

Оптические материалы и заводы оптического стекла

Оптические материалы: первоначально под понятием оптические материалы подразумевались исключительно оптические неорганические стекла на основе кремнезема SiO₂.

К оптическим материалам относят:

- Стекло оптическое, бесцветное;
- Оптическое цветное стекло;
- Оптическое кварцевое стекло;
- Оптические ситаллы;
- Лазерные стекла;
- Оптические кристаллы;
- Оптическую керамику;
- Оптические термопластмассовые материалы;
- Металлооптику.

Заводы оптического стекла: оптические материалы производятся на заводах оптического стекла (ЗОС). Действующие в РФ ЗОС:

- ОАО ЛЗОС (Лыткаринский Завод Оптического Стекла);
- Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.

И. Вавилова (бывший «ЛенЗОС»);

- Гусевский стекольный завод.

Основные параметры оптических материалов

- I. Базовые оптические постоянные материалов. Определяются оптико-физическими свойствами веществ, входящих в их состав. Используются при расчете оптических систем.
- II. Параметры, характеризующие качество оптических материалов. Определяются технологией их производства. Они определяют работоспособность оптических систем.
- III. Параметры, определяемые химическим составом оптических материалов. Не нормируются ГОСТом и имеют фиксированные значения.

Базовые оптические постоянные материалов (ГОСТ 23136–93)

	Бесцветное стекло	Цветное стекло	Стекло с особыми свойствами и оптические ситаллы	Кварцевое стекло	Кристаллы	Поликристаллические материалы
Показатель преломления	+	–	±	–	–	–
Коэффициент дисперсии или средняя дисперсия	+	–	±	–	–	–
Спектральный показатель ослабления (поглощения)	±	+	±	+	+	+
Показатель ослабления излучения источника	±	–	–	+	–	–
Граница пропускания	±	±	±	–	–	–
Показатели, характеризующие особое оптическое свойство	–	–	+	+	±	±
Радиационно-оптическая устойчивость	±	–	±	±	–	–

Параметры, характеризующие качество оптических материалов (ГОСТ 23136–93)

	Бесцветное стекло	Цветное стекло	Стекло с особыми свойствами и оптические ситаллы	Кварцевое стекло	Кристаллы	Поликристаллические материалы
Однородность партии по показателю преломления	±	–	±	–	–	–
Однородность партии по коэффициенту дисперсии или средней дисперсии	±	–	±	–	–	–
Однородность по спектральному показателю ослабления (поглощения)	–	±	–	–	±	±
Однородность по границе пропускания	–	±	–	–	–	–
Оптическая однородность	+	–	–	+	–	–
Двулучепреломление	+	+	+	+	±	±
Бесвиальность стекла или свилюподобные дефекты в кристаллах	+	+	+	+	+	–
Пузырность	+	+	+	+	+	±
Включения	Приравнены к пузырям		±	+	+	+

Показатель преломления – безразмерная физическая величина, характеризующая отличие фазовых скоростей света в двух средах.

- n_e или n_d или n_D (e – линия в спектре Hg с $\lambda = 0,54607$ мкм; d – линия гелия с $\lambda = 0,58756$ мкм; D – линия в спектре Na с $\lambda = 0,5893$ мкм).
- n_i (i – линия в спектре Hg с $\lambda = 0,365$ мкм) для материалов, используемых в ультрафиолетовой области спектра.
- $n_{1,06}$ или $n_{10,6}$ (1,06 мкм – линия излучения Nd (в лазере Nd:YAG); 10,6 мкм – линия излучения CO₂ (в CO₂ лазере)) для материалов, используемых в инфракрасной области спектра.

Категория по показателю преломления	Предельное отклонение показателя преломления Δn_i
1	$\pm 2 \cdot 10^{-4}$
2	$\pm 3 \cdot 10^{-4}$
3	$\pm 5 \cdot 10^{-4}$
4	$\pm 10 \cdot 10^{-4}$
5	$\pm 20 \cdot 10^{-4}$

Коэффициент дисперсии

Дисперсия света – совокупность явлений, обусловленных зависимостью абсолютного показателя преломления вещества от частоты (или от длины волны).

- Для материалов, прозрачных в видимой области спектра:

$$v_e = \frac{n_{e'} - 1}{n_{F'} - n_{C'}} \quad , \quad v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

- Для материалов, используемых в ультрафиолетовой области спектра:

$$v_h = \frac{n_h - 1}{n_i - n_g}$$

- Для материалов, используемых в инфракрасной области спектра:

$$v_{10,6} = \frac{n_{10,6} - 1}{n_{8,0} - n_{12,5}}$$

где e – линия в спектре Hg с λ , равной 0,54607 мкм, F' , C' – линии в спектре Cd с λ , равными соответственно 0,47999 и 0,6438 мкм. i , h , g – линии в спектре Hg с λ , равными соответственно 0,3650, 0,40466 и 0,43583 мкм. F , C – линия в спектре H₂ с λ , равными соответственно 0,48613 и 0,65628 мкм.

Категория по коэффициенту дисперсии	Предельное относительное отклонение коэффициента дисперсии $\Delta v_i / v_i$
1	$\pm 0,2 \cdot 10^{-2}$
2	$\pm 0,3 \cdot 10^{-2}$
3	$\pm 0,5 \cdot 10^{-2}$
4	$\pm 0,8 \cdot 10^{-2}$
5	$\pm 1,6 \cdot 10^{-2}$

Показатель ослабления — величина, обратная расстоянию, на котором поток излучения, образующий параллельный пучок, уменьшается за счет поглощения и рассеяния в среде в некоторое заранее оговоренное число раз. Используются два значения степени ослабления: 10 и e раз (μ и μ' соответственно).

Спектральный показатель ослабления $\mu(\lambda)$ и $\mu'(\lambda)$ - зависимость показатель ослабления от длины волны приводится в виде соответствующих графиков.

Категория по показателю ослабления излучения источника А	Показатель ослабления $\mu_A, \text{см}^{-1}$	Коэффициент пропускания для толщины 10 см, τ_A не менее	Категория по показателю ослабления излучения источника А	Показатель ослабления $\mu_A, \text{см}^{-1}$	Коэффициент пропускания для толщины 10 см, τ_A не менее
1	0,0002-0,0004	0,991	5	0,0026-0,0035	0,925
2	0,0005-0,0009	0,980	6	0,0036-0,0045	0,902
3	0,0010-0,0017	0,962	7	0,0046-0,0065	0,861
4	0,0018-0,0025	0,944	8	0,0066-0,0130	0,741

Так же к базовым оптическим постоянным материалов относятся:

Граница пропускания. Характеризуется длиной волны $\lambda_{гр}$, при которой спектральный коэффициент пропускания материала равен 0,50 при заданной толщине слоя.

Показатели, характеризующие особое оптическое свойство. К ним относят: характеристики люминесценции, мелкозернистую неоднородность, дозиметрические характеристики, ориентацию осей, блочность кристаллов и т. д.

Радиационно-оптическая устойчивость. Радиационнооптическая устойчивость (РОУ) оценивалась путем сопоставления оптической плотности до и после гамма-облучения.

Класс однородности партии по показателю преломления	Наибольшая разность показателей преломления в партии заготовок $n_{max}(\lambda) - n_{min}(\lambda)$
А	$0,2 \cdot 10^{-4}$
Б	$0,5 \cdot 10^{-4}$
В	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Г	В пределах категории, указанной при заказе

Класс однородности партии по коэффициенту дисперсии	Наибольшая относительная разность коэффициентов дисперсии в партии заготовок $[v_{max}(\lambda) - v_{min}(\lambda)] / v_{nom}(\lambda)$
В	$0,1 \cdot 10^{-2}$
Г	В пределах категории, указанной при заказе

Классы А, Б, В рекомендуется применять для заготовок с диаметром или с наибольшей стороной не более 150 мм (табл. слева). Класс В рекомендуется применять для заготовок с диаметром или с наибольшей стороной не более 150 мм (табл. справа).

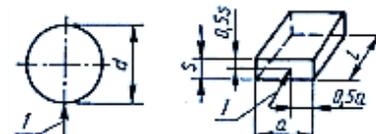
По однородности по спектральному показателю ослабления устанавливается два класса, характеризующиеся величиной $[\mu_{max}(\lambda) - \mu_{min}(\lambda)] / \mu_{max}(\lambda)$ в пределах светового диаметра заготовки (детали).

Оптическая однородность:

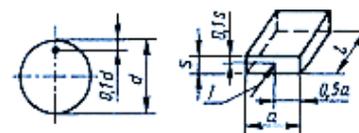
- Для заготовок с диаметром или с наибольшей стороной не более 150 мм устанавливается пять категорий, характеризующих разрешающей способностью при $\lambda = 0,55$ мкм.
- Для заготовок с диаметром или с наибольшей стороной более 150 мм устанавливается пять категорий, характеризующих сочетанием параметров неоднородности показателя преломления (K_{ϕ} — характеризует неоднородность показателя преломления, возникающую в процессе отжига; ΔK — характеризует асимметричные относительно оси заготовки неоднородности показателя преломления, возникающие в процессе отжига; K_x — характеризует неоднородность показателя преломления, возникающую в процессе варки и разделки стекломассы).

Двулучепреломление — оптическое свойство анизотропных материалов, в которых показатель преломления зависит от направления распространения света. В таких материалах может наблюдаться эффект расщепления луча света на две составляющие, когда при попадании в материал образуется не один, а два преломленных луча с разным направлением и поляризацией.

- Установлено шесть категорий, характеризующих разностью хода двух лучей при длине волны 0,55 мкм, на которые разделяется падающий луч под воздействием внутренних напряжений при прохождении в направлении наибольшего размера заготовки. Место и направление измерения разности хода обозначены на рисунке.



• Допускается устанавливать пять категорий, характеризующих разность хода двух лучей при длине волны 0,55 мкм, измеряемой в месте и в направлении, указанном на рисунке.



Дефекты

Свилы – прозрачные участки стекла, отличающиеся по показателю преломления от окружающей массы стекла и имеющие форму нитей, лент и слоистых потоков, небольших сфер с отходящими от них нитями. По бессвильности оптические материалы характеризуют по оценке длины свили, расстояния между ними, площади, занятой свиллями, глубины их залегания и т. д.

В бесцветном и цветном стекле 1-й и 2-й категорий допускаются узловые свилли длиной ≤ 10 мм в количестве ≤ 10 шт. /кг

Категория бессвильности	Характеристика бессвильности	Преимущественная область применения
1	Не допускаются свилли, обнаруживаемые при просмотре на установках, градуированных по контрольному образцу 1-й категории или по образцу сравнения для ИК области	Оптическое стекло всех типов в заготовках с диаметром или с наибольшей стороной ≤ 500 мм
2	Не допускаются свилли, обнаруживаемые при просмотре на установках, градуированных по контрольному образцу 2-й категории или по образцу сравнения для ИК области	Оптическое стекло всех типов в заготовках с диаметром или с наибольшей стороной ≤ 500 мм
3	Не допускаются видимые в проходящем свете потоки свиллей; допускаются одиночные и узловые свилли	Бесцветное стекло в заготовках с диаметром или с наибольшей стороной > 500 мм; цветное и стекло с особыми свойствами в заготовках любых размеров.
3а	Не допускаются видимые в проходящем свете потоки свиллей, одиночные и узловые свилли, искажающие рассматриваемый через стекло объект, заданный техническими требованиями на стекло заготовки	Оптическое стекло всех типов в заготовках любых размеров для деталей наблюдательных приборов
4	Допускаются свилли, оставшиеся после перемешивания по установленному технологическому режиму для стекла конкретной марки	Бесцветное стекло в заготовках с диаметром или с наибольшей стороной > 500 мм; цветное и стекло с особыми свойствами в заготовках любых размеров.

Класс бессвильности	Число направлений просмотра
А	Два взаимно перпендикулярных
Б	Одно

Категория по свилеподобным дефектам	Отношение общей площади, занятой свилеподобными дефектами, к площади заготовки, не более
1	Дефекты не допускаются
2	0,25
3	0,50
4	Не ограничиваются

Пузырь (в стекле) – дефект стекла в виде полости различного размера (заполнены газом).

Пузыри могут быть первичными, т. е. образовавшиеся в процессе варки и не удалённые в процессе осветления, и вторичными, образовавшимися в осветлённой стекломассе в результате её вторичного разогрева.

Первичный пузырь – образовавшийся в процессе варки и не удалённый в процессе осветления.

Вторичный пузырь – образовавшийся в осветлённой стекломассе в результате её вторичного разогрева.

Наборный пузырь – образовавшийся, во время набора порции стекломассы в процессе выработки изделия.

Мошка – пузырь в стекле, размеры которого не превышают 1.0 мм.

Закрытый пузырь – удалённый от поверхности изделия, целостность стенок которого не нарушена.

Открытый пузырь – расположенный близко к поверхности изделия, одна из стенок которого нарушена.

Качество по пузырьности определяется с учётом видимости пузыря и возможности подсчёта пузырей в заготовке.

Категория пузырьности	Диаметр наибольшего пузыря, мм, не более
1	Не допускается
1а	0,05
2	0,1
3	0,2
4	0,3
5	0,5
6	0,7
7	1,0
8	2,0
9	3,0
10	5,0

Группа пузырьности	Суммарная площадь, мм ² , сечений пузырей в 100 см ³	Класс пузырьности	Среднее число пузырей в 100 см ³
11	$\leq 0,029$	21	$\leq 1,0$
12	0,029-0,125	22	1,0-2,5
13	0,125-0,250	23	2,5-6,3
14	0,25-0,50	24	6,3-16,0
15	0,5-1,0	25	16,0-40,0
16	1,0-2,0	26	40,0-80,0
17	2,0-4,0	27	80,0-150,0
		28	>150

Инородное включение – дефект стекла (или другого оптического материала), представляющий собой твердое непрозрачное включение, отличающееся от окружающего оптического материала физико-химическими свойствами.

Огнеупорный камень – инородное включение в стекле в виде частиц огнеупорных изделий (куски горшка или мешалки).

Шихтный камень – инородное включение в стекле от непроваренных компонентов шихты.

Окалина – маленький кусочек оксида металла или угля, заключенный в стекле.

Черная точка – черное включение в стекле, вызванное рудой, содержащей хром и железо.

Камень кристаллизации (расстекловывание; рух) – инородное включение, имеющее кристаллическую структуру в результате кристаллизации стекломассы.

Для оптического бесцветного и цветного стекол включения приравниваются к пузырям, для остальных оптических материалов нормируются в соответствии с допустимым их размером.

По включениям устанавливают пять категорий, характеризующихся размером наибольшего включения, допустимого в заготовке в 100 см³ сырьевого материала.

Категория по включениям	Размер включения, мм, не более
1	0,2
2	0,5
3	1,0
4	2,0
5	3,0

Параметры, определяемые химическим составом оптических материалов:

Термооптические характеристики: удельная теплоёмкость; коэффициент теплопроводности; температурный коэффициент линейного расширения; температурный показателя преломления; термооптические постоянные; удельная теплоемкость; теплопроводность; термостойкость; значения температуры отжига и спекания.

Механические характеристики: плотность; прочностные свойства (модуль упругости; модуль сдвига; коэффициент поперечной деформации); твёрдость; фотоупругие свойства.

Химические характеристики: химическая устойчивость.

Магнитные и электрические характеристики: магнитооптическая постоянна; диэлектрическая проницаемость; удельное сопротивление.

Оптическое стекло и основы его производство

Твёрдое агрегатное состояние может иметь кристаллическую структуру, а может быть аморфно (отсутствует строгое расположение частиц).

Характерные особенности аморфных тел:

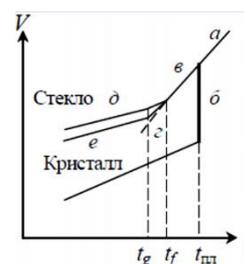
1. Отсутствует строгое расположение частиц, нет кристаллической решётки.
2. Нет строго определенной температуры плавления.

Стекло – твёрдый аморфный материал, получаемый в процессе переохлаждения расплава. Для стекла характерна обратимость перехода из жидкого состояния в метастабильное, неустойчивое стеклообразное состояние. Стекло не плавится при нагревании, а размягчается, последовательно переходя из твёрдого состояния в пластическое, а затем в жидкое.

Стекло занимает промежуточное положение между жидким и кристаллическим веществами. Упругие свойства делают стекло сходным с твёрдыми кристаллическими телами, а отсутствие кристаллографической симметрии (и связанная с этим изотропность) приближает к жидким. Оптическое стекло – основной оптический материал.

Основные отличительные признаки:

1. Высокая однородность;
2. Высокая прозрачность ($K_A < 0,4\%$);
3. Большой интервал значений показателей преломления света (1,44–2,35) и строгая воспроизводимость показателей преломления независимо от времени и места изготовления стекла. Интегральный коэффициент светопоглощения K_A – отношение потока белого



света, поглощенного стеклом на пути 1 см, к световому потоку в начале этого пути, выражается в процентах.

Производство оптического стекла:

1. Выбор и подготовка сырьевых материалов (подготовка сырьевых компонентов и получение шихты);
2. Варка стекла (включает и процесс производства стекловаренных горшков и мешалок);
3. Тонкий отжиг оптического стекла.

Сырьевые материалы: в качестве сырьевых материалов стекловарения используются как продуктами химической промышленности, так и природные материалы (Главные и Вспомогательные).

Главные сырьевые материалы служат для введения в стекломассу стеклообразующие вещества.

Вспомогательные сырьевые материалы служат для осветления, окрашивания, ускорения варки стекла, улучшения качества стекломассы и т.д.

Стеклообразующие вещества: кислотные, щелочные щелочноземельные окислы (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3), халькогениды (As_2S_3 , As_2Se_3), фториды (BeF_2), хлориды (ZnCl_2).

Введение одного и того же элемента в стекло может осуществляться через различные соединения: окислы, гидроокиси, соли.

Элементы	Компоненты стекла	Окислы	Гидро-окиси	Соли				
				нитраты	карбонаты	фториды	фосфаты	бораты
Li	Li_2O	-	-	-	Li_2CO_3	LiF	LiPO_3	-
Na	Na_2O	-	-	NaNO_3	Na_2CO_3	NaF	NaPO_3	-
K	K_2O	-	-	KNO_3	K_2CO_3	KF	KPO_3	$\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$
Be	BeO	BeO	-	-	-	BeF_2	-	-
Mg	MgO	MgO	-	-	MgCO_3	MgF_2	$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	-
Ca	CaO	-	-	-	CaCO_3	CaF_2	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	-
Zn	ZnO	ZnO	-	-	-	ZnF_2	$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	-
Sr	SrO	-	-	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	SrCO_3	SrF_2	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	-
Cd	CdO	CdO	-	$(\text{CdNO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CdCO_3	-	-	-
Ba	BaO	-	-	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	BaCO_3	BaF_2	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	-
Pb	PbO	Pb_3O_4	-	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	-	PbF_2	$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	-
B	B_2O_3	-	H_3BO_3	-	-	-	-	$\text{RO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$
Al	Al_2O_3	Al_2O_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-	-	AlF_3	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	-
As	As_2O_3	As_2O_3	-	-	-	-	-	-
Sb	Sb_2O_3	Sb_2O_3	-	-	-	-	-	-
...								

Стеклообразующие кислотные окислы:

1. Двуокись кремния (кремнезем) SiO_2 – главный компонент большинства оптических стекол. Для ввода используют природный кристаллический кварц (горный хрусталь) и синтетическую двуокись кремния. Содержание SiO_2 в кусковом кварце должно быть не менее 99,5%.
2. Борный ангидрид B_2O_3 способствует осветлению стекломассы, увеличивает скорость провара, снижает склонность стекла к кристаллизации.
3. Окись алюминия (глинозем) Al_2O_3 уменьшает показатель преломления и среднюю дисперсию, снижает склонность стекломассы к кристаллизации, увеличивает механическую прочность, термическую и химическую стойкость стекол.
4. Двуокись германия GeO_2 и Двуокись теллура TeO_2 увеличивают светопропускание в инфракрасной области.
5. Двуокись циркония ZrO_2 повышает химическую стойкость стекла, увеличивает показатель преломления, уменьшает коэффициент термического расширения.

Стеклообразующие щелочные окислы:

1. Окись натрия Na_2O — важнейшая составная часть большинства стекол. Вводят в шихту посредством соды Na_2CO_3 и селитры NaNO_3 . Na_2O ускоряет стеклообразование, понижает температуру варки стекла и облегчает процесс удаления пузырей из стекломассы.

2. Окись калия K_2O вводят в шихту в виде поташа K_2CO_3 или калиевой селитры KNO_3 . K_2O снижает склонность стекла к кристаллизации, значительно увеличивает среднюю дисперсию.
3. Окись лития Li_2O чаще всего вводят в виде углекислого лития Li_2CO_3 . Он понижает коэффициент термического расширения стекла, облегчает его провар.

Щелочноземельные и некоторые другие окислы:

1. Окись кальция CaO – одна из важнейших составных частей стекла. Вводится в шихту посредством углекислого кальция (мела) $CaCO_3$. CaO облегчает варку стекла и содействует осветлению стекломассы, придает стеклу химическую стойкость.
2. Окись магния MgO вводят в шихту посредством магнезита $MgCO_3$. MgO повышает химическую стойкость и механическую прочность стекла, снижает его склонность к кристаллизации, увеличивает среднюю дисперсию.
3. Окись бария BaO вводят в шихту в виде азотно-бариевой соли $Ba(NO_3)_2$ и углекислого бария $BaCO_3$. BaO увеличивает показатель преломления.
4. Окись бериллия BeO увеличивает прозрачность стекла в ультрафиолетовой области, повышает коэффициент преломления и термическую стойкость.
5. Окись свинца PbO вводят в шихту в виде свинцового глета PbO или свинцового сурика Pb_3O_4 . Свинцовые стекла имеют самый высокий показатель преломления и большую плотность.

Вспомогательные сырьевые материалы:

Осветлители способствуют осветлению стекломассы в процессе ее варки, т. е. освобождению стекломассы от газовых включений – пузырей. К таким материалам относят трехокись сурьмы Sb_2O_3 , хлористый $NaCl$, трехокись мышьяка As_2O_3 .

Красители – соединения металлов, растворимые в стекломассе (молекулярные красители), или образующие в ней взвешенные микрочастицы металлов и их соединений (коллоидные красители).

Глушители – материалы, которые придают стеклам свойство рассеивать свет и казаться полупрозрачными (опалесцирующими) или делают их полностью непрозрачными (глушеными).

К глушителям относят фтористые соединения (Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6), соединения олова и фосфора.

Окислители и восстановители – соединения, используемые для регулирования условий варки оптических стекол. Окислительное действие оказывают баритовая, натриевая и калиевая селитры ($Ba(NO_3)_2$, $NaNO_3$, KNO_3), а также оксиды мышьяка, сурьмы и церия. В качестве восстановителя применяют углерод, вводимый в шихту в виде древесного угля или кокса, калиевые соли, соединения олова, а также алюминий и магний.

Получение шихты

Шихта – смесь для варки стекла заданного состава.

Шихта представляет собой однородную смесь предварительно подготовленных и отвешенных в определенном соотношении сырьевых материалов и сортированного боя стекла, состоящего из измельченных, очищенных от загрязнений и включений, отходов стекла предыдущих варок.

Этапы приготовления шихты:

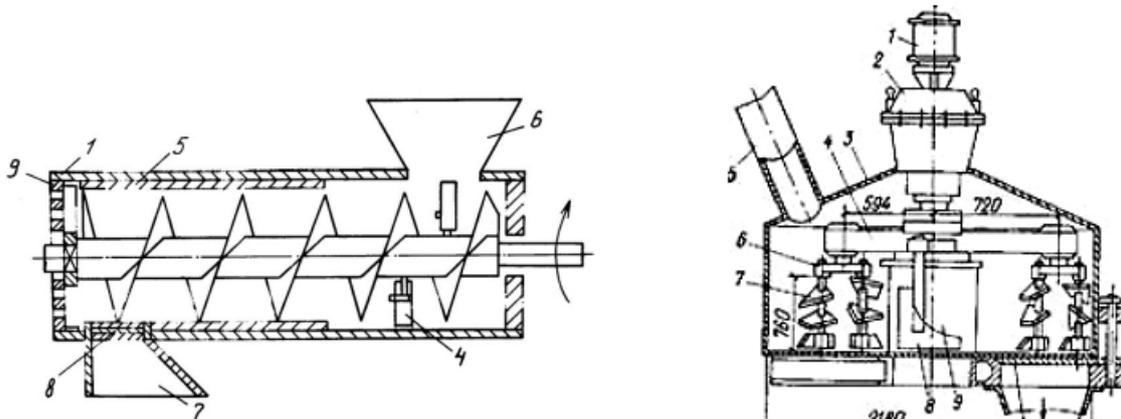
1. Подготовка сырьевых материалов (приведение их в соответствие с требованиями по зерновому составу и чистоте).
2. Подготовка боя (сортировка, измельчение и очистка).
3. Смешивание компонентов шихты.

Требования, предъявляемые к шихте:

1. Зерновой состав: размеры зерен для каждого вида сырья различны. Чем больше плотность вещества, тем больше его измельчают.
2. Чистота компонентов. В шихте не должно быть инородных включений.
3. Влажность. Должна быть от 3 до 8%.

4. Качество перемешивания. Однородность и продолжительность перемешивания зависят от конструкции смесителей. Чем сложнее движение частиц материала внутри смесителя, тем быстрее и более однородной получится шихта.
5. Способ транспортирования и хранения. Способ транспортирования должен предотвращать расслаивание шихты. При транспортировании необходимо избегать вибраций и уменьшать длину пути перемещения шихты. При хранении и транспортировке должна исключаться возможность попадания частиц извне в шихту.

Смесители стекольной шихты:



1 – электродвигатель; 2 – главный привод; 3 – чаша; 4 – траверса; 5 – загрузочная воронка; 6 – кронштейны мешалок; 7 – лопасти мешалок; 8 – подребная лопасть; 9 – стакан чаши; 10 – затвор; 11 – разгрузочная воронка.

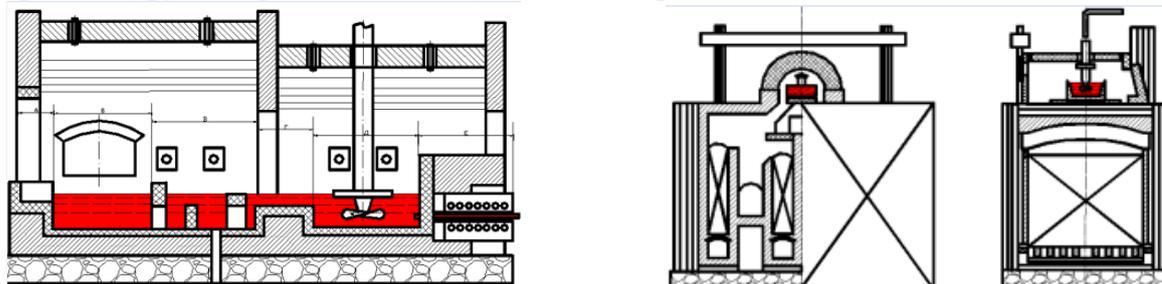
Методы варки оптического стекла:

1. Варка в горшковых печах периодического действия. В методе периодической варки используются пламенные или электрические горшковые печи.

При варке в пламенных печах используют керамические горшки различной емкости.

Электрические, высокочастотные печи применяются для варки стекол, сильно растворяющих керамический огнеупор, (ТК, СТК, БФ и ТБФ). Для варки используют платиновые сосуды.

2. Варка непрерывным методом (слева). Используются ванныые печи и им подобные установки для непрерывной варки с периодической и непрерывной выработкой стекла в виде полуфабриката (прутки, дроты, пластины) и готовых прессовок (для массовых заготовок).



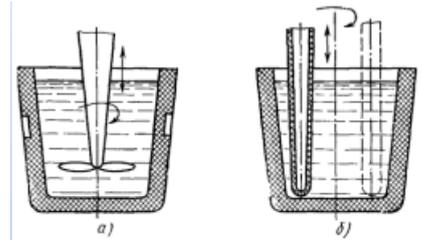
3. Варка стекла в пламенных горшковых печах (справа): Технологический процесс варки оптического стекла осуществляется в одно- и двухгоршковых печах при температуре от 750-800°C до 1500–1600°C.

Стадии процесса варки:

1. Подготовка стекловаренного горшка и мешалки;
2. Засыпка и развар шихты;
3. Осветление расплава;
4. Охлаждение стекломассы;
5. Разделка.

Стекловаренные горшки и мешалки:

В зависимости от состава стекла и метода варки применяются керамические, кварцевые или платиновые горшки. В процессе варки расплав оптического стекла перемешивают керамической мешалкой пропеллерного а) или пальчикового б) типов.



Горшки и мешалки изготавливают из огнеупорных глин с высоким содержанием глинозема Al_2O_3 (≈ 40 масс. %). Емкость горшков 100–1000 л. Горшки имеют снаружи форму цилиндра, внутри – усеченного конуса. Диаметр превышает высоту на 25-30%. Перед использованием горшки и мешалки обжигают до $t=900-1000^\circ C$ (1,5-3 суток).

Процесс варки оптического стекла:

1. Выводка горшка – образование плотного поверхностного слоя на стенках горшка (10–20 ч).
2. Обмазка – покрытие горшка изнутри слоем возвратного боя (уменьшает разъедание стенок горшка).
3. Возвратный бой – отходы стекла той же марки.



Засыпка шихты (3–6 ч) ведётся послойно:

смесь сырьевых материалов – бой. После засыпки каждого слоя (3–5 раз) осуществляют провар.

Осветление расплава – удаление пузырьков газа из расплава и выравнивание химического состава стекломассы за счёт перемешивания мешалкой (1-2 ч). Добившись требуемой пробы на пузыри, начинают снижать температуру печи.

Охлаждение стекломассы:

1. Плавное охлаждение с перемешиванием (скорость мешалки такая же как в конце процесса осветления). Допустимая скорость охлаждения определяется составом стекла. Ведется контроль вязкости (F) стекломассы. При $F = 10$ Па·с этап заканчивается. Перед началом второго этапа поверхность расплава хальмуют – снимают поверхностный слой вокруг стержня мешалки и у стенок горшка.

2. Число оборотов мешалки увеличивают. В течение второго этапа протекает процесс гомогенизации – процесс, при котором, физические свойства вещества (состав, плотность, давление...) становятся однородными и изотропными в пространстве.

3. Число оборотов мешалки уменьшают. При вязкости 500–1000 Па·с ($t = 900-1100^\circ C$) открывают печь, извлекают мешалку, хальмуют и вывозят горшок. С этого момента начинают разделку стекломассы с доведением ее до комнатной температуры.

Разделка стекломассы:

1. Разделка студкой (охлаждением) в горшке (Горшок накрывают крышкой, засыпают песком. Медленное охлаждение (≈ 3 недели). Развал горшка – горшок разбивается, стекло разваливается на крупные бесформенные куски (сырец).)

2. Разделка отливом (Разлив стекломассы в формы площадью 2-4 м² и толщиной 15–30 см. Медленное охлаждение в печи (7–20 суток).)

После отмечают дефекты и вырезают куски годные для дальнейшей обработки.

Тонкий отжиг оптического стекла:

Отжиг стекла – термическая обработка стекла призванная уменьшить его внутренние напряжения.

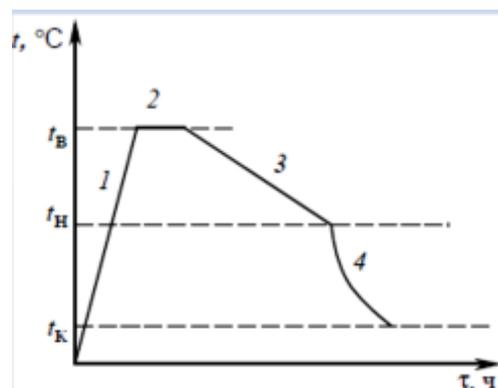
Тонкий отжиг – завершающая стадия производства оптического стекла, суть которой придать стеклу требуемую оптическую однородность.

1 – Быстрый нагрев до температуры t_B тонкого отжига (до вязкости $F \approx 10 \text{ Па}\cdot\text{с}$);

2 – Выдержка. Снятие механических напряжений и оптических неоднородностей;

3 – Медленное охлаждение до t_H «ответственное охлаждение»;

4 – Быстрое охлаждение стекла до температуры помещения t_K (1,5-2 раза медленнее, чем нагрев 1)



Стекло оптическое, бесцветное: классификация оптических стёкол по химическому составу – КРОНЫ по ВаО ($\text{PbO} < 3\%$) и ФЛИНТЫ ($\text{PbO} < 3\%$)

Классификация оптических стёкол по показателю преломления и числу Аббе:

В основу классификации положены значения показателя преломления n_e (e – линия в спектре Hg (ртути) с длиной волны λ , равной 0,5460 мкм) и коэффициента дисперсии v_e (числа Аббе).

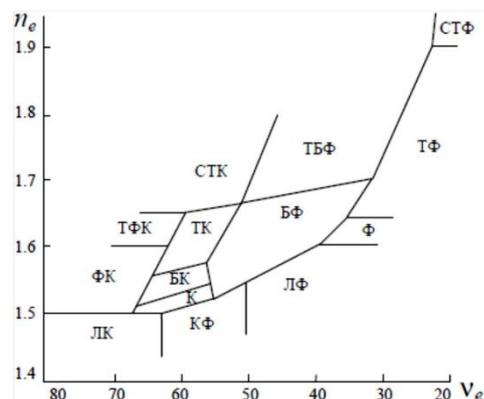
$$v_e = \frac{n_{e'} - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$$

где F' – линия в спектре кадмия с $\lambda = 0,4800$ мкм, C' – линия в спектре кадмия с $\lambda = 0,6438$ мкм

Химический состав оптических стёкол:

Синтетический состав стекла – состав оптического стекла, выраженный в массовых процентах окислов, вводимых в шихту через те или иные химические соединения.

Фактический состав стекла – устанавливается исключительно химическим анализом и отличается от синтетического состава.



Причины отличия фактического состава стекла от синтетического:

1. Потери летучих компонентов;
2. Растворение варочного сосуда;
3. Наличие в сырьевых материалах примесей, не учитываемых при расчете и составлении шихты.

Химический состав кронов:

1. Силикатные (ЛК, К, БК, ТК),
2. Селикатоборатные (СТК),
3. Фосфатные (ТФК, ФК),
4. Фторфосфатные (ОК).

Химический состав флинтов:

1. Силикатные и силикатоборатные флинты (ЛФ, Ф, ТФ, СТФ, КФ, БФ, ТБФ);
2. Несиликатные флинты (ОФ)

Итог: Химический состав оптических стекол определяет всю совокупность их оптико-физических, технологических и физико-химических свойств. Только термическая обработка стекла в той или иной мере отражается на показателе преломления, плотности, прочности и некоторых других свойствах. Но при постоянном термическом прошлом свойства стекла зависят только от его химического состава.

Если при одинаковых значениях n_e и v_e двух стекол их химический состав различен, то им присваиваются различные марки.

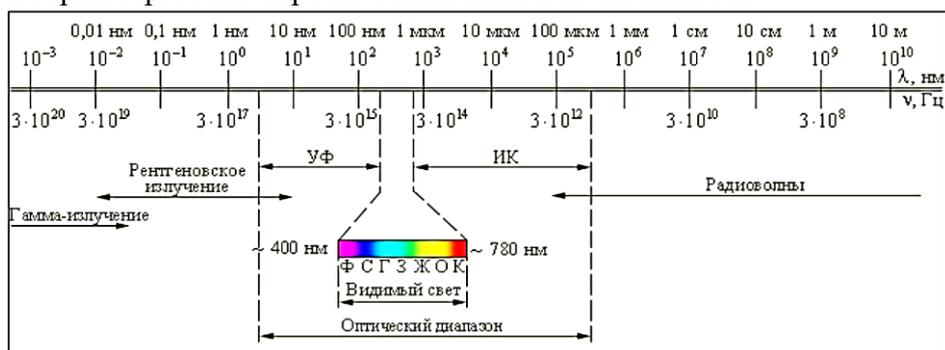
Оптическое цветное стекло

Оптическим диапазоном спектра: от ≈ 1 мм до ≈ 1 нм

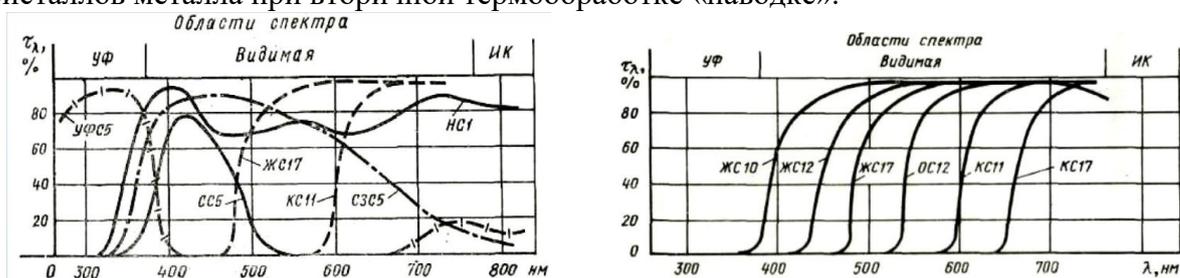
Видимая область спектра: \approx от 400 (фиол) нм до 780 (красн) нм

Цветное оптическое стекло – бесцветное оптическое стекло, в синтетический состав шихты которого введены красящие вещества (красители).

Молекулярные красители – оксиды металлов (Co, Si, Mn, Fe, Mo, Te, Cr, Va, W, Ti, Ni и др.). При варке стекла они полностью растворяются в его основе. Избирательное поглощение света в стекле вызывается резонансными колебаниями электронов красителей. Характер спектральной кривой пропускания у стёкол, окрашенных молекулярными красителями, при изменении концентрации красителя практически не меняется, изменяется лишь пропускание. При вторичной термообработке окраска таких стёкол не изменяется.



Коллоидные красители – кристаллы металлов (Se, Cd, Au, Ag и др), окраска которыми основана на избирательном рассеянии света частицами красителей. Стёкла содержащие коллоидные красители в атомарном состоянии, бесцветны. Окраска появляется в результате роста кристаллов металла при вторичной термообработке «наводке».



Классификация цветных оптических стёкол:

Обозначение типа и цвета стекла	Марка стекла	Обозначение типа и цвета стекла	Марка стекла
УФС - ультрафиолетовое стекло	УФС1*, УФС2, (УФС5), УФС6*, УФС8	ОС - оранжевое стекло	ОС5, (ОС6), ОС11, ОС12, ОС13*, ОС14, ОС17*, ОС19, ОС20, ОС21, ОС22, ОС23-1, ОС24
ФС - фиолетовое стекло	(ФС1), ФС6*	КС - красное стекло	КС10, КС11*, КС13, КС14, КС15*, КС21, КС23, КС24, КС25, КС27, КС28, КС29
СС - синее стекло	СС1, СС2*, СС4*, СС5, СС8, (СС9), СС15, СС16, СС17, СС18	ИКС - инфракрасное стекло	(ИКС1), (ИКС3), ИКС5, ИКС6*, ИКС7, ИКС970-1
СЗС - сине-зеленое стекло	(СЗС5), СЗС7*, СЗС8, СЗС9, (СЗС15), СЗС16, СЗС17, СЗС20, СЗС21, СЗС22*, СЗС23, СЗС26	ПС - пурпурное стекло	ПС5, ПС7, ПС8, (ПС11), ПС13, ПС14
ЗС - зеленое стекло	(ЗС1), ЗС3, ЗС7, ЗС8, ЗС10, ЗС11*	НС - нейтральное стекло	НС1*, НС2*, НС3, НС6, НС7, НС8*, НС9, НС10, НС11, НС12, (НС13), НС14
ЖЗС - желто-зеленое стекло	ЖЗС1, (ЖЗС5), ЖЗС6*, ЖЗС9, ЖЗС12*, ЖЗС17*, ЖЗС18, ЖЗС19	ТС - темное стекло	ТС3, (ТС6), ТС9, ТС10*
ЖС - желтое стекло	ЖС3, ЖС4, ЖС10, ЖС11, ЖС12*, ЖС16, ЖС17, ЖС18, ЖС19, ЖС20, ЖС21	БС - бесцветное стекло	БС3, БС4, БС7, (БС8), БС12

Цветное стекло является основой для изготовления светофильтров.

Светофильтр – плоскопараллельный слой оптически прозрачной среды, обладающей избирательным пропусканием света. Примеры:

1. Стекла типа ЖС и ОС применяются для повышения контрастности изображения в условиях пониженной видимости. Применяют в системах наблюдения.

2. Нейтральные стекла НС используют в фотометрии и спектрометрии для общего ослабления света.

3. Красные стекла КС – в оптической пирометрии и фотографии.

Основные нормируемые показатели цветных стёкол:

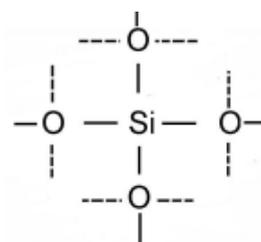
Показатель поглощения – $a(\lambda)$, определяемый для слоя стекла толщиной 1 мм для длин волн излучения, заданных для каждой марки стекла (стекла, окрашенные молекулярными красителями); **показатель поглощения** – $a(\lambda_0)$, для слоя стекла, равного толщине светофильтра (стекла, окрашенные сульфоселенидами и сульфидами металлов); **двулучепреломление**; **пузырность**; **бессвильность**. Также: спектральные кривые коэффициента внутреннего пропускания стекол в слоях различной толщины; показатели преломления n_e ; группы химической устойчивости; среднее число пузырей и их минимальный размер, с которого начинают подсчет числа пузырей в стекле каждой марки; оптический коэффициент напряжения; плотность и т. д.

Кварцевое оптическое стекло

Кремнезём - двуокись кремния (SiO_2)

Кварц - природный кремнезём (диоксид кремния SiO_2).

Кварцевое стекло - однокомпонентное силикатное стекло, получаемое плавлением природных разновидностей кремнезёма – горного хрусталя, жильного кварца и кварцевого песка, а также синтетической двуокиси кремния. Основу микроструктуры кварцевого стекла составляют кремний-кислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Эти тетраэдры, соединяясь друг с другом через ионы кислорода, образуют сплошные трехмерные сетки. Дальний порядок (т. е. строгая периодичность) в расположении тетраэдров отсутствует, что является признаком аморфного тела.



Проблемы, связанные с получением оптического кварцевого стекла в промышленных масштабах:

1. Вязкость расплавленного кварца, даже при очень высоких температурах (2000 °С и более), слишком велика, для того чтобы пузырьки воздуха, заключенные в нём, могли подняться на поверхность.

2. При температурах, соответствующих варки кварцевого стекла, расплавленный кремнезём взаимодействует с большинством материалов, которые находятся в твёрдом агрегатном состоянии при этих температурах (могут быть использованы для тиглей).

Способы производства кварцевых стёкол:

1. Электротермический (получают кварцевое стекло в вакуумных тигельных и стержневых электропечах, а также в тигельных печах в среде быстро диффундирующих газов – He, H_2);

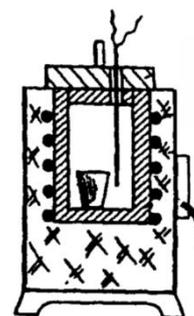
2. Газопламенный;

3. Плазменный;

4. Парофазный.

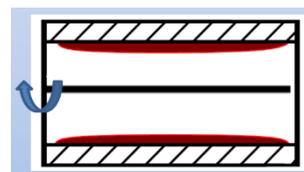
Вакуумные тигельные печи (индукционные и печи сопротивления):

при плавке крупку кремнезема засыпают в графитовый или молибденовый тигель, тигель помещают внутрь печи сопротивления или индукционной. Плавка происходит при температуре 1750 градусов в вакууме. Для получения стекла оптического качества в конце плавки в печь подаётся газ, не взаимодействующий с тигелем и кварцем, с целью выбить пузырьки.

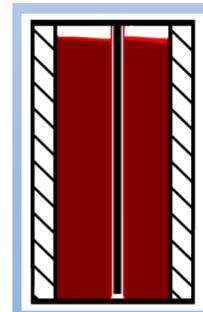


Плавка в стержневых вакуумных электропечах (в роторных горизонтальных стержневых печах и вертикальных стержневых печах):

- При варке в РГСП крупку засыпают во вращающийся металлический цилиндр и центробежными силами плотно прижимают её к стенкам. В центре в полость помещают графитовый стержень – нагреватель. Плавка происходит в гарнисажном слое. Заготовки получаются в виде трубок.



- При варке в ВСП графитовый стержень – нагреватель размещают вдоль оси печи и надевают на него трубку из кварцевого стекла. Пространство между трубкой и стенками печи засыпают кварцевой крупкой. Плавка происходит в гарнисажном слое. Модификация – замена вакуума на среду быстро дефундирующих газов в расплаве SiO₂ (Н или He).



Газопламенный или плазменный способы получения кварцевого стекла:

крупка подаётся на поверхность расплавленного кремнезёма, разогретую кислородно-водородным пламенем, температура факела 2100-2200 градусов. Пролетая через пламя, крупка плавится за доли секунды. Пролетая через факел газовые включения не успевают скрыться и кремнезём не успевает испариться. Попадая на более холодную поверхность заготовки, частицы SiO₂ растекаются по ней, но не перемешиваются с другими слоями (слишком большая вязкость). Наплавление происходит послойно, поэтому присутствует слоистая неоднородность и пузырьность. Рисунок: 1 – муфель; 2 – горелка; 3 – узел крепления и вращения заправки; 4 – привод; 5 – транспортер; 6 – люнеты; 7 – подвижные опоры люнет; 8 – устройство подачи кварцевого сырья; 9 – заправка; 10 – заготовка.

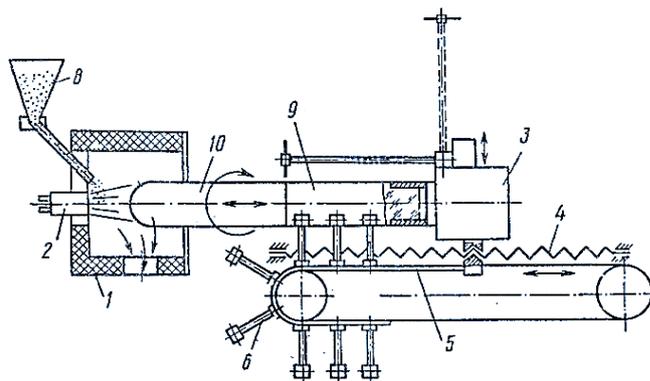


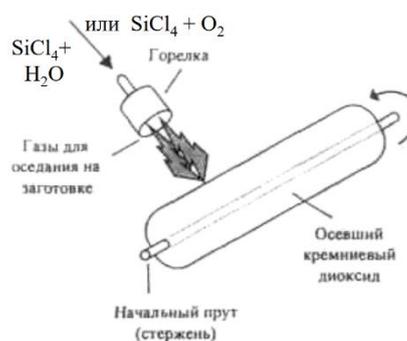
Рисунок: 1 – муфель; 2 – горелка; 3 – узел крепления и вращения заправки; 4 – привод; 5 – транспортер; 6 – люнеты; 7 – подвижные опоры люнет; 8 – устройство подачи кварцевого сырья; 9 – заправка; 10 – заготовка.

Плазменный способ – вместо факела кислородно-водородного пламени используют факел высокочастотной плазмы, при этом газоноситель плазмы – аргон, азот или их смесь.

Парофазный способ получения кварцевого стекла:

при парофазном синтезе SiO₂ с использованием реакционной парогазовой смеси применяют, в основном, два метода:

1. парофазный гидролиз SiCl₄ в пламени горелки
2. окисление SiCl₄ в кислородной ВЧ-плазме.



Свойства кварцевых стёкол:

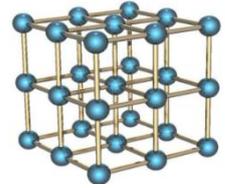
1. Высокая механическая прочность (по сравнению с оптическим стеклом);
2. Высокая пропускающая способность в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра;
3. Высокая термостойкость;
4. Негигроскопичность;
5. Устойчивость к действию кислот (кроме плавиковой HF) и воды.

Тип стекла	Способ получения	Содержание примесей, масс. %	Марки стёкол
I	Электротермическое плавление крупки кремнезема в вакууме	Металлы: до 1·10 ⁻² , ОН: до 5·10 ⁻⁴	КИ (Россия); 2020, 2030 (Япония); IRVitreosil (Англия); Infrasil (Германия); Pursil-259, 453 (Франция); GE-105, 106, 114, 125, 201, 204 (США)
II	Плавка крупки кремнезема в водородно-кислородном пламени	Металлы: до 1·10 ⁻² , ОН: (1.5 – 6.0) · 10 ⁻²	КУ, КВ (Россия); 1020, 1030, 1060, 1320, 1330 (Япония); OG-Vitreosil, OHVitreosil, Vitreosil-0.55, 0.66, 0.67 (Англия); Herasil, Heralux, Optosil, Homosil, Ultrasil (Германия); Pursil optique (Франция); GE-102, 104 (США)
II	Высокотемпературный гидролиз SiCl ₄ в водородно-кислородном пламени или в пламени природного газа	Металлы: до 1·10 ⁻⁴ , ОН: до 0.2, хлор: (1 – 3) · 10 ⁻²	КУ, КСГ (Россия); 4040 (Япония); Spectrosil (Англия); Suprasil (Германия); Tetrasil (Франция); Corning 7940, GE-151, Dynasil (США)
IV	1. Окисление SiCl ₄ в высокочастотной плазме. 2. Высокотемпературный гидролиз SiCl ₄ с последующим обезвоживанием	Металлы: до 1·10 ⁻⁴ , ОН: до 0.4·10 ⁻⁴ , хлор: до 6·10 ⁻²	КУВИ (Россия); Spectrosil WF (Англия); Suprasil W (Германия); Corning 7943 (США)

Оптические кристаллы

Кристаллы – это твердые тела, обладающие трехмерной периодической структурой и, при равновесных условиях образования, имеющие естественную форму правильных симметричных многогранников.

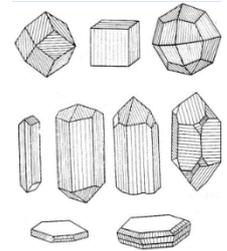
Структура, для которой характерно регулярное расположение частиц с периодической повторяемостью в трех измерениях, называется кристаллической решёткой.



Средние равновесные положения, около которых частицы совершают колебания, называются узлами кристаллической решетки.

Монокристаллы – это твердые тела, частицы которых образуют единую кристаллическую решетку.

Твердые тела называются поликристаллами, если они имеют мелкокристаллическую структуру (состоят из множества беспорядочно ориентированных мелких кристаллических зерен).



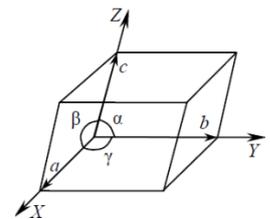
Классификация кристаллов по физическому признаку:

1. Ионные кристаллы;
2. Атомные кристаллы;
3. Металлические кристаллы;
4. Молекулярные кристаллы.

Элементарная ячейка – это минимальный объём кристалла, параллельные переносы (трансляции) которого в трёх измерениях позволяют построить всю кристаллическую решётку.

Базис элементарной ячейки кристалла – все расположенные в элементарной ячейке атомы.

Особое (единичное) направление – неповторяющееся в элементарной ячейке направление.



Элементы симметрии:

1. Плоскость симметрии
2. Оси симметрии. В кристаллах возможны: 1-го порядка (повторение через 360°), 2-го порядка (180°), 3-го порядка (120°), 4-го порядка (90°) и 6-го порядка (60°). Оси симметрии порядка выше 2-го порядка называются высшими
3. Центр симметрии.

Классификация кристаллов по структуре:

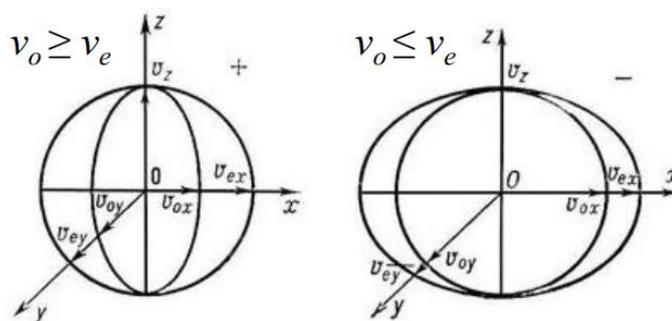
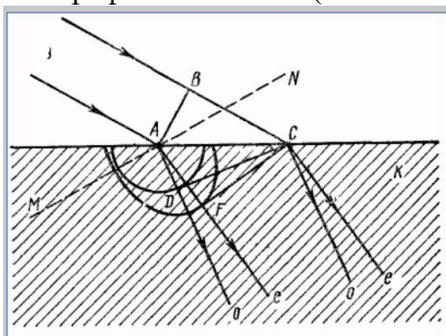
Категория	Характеристики					
	Количество единичных направлений	Сингония	Система осей координат	Форма элементарной ячейки	Параметры вещества	Оптическая классификация
Низшая	Несколько	Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	Косоугольный параллелепипед	a, b, c α, β, γ	Группа III. Невозможно выбрать два кристаллографически эквивалентных направления, а направления симметрии могут зависеть от длины волны. Двухосные
		Моноклинные	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$	Прямая призма. Основание - параллелограмм	a, b, c β	
		Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Прямоугольный параллелепипед	a, b, c	
Средняя	Одно	Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Призма с квадратным основанием	c, a	Группа II. Два или более кристаллографически эквивалентных направления, лежащих в одной плоскости. Одноосные
		Тригональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Призма (в основании ромб с углом 120°)		
		Гексагональная				
Высшая	Нет	Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Куб	a	Группа I. Три кристаллографически эквивалентных взаимно ортогональных направления. Изотропные

Оптико-физические явления в кристаллах:

Область прозрачности оптических кристаллов от $\approx 0,12$ мкм (ВУФ) до ≈ 50 мкм (дальняя ИК). Для оптических кристаллов характерны явления, обусловленные их оптической анизотропией:

1. Двойное лучепреломление;
2. Поляризация света;
3. Вращение плоскости поляризации.

Двулучепреломление — это раздвоение светового луча при прохождении через анизотропную среду, обусловленное зависимостью показателя преломления (а следовательно, и скорости волны) от её поляризации и ориентации волнового вектора относительно кристаллографических осей (т. е. от направления распространения).



Оптическая ось кристалла это прямая, проходящая через любую точку кристалла в направлении, в котором отсутствует двойное лучепреломление.

Дихроизм – свойство некоторых кристаллов, проявляющееся в том, что они меняют окраску (коэффициент пропускания) в зависимости от направления падающего на них света. Суть явления заключается в том, что кристалл пропускает световые колебания в одной плоскости, но поглощает световые колебания, если они направлены под прямым углом к этой плоскости. Линейный дихроизм - различное поглощение света обыкновенного и необыкновенного лучей.

Наведенная (искусственная) оптическая анизотропия:

Пьезооптический эффект (фотоупругость). Возникает при механических деформациях кристалла. Проявляется в виде двойного лучепреломления и дихроизма. При одноосном растяжении или сжатии изотропный кристалл приобретает свойства оптически одноосного с оптической осью, параллельной оси растяжения или сжатия. Для малых одноосных растяжений и сжатий выполняется соотношение Брюстера: $\Delta n = n_e - n_o = kP$, где k – постоянная Брюстера, P – напряжение.

Эффект Керра. Возникает при приложении однородного электрического поля, направление которого перпендикулярно распространению света в кристалле. Изотропный кристалл при этом приобретает свойства одноосного, оптическая ось которого направлена вдоль поля. $\Delta n = n_e - n_o = VE^2\lambda$, где V – постоянная Керра, E – напряженность электрического поля.

Эффект Погкельса. Возникает при приложении электрического поля, направление которого параллельно распространению света в кристалле. Происходит изменение показателя преломления света в кристалле пропорционально напряженности приложенного поля $\Delta n = n_e - n_o = PE\lambda$, где P – постоянная Погкельса.

Эффект Коттона-Мутона. Возникает при приложении сильного магнитного поля, направление которого перпендикулярно распространению света в кристалле. Проявляется в виде двойного лучепреломления: $\Delta n = n_e - n_o = CH^2\lambda$, где C – постоянная Коттона-Мутона.

Нелинейные кристаллы:

1. Линейная оптика: $P = \chi E$ где P – поляризация единицы объема среды, χ – линейная диэлектрическая восприимчивость среды, зависящая только от свойств среды, E – электрическая напряженность светового поля.

2. Нелинейная оптика: $P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$

Нелинейные кристаллы – кристаллы, обладающие высокой нелинейной поляризацией.

Физические основы процесса кристаллизации:

Температура кристаллизации – температура, при которой происходит переход вещества в кристаллическое состояние.

Кристаллизация – процесс образования кристаллов.

Этапы процесс кристаллизации:

1. Возникновение субмикроскопического зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту.
2. Дальнейший рост этого зародыша.

Первый этап можно пропустить, если заранее в объём, в котором происходит кристаллизация, внести отколотую частицу выращенного кристалла.

На кривой MN фазы I и II находятся в равновесии (если бы были пар и кристалл, то часть вещества могла испаряться, а часть кристаллизоваться), т. е. если есть кристалл, то начинается его рост, если нет, то кристаллизация не происходит. От 2 к 3 готовый кристалл начал бы расти, а нет, то паровая фаза становится более устойчивой, пока не доходит до критической точки В, в которой степень пересыщения достаточна для образования зародыша, т. е. перенасыщается вещество. Затем происходит рост и пока всё в-во не кристаллизовалось, нельзя снижать температуру. Разница давлений ΔP – перенасыщение, характеризующее разность энергетических состояний между метастабильной фазой парообразной и кристаллической, которой достаточно для образования зародыша.

Различают 2 типа кристаллизации:

1. Гомогенная – присутствует одна фаза, т. е. есть только пар, а затравки нет, т. е. происходит спонтанное образование зародышей, а потом их рост.
2. Гетерогенная – есть две фазы, одна, из которой образуется пар, другая затравочная кристалла. Гетерогенная кристаллизация более перспективная с точки зрения производства монокристаллов.

Методы выращивания кристаллов:

1. Выращивание из паров (газовой фазы)
2. Выращивание из растворов
3. Выращивание из расплавов
4. Выращивание из твердой фазы

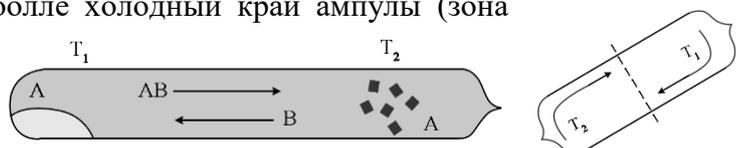
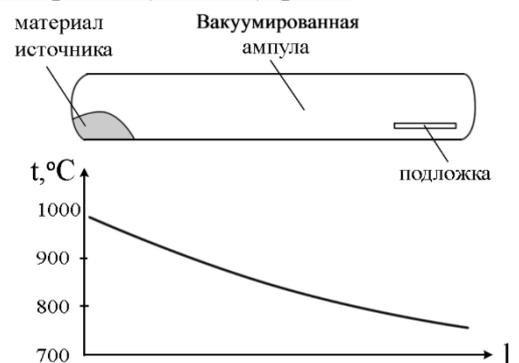
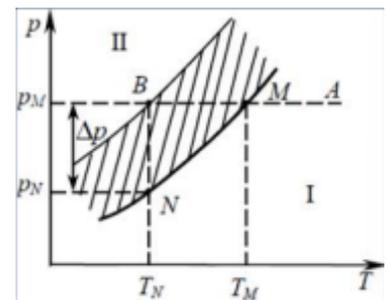
Кристаллизация из паровой (газовой) фазы: используется для выращивания покрытий, больших монокристаллов. Покрытие можно нанести на подложку.

Кристаллизация без участия химической реакции из паровой (газовой) фазы:

Вводится запаянная ампула, в которую до запайки вводится подложка, помещается материал, который необходимо кристаллизовать на эту подложку, затем ампулу запаивают и помещают в печь так, чтобы температура была неравномерно распределена по данной ампуле. В месте, где источник материала – температура больше, где подложка – меньше. В результате материал нагревается и испаряется. Вещество переносится в результате возгонки или катодного напыления на подложку, где в результате остужения образуются кристаллы.

Кристаллизация с участием химической реакции из паровой (газовой) фазы:

В ампуле температура T_1 меньше температуры T_2 . Вещество В служит транзитным веществом – переносит вещество А. В более теплом крае ампулы (зона испарения) вещество А переходит в газообразное состояние, смешиваясь с веществом В. В результате конвекции или диффузии вещество А перемещается в более холодный край ампулы (зона кристаллизации), где кристаллизуется.



Кристаллизация из растворов: способы выращивания кристаллов из растворов можно разделить на три группы:

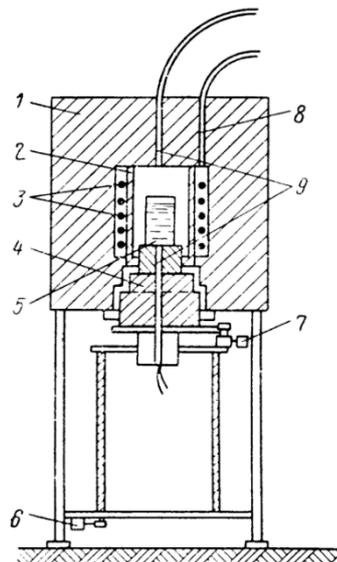
1. Кристаллизация в результате понижения температуры раствора.
2. Кристаллизация за счет испарения растворителя.
3. Кристаллизация при наличии в системе температурного градиента.

Два метода: статический (кристалл статичен в объёме) и динамический (либо кристалл вращают, либо раствор мешают).

Выращивание из растворов используют для веществ, разлагающихся при температуре меньше температуры плавления. Нет дефектов, характерных для кристаллов из расплавов.

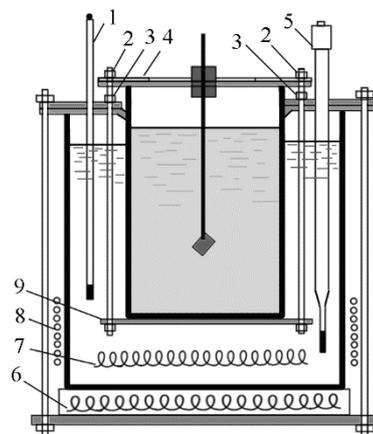
Выращивание кристаллов из раствора в расплаве охлаждением (гомогенная реакция):

1 – кристаллизационная печь, 2 – цилиндрический карборундовый (SiC) экран, 3 – нагревательные силитовые стержни, 4 – под (дно) печи, 5 – тигель, 6 – устройство для вертикального перемещения, 7 – устройство для реверсивного вращения, 8 – термопара-датчик, 9 – контрольные термопары. Кристаллизация осуществляется при медленном охлаждении ниже точки насыщения. Растворители это расплавленные соли или оксиды. В жидком состоянии они неограниченно смешиваются с выращиваемым веществом, но не образуют раствора, когда твердые. В результате растворяем расплавом вещество при высокой температуре, понижаем температуру до той, при которой расплав твердеет, и раствор становится пересыщенным, происходит кристаллизация.

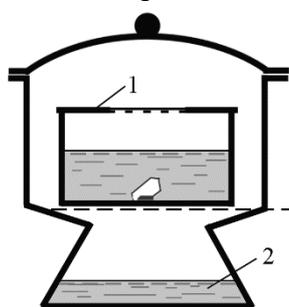


Выращивание кристаллов из раствора в расплаве охлаждением (гетерогенная реакция):

1 – термометр термостата, 3 – шпилька с резьбой, 3 – гайка, 4 – герметичная крышка, 5 – контактный термометр, 6 – наружный нагреватель, 7 – внутренний нагреватель, 8 – дополнительный наружный нагреватель, 9 – подставка. Исходные оксиды растворяют в водных растворах кислот и щелочей, потом плавно снижают температуру, и при медленном охлаждении ниже точки насыщения происходит кристаллизация. Таким образом растят крупные кристаллы, однако метод неудобен тем, что скорость роста регулировать крайне сложно. Метод является высокопроизводительным

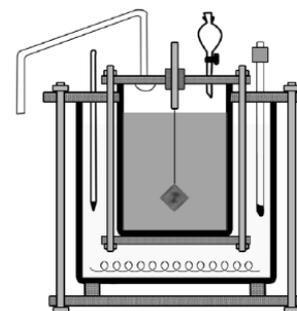


Выращивание кристаллов из раствора за счет испарения растворителя:



1 – крышка, регулирующая скорость испарения, 2 – поглотители водяных паров (пр. H_2SO_4).

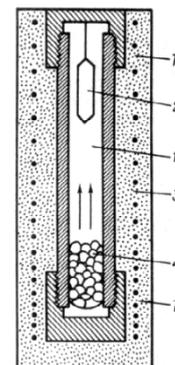
Статический метод слева, динамический справа. В случае статического раствор (растворитель + исходное вещество) заливают в кристаллизатор, растворитель испаряется, конденсирует на поверхности сосуда и стекает в поглотитель паров. В результате этого уменьшается количество паров растворителя – происходит кристаллизация.



В динамическом режиме то же самое, только растворитель удаляется через сифонную трубку, и в кристаллизатор можно долить растворитель, если его слишком много испарилось. Кристаллы получаются крупные, структура получается более совершенная, т.к. это может происходить при более стабильном температурном режиме.

Выращивание кристаллов из раствора при наличии в системе температурного градиента, гидротермальный синтез:

1 – раствор, 2 – кристалл, 3 – печь, 4 – вещество для кристаллизации ($T_1 < T_2$). При геотермальном синтезе непрерывный перенос растворенного вещества производится перенос конвекционными потоками из-за разности температур в автоклаве. Осуществляется в автоклавах с защитными антикоррозионными вкладышами. Применяется, когда исходное вещество не растворимо при нормальных условиях. В результате на дне автоклава при более высокой температуре вещество растворяется, пересыщенный раствор поднимается по автоклаву, охлаждается, увеличивается пересыщение, и наверху растут кристаллы (в более холодной области). Скорость метода очень маленькая.



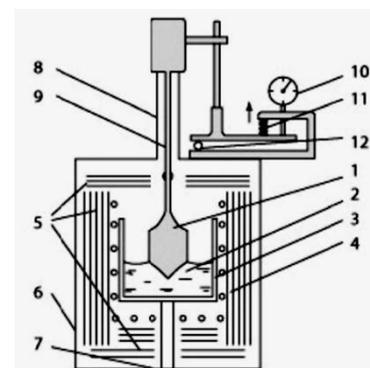
Кристаллизация из расплавов: в зависимости от способа отвода тепла из расплава их можно подразделить на четыре вида в зависимости от способа отвода тепла из расплава:

1. Изменение температуры при неподвижном тигле;
2. Перемещение кристалла в поле градиента температуры;
3. Перемещение тигля или печи в поле градиента температуры;
4. Бестигельный метод.

Много дефектов, большие кристаллы, быстрый рост.

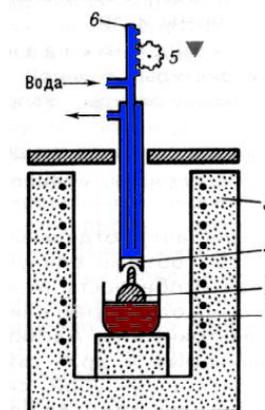
Выращивание кристалла путем изменения температуры при неподвижном тигле (метод Киропулоса):

1 – растущий кристалл; 2 – расплав; 3 – тигель; 4 – нагреватель; 5 – экраны; 6 – корпус установки; 7 – суппорт (подставка); 8 – сильфон; 9 – стержень; 10 – индикатор веса кристалла; 11 – пружина; 12 – шарнир. Монокристаллическая затравка закрепляется на охлаждаемом кристаллодержателе. Затем затравка приводится в контакт с расплавом в тигле. На ней растёт кристалл. Когда кристалл приближается к стенкам тигля, его немного поднимают, но поддерживают контакт с расплавом на всё протяжении кристаллизации. Диаметр кристалла ограничен размером тигля.



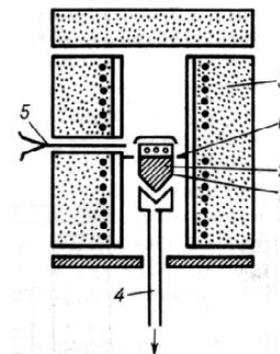
Выращивание кристалла при перемещении их в поле температурного градиента (метод Чохральского «чайный пакетик»):

1 – тигель с расплавом, 2 – кристалл, 3 – печь, 4 – холодильник, 5, 6 – механизм вытягивания. Затравка на кристаллодержателе опускается в расплав, смачивается и подымается над его поверхностью с прилипшим расплавом. Кристалл растёт над расплавом. После кристаллизации расплава на затравке процесс повторяют, пока не кончится расплав в тигле. В данном случае размер не ограничен размером тигля. Кристаллы YAG производятся таким способом.



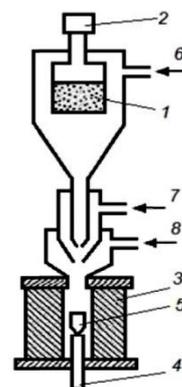
Выращивание кристалла при перемещении тигля в поле температурного градиента (метод Бриджмена-Стокбаргера):

1 – тигель с расплавом, 2 – кристалл, 3 – печь, 4 – холодильник, 5 – термопара, 6 – тепловой экран. Запаянный с расплавом тигель с коническим дном медленно опускают из горячей зоны печи в более холодную. Кристаллизация начинается с нижнего конца при переходе между зонами печи. Образуются высокие напряжения из-за ограниченного объёма. Вес кристалла до 50 кг и в диаметре до 300 мм растят флюориды.



Выращивание кристалла бестигельным методом (метод Вернейля):

1 – шихта, 2 – дозатор, 3 – кристаллизационная камера, 4 – кристаллодержатель, 5 – кристалл, 6, 8 – подача кислорода, 7 – подача водорода. Просыпают маленькие порции шихты в трубчатую печь. Кристаллики при пролёте через кислородно-водородное пламя плавятся и питают каплю на поверхности затравки. Затравка постепенно вытягивается вниз, капля прибывает на одном и том же уровне. Преимущество: Отсутствие точного контроля температуры и возможность визуального наблюдения. Недостатки: Огромный перепад температур и вследствие чего возникают высокие напряжения из-за этого. Растят рубин синтетический, гранаты и т.д.



Оптические ситаллы, оптическая керамика, оптические термопластмассовые материалы, металлооптика

Оптическая керамика (в США иртран) – керамические материалы прозрачные в оптическом диапазоне спектра.

Керамика, представляет собой поликристаллический многофазный материал, в котором одновременно существуют: аморфное стекло, монокристаллы и газообразная фаза – поры (*в оптической керамике, как правило, наличие пор недопустимо*).

Марка опт. керамики	Кристал. основа	$\Delta\lambda$, мкм	n_λ	$T_{\text{лав}}$, °C	$\alpha_r \cdot 10^{-7}$, °C ⁻¹ при $t = 20 \div 200^\circ\text{C}$	Растворимость в воде, кислотах, щелочах, орган. жидкостях
КО1	MgF ₂	1–7	1,38 $\lambda=1\text{мкм}$	1270	117	не растворяется
КО2	ZnS	1–14	2,2 $\lambda=10,6\text{мкм}$	1850	69	растворяется в слабых кислотах и щелочах
КО3	CaF ₂	0,4–10	1,43 $\lambda=1\text{мкм}$	1400	185	не растворяется
КО4	ZnSe	0,5–22	2,4 $\lambda=10,6\text{мкм}$	1520	77	слабо растворяется в кислотах
КО5	MgO + LiF	0,4–8	1,72 $\lambda=2\text{мкм}$	2800	115	слабо растворяется в открытой атмосфере
КО6	CdTe	0,9–29	2,67 $\lambda=10,6\text{мкм}$	1090	55	слабо растворяется в органических жидкостях

Производство оптической керамики методом горячего прессования:

1. Приготовление шихты (керамической массы)
2. Вакуумирование
3. Предварительное прокаливание шихты и пресс-формы
4. Нагрев керамической массы до 0,5–0,8 от температуры плавления шихты
5. Прессование

Достоинства технологии керамик:

1. Керамику можно получить из любого кристалла с любыми добавками и почти с любыми свойствами
2. Обладает высокой термостойкостью
3. Относительно дешёвая технология производства (не нужно больших ванн для плавки стекломассы, используются обычные простые обжиговые печи).
4. Прессование позволяет получить практически любую форму изделия, заготовки из оптической керамики легко обрабатываются.

Оптическая керамика изотропна по оптическим и механическим свойствам. Оптическая керамика применяется при изготовлении светорассеивающих экранов, подложек интерференционных светофильтров, защитных окон и обтекателей.

Ситалл (в США – легированный плавленый кварц ULE; в Германии – церодур) – стеклокристаллический материал, состоящий из двух основных фаз: стекловидной связки и равномерно распределенных в ней кристаллов и получаемый направленной кристаллизацией различных стекол при их термической обработке.

Оптический ситалл – ситалл размер кристаллов которого меньше длины волны света. Технологический процесс производства оптических ситаллов построен таким образом, чтобы не дать вырасти кристаллам крупнее 0,4 мкм.

Производство оптических ситаллов:



Главной в процессе производства ситаллов является двухстадийная термообработка.

Первая стадия – образование центров кристаллизации:

1. Охлаждение стекла до температуры максимальной скорости образования кристаллов (K_g);

2. Выдержка при этой температуре.

Вторая стадия (отжиг) – рост кристаллов:

3. Нагревание до температуры максимальной скорости роста кристаллов (K_v);

4. Выдержка при этой температуре;

5. Охлаждение до комнатной температуры

Марка ситалла	Назначение
СО313	Термостойкий зеленый светофильтр, выделение спектральной области 510–520 нм
СОК33, СОК34	Термостойкий красный светофильтр, выделение спектральной области 600–750 нм
СО115М	Термостойкий прозрачный конструкционный материал для отражающей оптики
СО33М	Оптический материал для приборов наивысшей термостабильности

Свойства оптических ситаллов:

По сравнению с оптическим стеклом:

1. Низкий коэффициент пропускания (пропускание тонких пластин ситалла в видимой области спектра до 95%).

2. Повышенная термостойкость.

3. Повышенная механическая прочность.

4. Повышенная твердость (твёрже высокоуглеродистой стали).

5. Легче алюминия.

6. Хрупки, разрушаются под воздействием ударно-вибрационных нагрузок.

Лазерные стёкла – оптические стёкла на силикатной, фосфатной или другой стеклообразной матрице с примесью различных редкоземельных ионов (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} и др.). Лазерные стекла варятся по технологии варки оптического бесцветного стекла. Для снятия внутренних напряжений лазерные стекла проходят вторичный отжиг при температуре ~ 600 °С, длящийся 2–3 недели.

Преимущества лазерных стёкол:

1. Возможность изготовления качественных активных элементов практически неограниченных размеров;

2. Простота изготовления;

3. Активаторные ионы, вводимые в необходимых концентрациях, равномерно распределяются по объёму стержня;

4. Высокая оптическая однородность.

Недостаток лазерных стёкол: низкая теплопроводность, ограничивающая частоту повторения импульсов и исключая реализацию непрерывного режима генерации.

Параметры	Силикатные стёкла						Фосфатные стёкла	
	ГЛС1	ГЛС19	ГЛС61	ГЛС6	ГЛС7	ГЛС8	ЛФС4	ЛФС5
Концентрация неодима (10^{20} ион см^{-3})	1.9	4.68	1.75	1.96	3.05	5.16	3.5/5.0/7.4	2.0
Время затухания люминесценц. (мкс)	390	500	410	600	490	320	270/200/170	300
Квантовый выход люминесценции	0.78	0.45	0.57	0.75	0.61	0.37	0.70/0.5/0.4	0.7
Показатель преломления при $\lambda=1060$ нм	1.521	1.528	1.538	1.542	1.542	1.548	1.511	1.527
Нелинейный коэффициент показателя преломления (10^{-13} $\text{см}^2 \text{В}^{-1}$)	1.4	1.7	1.4	1.75	1.82	1.89	1.2	1.15
Термооптическая постоянная W при $\lambda=1060$ нм (10^{-7} К^{-1})	43	25	50	6	11	12	8.0	5.0
Термостойкость ($^{\circ}\text{C}$)	92	75	102	63	50	50	43	59
Коэффициент теплопроводности ($\text{Вт М}^{-1}\text{К}^{-1}$)	0.97	0.85	1.21	0.74	0.73	0.73	0.65	0.60
Коэффициент линейного термического расширения (10^{-7} К^{-1})	94	114	88	114	108	108	123	100
Плотность (г см^{-3})	2.66	2.62	2.44	2.74	2.81	2.86	2.70	2.84

Полимер (от греч. πολυ- - «много» и μέρος - «часть») это высокомолекулярное соединение, состоит из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок - составных звеньев, соединенных между собой в длинные линейные (например, целлюлоза) или разветвленные (например, амилопектин) цепи, а также пространственные трёхмерные структуры.

В качестве материала для изготовления оптических деталей используют некоторые термопластичные полимеры – оптические термопластмассовые материалы.

Методы производства полимерных деталей:

1. Литье под давлением,
2. Прессование,
3. Полимеризация в форме,
4. Механическая обработка (шлифование и полирование).

Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. При выборе способа изготовления конкретной оптической детали учитывают требования, предъявляемые к оптическим качествам полимерных деталей, серийность их производства и технические возможности их изготовления.

Достоинства:

1. Низкая стоимость
2. Малая масса
3. Высокая ударопрочность

Основные недостатки:

1. Высокий коэффициент расширения
2. Оптическая неоднородность
3. Большой температурный коэффициент расширения

Материал	Показатель преломления			Коэффициент дисперсии v_e	Светопропускание в видимой области, %
	n_e	n_c	n_f		
Полиметилметакрилат	1,491	1,488	1,496	57,8	89-92 (5 мм)
Полистирол	1,590	1,585	1,604	30,8	85-90 (2 мм)
Поликарбонат	1,586	1,581	1,598	30,3	86 (3 мм)
Сополимер стирола с метилметакрилатом	1,579	1,574	1,592	32,2	90 (3 мм)
Сополимер стирола с акрилонитрилом	1,567	1,563	1,578	36,0	88 (3 мм)
Полиэтиленгликольбисаллилкарбонат	1,504	1,501	1,510	54,3	82-92 (3 мм)
Полидиаллилтерефтал	1,571	—	—	29,9	—

Области применения:

1. Полимеры широко применяются при изготовлении изделий массового потребления (лупы, бинокли, простая фотооптика, простые конденсоры, светофильтры и т.д.).
2. Легкая формуемость полимеров делает возможным массовое изготовление оптических деталей сложной конфигурации, которые трудно или невозможно получить из силикатного стекла (детали с асферическими поверхностями и линзы Френеля).
3. Полимерные световоды
4. Среда для записи голограмм

Металлы – это простые вещества, обладающие в обычных условиях характерными свойствами: высокой электропроводностью и теплопроводностью, отрицательным температурным коэффициентом электропроводности, способностью хорошо отражать электромагнитные волны (блеск и непрозрачность), пластичностью. М. в твёрдом состоянии имеют кристаллическое строение. В парообразном состоянии М. одноатомны. Коэффициенты отражения металлов:

Металл	$R_{\lambda=0,5 \text{ мкм}}$	$R_{\lambda=5,0 \text{ мкм}}$	Металл	$R_{\lambda=0,5 \text{ мкм}}$	$R_{\lambda=5,0 \text{ мкм}}$
Cu	63,2	98,5	W	54,6	97,0
Ag	95,5	99,2	Ni	61,6	94,8
Au	68,8	98,95	Pt	65,7	93,7
Al	91,4	98,2	Be	59,0	97,4
Mo	59,5	97,2	Rh	80	95

