полимеры в волоконной оптике. М. 1995.
16. Полимеры 2003. Сб. статей под ред. Берлина А.А. и др., Ин-т хим. физ. РАН. 2003.

Список использованной литературы

2. Г. Роусон. Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970.
4. О.В. Мазурин. Стеклование. Л., Наука, 1981.
5. Р.Л. Мюллер. Химия твердого тела и стеклообразное состояние, в кн.: Химия твердого тела. Л., изд. ЛГУ, 1965.
6. Р.Л. Мюллер. Электропроводность стеклообразных веществ. Л. изд. ЛГУ, 1968.
7. О.В. Мазурин. Электрические свойства стекла. Л. изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1962.
8. Н.А.Торопов, В.П. Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Л. Наука, 1969.
- 9.Н.С.Андреев, О.В.Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц, Г.П. Роскова, В.Н. Филипович. Явления ликвации в стёклах, Л. Наука, 1974.
- 10.О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И.Аверьянов, Т.В.Антропова, Двухфазные стёкла: структура, свойства, применение. Ред. Б.Г. Варшал. Л. Наука, 1991.
11. Е.Я. Мухин и Н.Г. Гуткина. Кристаллизация стекол и методы её предупреждения. М., Оборонгиз, 1960.
12. Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. Л.И.Демкиной. Химия., Л. 1976.
13. База данных MDL[®]SciGlass-7.0.Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2005.
14. Свойства и разработка новых оптических стекол. Сб. трудов. под ред. Е.Н. Царевского, Л. Машиностроение, 1977.
15. S.V. Nemilov. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. CRC Press. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. 1995.
16. V.F. Kokorina, Glasses for Infrared Optics, Boca Raton, New York-London-Tokyo, 1996.

Статьи, опубликованные в отечественных и зарубежных научных и научно-технических журналах (ссылки приведены в тексте).



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

- 1994 г.** Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».
- 1999 г.** Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).
- 2002 г.** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО - фотоники и оптоинформатики.
- 2003 г.** При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.
- 2004 г.** Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала

подготовку бакалавров и магистров по направлению - 200600 «Фотоника и оптоинформатика».

2005 г. Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

2006 г. Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.

2007 г. Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ - участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

Сергей Владимирович Немилов

Оптическое материаловедение: Оптические стекла

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий, механики и оптики

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати

Заказ № 2376

Тираж 100 экз. Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

