

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение  
высшего профессионального образования  
«Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники»

Кафедра конструирования узлов и деталей РЭА

## **ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие  
по дисциплине «Оптические свойства твердых тел» для магистров  
направления подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника»  
программы академической магистратуры «Проектирование и  
технология микро- и наноэлектронных средств»

2016

**Кистенева, Марина Григорьевна**

**Симонова, Галина Владимировна**

Оптические свойства твердых тел: учебное пособие для магистров направления подготовки 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника» программы академической магистратуры «Проектирование и технология микро- и нанoeлектронных средств»/ М.Г. Кистенева, Г.В. Симонова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Кафедра конструирования узлов и деталей РЭА. – Томск: ТУСУР, 2016. – 123 с.

В пособии рассматриваются процессы взаимодействия излучения оптического диапазона с твердым телом, процессы поглощения и отражения света, основные свойства оптических стекол и кристаллических материалов.

Предназначено для магистров направления подготовки 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника» программы академической магистратуры «Проектирование и технология микро- и нанoeлектронных средств»

© Кистенева Марина Григорьевна, 2016

© Симонова Галина Владимировна, 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники»

Кафедра конструирования узлов и деталей РЭА

УТВЕРЖДАЮ  
Зав.кафедрой КУДР  
\_\_\_\_\_ А.Г. Лоцилов  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие  
для магистров направления подготовки 11.04.04 «Электроника и  
наноэлектроника» программы академической магистратуры  
«Проектирование и технология микро- и наноэлектронных средств»/

Разработчик  
\_\_\_\_\_ М.Г. Кистенева  
\_\_\_\_\_ Г.В. Симонова  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

## Содержание

Введение.....	3
1. Прохождение оптического излучения через вещество.....	7
1.1 Оптическое излучение .....	7
1.2 Распространение оптического излучения при прохождении через вещество.....	8
2. Поглощение света в диэлектриках и полупроводниках.....	11
3. Отражение и преломление на границе раздела двух сред .....	21
3.1. Эффект полного внутреннего отражения как частный случай закона преломления.....	21
3.2. Отражение на границе раздела двух прозрачных сред .....	24
4. Оптическое бесцветное неорганическое стекло .....	27
4.1. Оптическое бесцветное неорганическое стекло .....	27
4.1.1. Сырьевой состав стекла .....	28
4.1.2. Производство оптического стекла .....	30
4.1.3. Дефекты оптического стекла .....	39
4.1.4. Оптические постоянные.....	40
4.1.5. Нормируемые показатели качества неорганического оптического стекла.....	43
4.1.6. Система обозначения и классификации стекол .....	52
4.1.8. Физико – механические свойства .....	53
4.1.9. Термические свойства.....	57
4.1.10. Химическая устойчивость .....	60
4.1.11. Специальные свойства оптических стекол.....	61
5. ЦВЕТНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ СТЕКЛО .....	62
5.1. Причины появления окраски стекла.....	62
5.2. Обозначение цветного стекла.....	71
5.3. Спектральная характеристика цветного стекла.....	71
5.4. Прочие свойства цветного стекла .....	73
6. Фотохромные стекла.....	76
6.1. Фотохромизм .....	76
6.2. Основные параметры фотохромных материалов .....	78

6.3. Способы производства фотохромных материалов .....	85
6.4. Применение фотохромных стекол.....	91
7. Кристаллическое состояние вещества .....	91
7.1. Основные типы кристаллических решеток .....	93
7.2. Параметры кристаллической решетки.....	97
7.3. Анизотропия в кристаллах. Понятие об изотропии и анизотропии .....	99
7.4. Кристаллографические направления и плоскости .....	100
7.5. Дефекты кристаллической структуры.....	102
8. Фотонные кристаллы.....	112
9. Материалы с отрицательным показателем преломления .....	117
Список использованной литературы.....	122

## **Введение**

Оптика – раздел физики, изучающий закономерности световых явлений (преломление, отражение, поглощение и рассеяние), возникающих при взаимодействии излучения с веществом.

Оптические явления находят все возрастающее применение в различных областях техники. Поглощения света используется в светофильтрах, высокочувствительных фотоприемниках и преобразователях излучения, в приборах, управляемых светом. Свечение, возбуждаемое электрическим полем, используется в полупроводниковых источниках света и лазерах. Нелинейные оптические эффекты, возникающие при воздействии на кристалл света большой интенсивности, успешно используются для создания модуляторов и преобразователей света, устройств для записи информации. Приборы, в основе которых лежит взаимодействие излучения и электронов твердого тела, принадлежат к широко используемому классу оптоэлектронных приборов.

В современной оптоэлектронике используется огромное количество материалов, как простых, так и сложных, композиционных, комбинированных. Можно сказать, что прогресс оптоэлектроники обязан развитию материаловедения. Не случайно даже историческая хронология строится по названиям материалов – каменный век, медный век, бронзовый век, железная эра. По мере накопления знаний и умений людей появлялись все новые материалы. Нынешнее время трудно охарактеризовать каким-либо материалом. Его называют веком полупроводников, веком полимеров, веком сверхпроводников, и т.д. Даже понятие «век компьютерных технологий» неотделимо от материалов, поскольку только прогресс в области материаловедения позволил создать и компьютеры, и линии их связи. Появление новых материалов с новыми оптическими характеристиками позволяет создавать оптические и светотехнические изделия с новыми свойствами, новыми принципами. Возрастают требования к структурному совершенству материалов, их качеству, технологичности, развиваются и совершенствуются технологии производства материалов и изделий. Современная электроника стала реальностью после изобретения стеклянных вакуумных труб, содержащихся в мониторах компьютеров и телевизоров. Относительно недавно создание стеклянных оптических волокон оказалось революционным событием в телекоммуникационной индустрии, поскольку замена медных кабелей на волоконные многократно увеличила возможности передачи информации без искажений по всему миру.

Понятие "оптические материалы" охватывает сегодня огромное множество оптических сред, различающихся не только показателем преломления и коэффициентом дисперсии, но и прозрачностью для электромагнитного излучения требуемого диапазона длин волн, физико-механическими и физико-химическими свойствами, требуемой воспроизводимостью оптических характеристик, необходимой оптической однородностью и т.д.

Известно, что в качестве оптических материалов могут использоваться не только твердые тела, но и вещества в других агрегатных состояниях (например, жидкие и газообразные активные среды для некоторых типов лазеров). Однако в подавляющем большинстве случаев оптические материалы являются твердотельными, то есть по своей физической природе они относятся либо к кристаллам, либо к стеклам. Поэтому данное пособие посвящено, прежде всего, именно этим классам оптических материалов. Общая схема взаимосвязей между различными группами оптических материалов приведена на рис. 1.



Рис.1. Общая схема взаимосвязей между различными группами оптических материалов.

Все оптические материалы для удобства последующего рассмотрения можно условно разделить по их практическому применению на две больших группы – пассивные и активные материалы (см. рис. 1). Пассивные оптические материалы служат для передачи световых потоков, несущих энергию излучения или оптическое изображение, и для формирования этого изображения. Активные оптические материалы служат для управления световыми потоками и генерации этих потоков. Исторически первые оптические материалы были именно пассивными материалами, а активные материалы возникли позднее. Они разрабатывались, используя имевшиеся пассивные оптические материалы как исходные матрицы для последующей модификации путем введения активаторов (то есть добавок определенных веществ) или направленного создания дефектов, которые придают матрице дополнительные свойства. Поэтому для понимания всей совокупности оптических свойств даже самых сложных современных активных материалов совершенно необходимы глубокие знания в области механизмов формирования оптических свойств пассивных материалов.

Основопологающим требованием к пассивным оптическим материалам является оптическая однородность, то есть отсутствие заметных изменений волнового фронта при прохождении через слой материала в произвольно выбранном направлении. Вопрос об оптической однородности ставится принципиально различным образом для кристаллических и стеклообразных материалов. Для кристаллов наличие правильной решетки, обладающей свойством трансляционной симметрии, предопределяет, как известно, неизбежную анизотропию большинства или даже всех их свойств. Изотропность оптических свойств и соответственно оптическая однородность свойственны лишь кристаллам кубической сингонии, для которых скорости распространения световой волны по трем осям решетки совпадают (тогда как некоторые другие их свойства – например, механические – все же обладают анизотропией). Для стекол, лишенных технологических дефектов, полная изотропность всех их свойств и соответственно оптическая однородность являются, напротив, их характерными отличительными чертами. Это обуславливается такой принципиальной физической особенностью стеклообразного состояния вещества как случайная неупорядоченность его структуры.

Роль оптических материалов иногда выполняют и оптические среды, некоторые полимеры, оптические плёнки, воздух, газы, жидкости и другие вещества, пропускающие оптическое излучение.

Успехи оптоэлектроники стали возможны именно благодаря широкому исследованию оптических свойств твердых тел. Кроме этого, важность исследования

оптических свойств твердых тел заключается не только в большой информативности, точности и надежности оптических методов, но и в том, что они способствуют более глубокому пониманию фундаментальных свойств твердых тел, особенно энергетического спектра электронов и электронных процессов, протекающих в твердых телах при различных внешних воздействиях.

Цель данного методического пособия – рассмотреть основные закономерности взаимодействия излучения с веществом, помочь разобраться в многообразии оптических материалов, изучить их оптические и физико-механические свойства.

Учебное пособие предназначено для магистров направления подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» программы академической магистратуры «Проектирование и технология микро- и наноэлектронных средств».

# 1. Прохождение оптического излучения через вещество

## 1.1 Оптическое излучение

Цвет неба, радуга, восход и заход солнца, эффект тени, смена дня и ночи, притягательная сила огня, богатая цветовая гамма растительного и животного мира, раскаленный металл, витражи, лупа, бинокль, очки... Можно долго перечислять примеры нашего повседневного соприкосновения с миром оптических явлений. Это и неудивительно, так как один из органов чувств, зрение основан на закономерностях взаимодействия света с веществом.

Оптические свойства твердых тел являются предметом пристального научного и технологического интереса на протяжении последних трех-четырех столетий. В 1621 г. Снеллиусом был открыт закон преломления. За исследованиями преломления и отражения последовал этап повышенного внимания к интерференции, дифракции и поляризации света, а затем пришло время для направленного изучения поглощения, люминесценции, рассеяния света и нелинейных оптических эффектов. Длительное соперничество между корпускулярной и волновой теорией увенчалось компромиссом, основанным на концепции дуализма, и открытием законов квантовой механики и квантовой термодинамики.

Оптические свойства материалов являются результатом их взаимодействия с электромагнитным излучением. По принципам генерации электромагнитное излучение делится на следующие виды: гамма излучение, рентгеновское, синхротронное, радио и оптическое излучение. Оптическое излучение появляется в результате перехода электронов из возбужденных валентных состояний в основные валентные состояния.

Перечисленные виды излучений различаются энергией квантов излучения  $E = h\nu = hc/\lambda$  (длиной волны излучения –  $\lambda$ , частотой –  $\nu$ ). Поэтому часто виды излучений разделяют по спектральным областям. Излучение в спектральной области от 1 нм до 1 мм называется оптическим излучением. Весь диапазон оптического излучения делится на три области: ультрафиолетовую (УФ), видимую и инфракрасную (ИК).

Ультрафиолетовый диапазон излучения в свою очередь делится на УФ-А (315–400 нм), УФ-В (280–315) и УФ-С (100–280 нм). Ультрафиолетовый диапазон излучения в области длин волн, меньших 180 нм часто называют вакуумным, так как воздух в этой области спектра непрозрачен.

Излучение, способное вызвать зрительное ощущение называется видимым. Видимое излучение представляет собою узкую спектральную область (380–760 нм) оптического излучения, соответствующую области

чувствительности глаза человека. Цветам спектра видимого излучения соответствуют следующие области:

- Фиолетовый – 400...455
- Синий – 455...485
- Синезеленый – 485...505
- Зеленый – 505...550
- Желтозеленый – 550...575
- Желтый – 575...585
- Оранжевый – 585...610
- Красный – 610...700

Инфракрасное излучение в спектре занимает область от 760нм до 1мм и делится на диапазоны ИК-А (760–1400 нм), ИК-В (1400–3000 нм) и ИК-С (3000–106 нм).

## 1.2 Распространение оптического излучения при прохождении через вещество

При классическом описании излучение представляют в виде электромагнитных волн, а вещество – в виде непрерывной среды, характеризуемой определенными оптическими макропараметрами. В этом случае используют уравнения Максвелла, дополненные материальными уравнениями, атомарная структура вещества игнорируется. В рамках макроскопического подхода (теория Максвелла) механизм воздействия световой волны на вещество можно описать следующим образом. Падающая электромагнитная волна индуцирует в материале переменные токи, часть энергии которых преобразуется в джоулево тепло (поглощение), а часть – расходуется на генерирование вторичных электромагнитных полей. При этом происходит распространение излучения в веществе путем непрерывного поглощения и переизлучения электромагнитных волн.

При классическом подходе электромагнитное поле характеризуется четырьмя основными векторными величинами: напряженностью электрического поля  $\vec{E}$ , электрической индукцией  $\vec{D}$ , напряженностью магнитного поля  $\vec{H}$  и магнитной индукцией  $\vec{B}$ .

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (1.2)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho, \quad (1.3)$$

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0, \quad (1.4)$$

Первое уравнение Максвелла (1.1) является обобщением закона электромагнитной индукции: с переменным магнитным полем неразрывно связано вихревое индуцируемое электрическое поле.

Второе уравнение (1.2) – это обобщенный закон полного тока ( $j$  плотность тока): магнитное поле создается как токами проводимости (направленным движением зарядов), так и токами смещения (переменным электрическим полем). Появление тока смещения весьма важно, так как именно ток смещения обеспечивает возможность генерации и распространения электромагнитных волн.

Третье (1.3) и четвертое (1.4) уравнения Максвелла – это обобщение теоремы Гаусса для электрического и магнитного полей. Теорема Гаусса указывает на источники полей ( $\rho$ - объемная плотность зарядов).

Электрическая индукция  $\vec{D}$  и напряженность магнитного поля  $\vec{H}$  определяются равенствами

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}, \quad (1.5)$$

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}, \quad (1.6)$$

Магнитная и электрическая постоянные вакуума обозначаются через  $\epsilon_0$  и  $\mu_0$ . Поэтому для вакуума электрическая и магнитная индукция может быть записана (без учета очень малых квантовых эффектов) в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{H} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Уравнения Максвелла для вакуума без электрических зарядов и токов имеют вид:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Эта система дифференциальных уравнений имеет простое решение – гармоническая, плоская волна. Векторы электрического и магнитного полей перпендикулярны направлению распространения волны и друг другу, и находятся в

фазе. Волна распространяется со скоростью распространения оптического излучения в веществе.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}},$$

где  $c$  – скорость света в вакууме. Общепринятые значения скорости света, электрической и магнитной постоянных в системе СИ приведены в таблице.

Символ	Имя	Численное значение	Единицы измерения в системе СИ	Тип размерности
$c$	Постоянная скорости света	$2.99792458 \times 10^8$	<u>м</u> /с	$L T^{-1}$
$\varepsilon_0$	Электрическая постоянная	$8.854 \times 10^{-12}$	<u>Ф</u> / м	$L^{-3} M^{-1} T^4 I^2$
$\mu_0$	Магнитная постоянная	$1.2 \times 10^{-6}$	<u>Гн</u> / м	$L M T^{-2} I^{-2}$

Для понимания дальнейшего изложения данной дисциплины достаточно знать, что, согласно решениям уравнений Максвелла,

а) отклик материала на воздействие электрического поля световой волны полностью определяется его диэлектрической проницаемостью при этой частоте;

б) диэлектрическая проницаемость материала с любой конечной (не равной нулю) электрической проводимостью (то есть любого материала, кроме вакуума) является комплексной величиной.

Таким образом, используя широко распространенное в математике обозначение комплексной величины с помощью значка  $\sim$  над ее символом, можно написать:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon''.$$

Поскольку диэлектрическая проницаемость – это всегда квадрат показателя преломления, то показатель преломления также оказывается комплексной величиной  $\tilde{n} = n + ik$ , в которой действительная часть  $n$  – это знакомый всем из школьного курса физики показатель преломления, определяемый законом Снеллиуса, а мнимая часть  $k$  (здесь  $k$  – греческая буква «каппа»; не путать с латинской  $k$ !) – это безразмерный показатель поглощения, связанный с измеряемыми в эксперименте характеристиками поглощения через скорость света. Таким образом, взаимосвязь между показателем преломления и диэлектрической проницаемостью материала с конечной проводимостью, согласно решениям уравнений Максвелла, имеет вид:

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 = (n + i\kappa)^2, \quad (1.10)$$

Соответственно

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (1.11)$$

и

$$\varepsilon'' = 2n \cdot \kappa \quad (1.12)$$

Во всех дисциплинах, относящихся к области физики оптических явлений, принято обозначать взаимосвязанные пары величин  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  и/или  $n$  и  $\kappa$  собирательным термином «**оптические постоянные**».

Напомним вкратце физическую природу поглощения оптического излучения в различных спектральных диапазонах, а также количественные соотношения, описывающие изменения характеристик светового потока при прохождении через слой оптического материала.

## 2. Поглощение света в диэлектриках и полупроводниках

Здесь следует, прежде всего, напомнить, что электромагнитное излучение принято делить на виды по частотным диапазонам (см. табл. 1). Между диапазонами нет резких переходов, они иногда перекрываются, а границы между ними условны. Каждый из этих частотных диапазонов характеризуется своими специфическими процессами поглощения излучения, кратко перечисленными в последней колонке табл. 1.

Понятия, упоминаемые в последней колонке табл. 1, предполагаются, как правило, известными в общих чертах из дисциплины «Физика твердого тела» (некоторые из них также детализируются позднее в специальных дисциплинах). Поэтому здесь даются лишь краткие пояснения некоторых терминов и принципиальных соотношений.

Спектры коэффициента поглощения и показателя преломления (а значит, и коэффициента отражения) взаимосвязаны и располагаются почти в одних и тех же областях частот или длин волн. Поэтому все то, что говорится ниже о происхождении спектров поглощения в тех или иных областях частот, в равной мере относится и к происхождению остальных упомянутых видов оптических спектров.

Таблица 1. Частотные диапазоны электромагнитного излучения и соответствующие им процессы поглощения

Название диапазона	Длины волн	Линейные частоты (Гц), волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) и/или энергии квантов (эВ)	Процессы поглощения	
Радиоволны	100 км - 1 м	3 кГц - 300 МГц	Нерезонансные смещения ионов (миграционные потери).	
Микроволны или область сверхвысоких частот (СВЧ)	2 мм - 1 м	300 МГц - $1.5 \times 10^{11}$ Гц	«Хвосты» поглощения, обусловленного колебательными переходами.	
Инфракрасное	760 нм - 2 мм	$1.5 \times 10^{11}$ - $3.9 \times 10^{14}$ Гц / 5 - 13000 $\text{см}^{-1}$ / 0.0006 - 1.6 eV	Фундаментальные, многофононные и примесные колебательные переходы; некоторые электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов; поглощение на свободных носителях заряда.	
Оптическое излучение	Видимое	400 - 760 нм	$3.9 \times 10^{14}$ - $7.5 \times 10^{14}$ Гц / 13000 - 25000 $\text{см}^{-1}$ / 1.6 - 3.1 eV	«Хвосты» поглощения, обусловленного фундаментальными электронными и многофононными колебательными переходами; электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов.
	Ультрафиолетовое	10 - 400 нм	$7.5 \times 10^{14}$ - $3 \times 10^{16}$ Гц / 25000 - $10^6$ $\text{см}^{-1}$ / 3.1 - 124 eV	Фундаментальные электронные переходы; некоторые электронные переходы в <i>d</i> - и <i>f</i> -оболочках ионов соответствующих элементов.
Жёсткое излучение	Рентгеновское	10 - $10^{-2}$ нм	$3 \times 10^{16}$ - $6 \times 10^{19}$ Гц / 124 eV - 124 keV	Электронные переходы в атомных остовах; внешний фотоэффект; взаимодействие с ядрами атомов.
	Гамма	$10^{-1}$ - $10^{-6}$ нм	$3 \times 10^{20}$ - $10^{23}$ Гц / 124 keV - 12400 MeV	

По физической природе возбуждаемых систем и соответствующих им оптических переходов спектры поглощения делятся на три типа: спектры электронных возбуждений, колебательные спектры и вращательные спектры.

#### Спектры электронных возбуждений.

Эти спектры нередко называются для краткости просто электронными оптическими спектрами. Они обусловлены переходами электронов валентных оболочек атомов на возбужденные электронные уровни. Наблюдаются для всех классов веществ.

В случае полупроводников процесс поглощения света более сложен, чем в металлах. В полупроводниках, имеющих при комнатной температуре незначительную концентрацию свободных электронов, поглощение света определяется, в основном, связанными электронами (имеются в виду собственные полупроводники). Сильно поглощать излучение на частоте  $\omega$  будут лишь те полупроводники, для которых энергия кванта  $h\omega$  больше ширины запрещенной зоны  $E_g$ .

У всех полупроводников существует широкая спектральная область интенсивного поглощения, ограниченная со стороны длинных волн резким краем. Это обусловлено тем, что поглощение фотонов с достаточно большой энергией сопровождается переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Свет же с частотой  $\omega < \frac{E_g}{h}$  проходит сквозь собственный (не содержащий примесей) полупроводник, не вызывая фотоионизации. Возрастание коэффициента поглощения для фотонов с энергиями  $h\omega > E_g$ , позволяет оценить значение ширины запрещенной зоны.

Наличие полос поглощения (селективного поглощения) вблизи края основной полосы объясняют существованием экситонного механизма поглощения света. Экситон можно представить себе как возбужденное состояние, переходящее от одной ячейки кристалла к другой, или как систему, состоящую из электрона и положительной дырки, напоминающую атом водорода.

Представление о возбужденных состояниях электронной системы кристалла, не связанных с локализованными центрами, было выдвинуто Я.И. Френкелем, предложившим для обозначения таких состояний термин «экситон». Поглощение света в дополнительной полосе не сопровождается возникновением фотопроводимости. Из этих представлений следует, во-первых, что движение экситона в кристалле не создает электрического тока и, во-вторых, что для образования экситона необходима меньшая энергия, чем для генерации пары свободных носителей – электрона и дырки.

Экситон может окончить свое существование либо в результате теплового «довозбуждения», т.е. термической диссоциации, сопровождающейся возникновением электрона и дырки, либо отдавая свою энергию решетке. Возможно также исчезновение экситона с испусканием фотона. Этот процесс является своеобразным случаем излучательной рекомбинации неравновесных носителей.

Неселективное поглощение свободными электронами, отчетливо наблюдаемое в широкой длинноволновой области спектра ( $\hbar\omega < E_g$ ), обусловлено переходами электронов внутри одной зоны, например, зоны проводимости (часто это поглощение не совсем точно называют «поглощением свободными носителями»). Коэффициент поглощения в этом случае приблизительно пропорционален концентрации свободных носителей. Вследствие экспоненциальной зависимости количества электронов проводимости от температуры поглощение этого типа резко возрастает при увеличении температуры.

В отличие от поглощения, описанного выше и характеризуемого монотонным возрастанием  $\alpha$  с длиной волны, в определенных случаях возможно существование сравнительно узких спектральных полос поглощения, также связанных с взаимодействием излучения с носителями тока. Наиболее изученным случаем селективного поглощения носителями тока является поглощение дырками в кристаллах Ge. Было установлено, что в области за краем основной полосы поглощения, вблизи 3,4 мкм и 4,7 мкм, а также при длинах волн, превышающих 10 мкм, имеют место полосы поглощения, интенсивность которого пропорциональна концентрации дырок.

В отличие от кристаллов Ge, несмотря на большое сходство в структуре валентных зон, в кристаллах Si селективного поглощения дырками практически не наблюдается. Исследование ИК-спектров поглощения некоторых из интерметаллических соединений, например GaSb и InAs, указывает на наличие селективного поглощения свободными носителями, по-видимому, так же, как и в Ge, связанного с переходами между ветвями сложной валентной зоны

При достаточно низких температурах электроны из зоны проводимости вымораживаются на примесные центры. По величине энергии ионизации примесные состояния условно разделяют на «глубокие» и «мелкие».

Обычно поглощение на примесях проявляется в виде широкого непрерывного спектра, простирающегося до края основной полосы поглощения. Охлаждая полупроводник до температуры жидкого гелия, спектр поглощения можно сузить в отдельные линии.

*ИК-поглощение глубокими уровнями.* Глубокими уровнями обычно называют те уровни, вероятность термической ионизации которых при комнатной температуре мала.

Существование примесных центров или дефектов структуры с глубокими уровнями часто определяет такие основные физические характеристики

полупроводника, как скорость рекомбинации неравновесных носителей, спектральную область фотопроводимости, а также спектр люминесценции.

Естественно ожидать, что за длинноволновым краем полосы собственного поглощения может наблюдаться поглощение, связанное с фотоионизацией или возбуждением глубоких уровней. Такое поглощение действительно наблюдается в полупроводниках с широкой запрещенной полосой (CdS, ZnS), а также в кристаллах кремния, в которых путем облучения быстрыми электронами или нейтронами созданы структурные дефекты. Глубокие уровни часто соответствуют вторичной и т.д. ионизации примесного атома или дефекта. В наиболее изученных полупроводниках (германий и кремний) энергию ионизации большинства глубоких примесных уровней, обусловленных атомами Au, Fe, Co и других элементов, определили не по данным оптического поглощения, а путем электрических измерений или по спектральной зависимости примесной фотопроводимости.

*Поглощение света при возбуждении колебаний кристаллической решетки.* Так же, как и при возбуждении колебаний с участием атомов примесей, поглощение света вследствие возбуждения колебаний кристаллической решетки не сопровождается фотоионизацией. Этот тип поглощения характерен для ионных кристаллов, каждый из которых имеет, обычно в далекой ИК-области, полосу интенсивного поглощения и несколько смещенный относительно нее максимум отражательной способности.

Интенсивность полос не зависит от типа и концентрации электрически активных примесей. Показано, что интенсивность поглощения в этих полосах пропорциональна среднему квадратичному смещению атомов при тепловом возбуждении. Для объяснения причины существования полос поглощения полагают, что тепловое движение атомов (или наличие структурных дефектов) деформирует распределение заряда в кристалле, создавая электрические диполи, с которыми может взаимодействовать падающее ИК-излучение.

*Рекомбинация и захват электронов и дырок в полупроводниках.*

Анализ явлений захвата и рекомбинации носителей, связанных с локальными центрами и дефектами, удобно провести на основании схемы соответствующих электронных переходов, приведенной на рис. 2.1. Переходы 1, 2 и 3 (рис. 2.1а) соответствуют поглощению света: в основной полосе  $-1$  и локализованными примесями  $-2, 3$ . В случае 1 возникает пара свободных носителей, в случае 2 – свободный электрон и связанная (локализованная) дырка, в случае 3 – свободная дырка и связанный электрон. Электронные переходы, соответствующие возникновению

экситонов или возбужденных примесных центров, а также внутрizonные переходы не указаны, так как они не сопровождаются появлением свободных носителей.

Возникшие в результате фотоионизации неравновесные электроны и дырки существуют до тех пор, пока они не будут захвачены примесными центрами. Этот процесс обычно является более вероятным, чем непосредственная рекомбинация или образование экситона. Центры, способные захватывать свободные носители (ловушки), разделяют на: центры прилипания (в случае, если захваченный носитель имеет большую вероятность обратного термического возбуждения в свободное состояние по сравнению с вероятностью рекомбинации на центре с носителем противоположного знака), и рекомбинационные центры (если наиболее вероятной для захваченного носителя является рекомбинация с носителем противоположного знака).

Вообще говоря, центр с энергетическим уровнем вблизи одной из зон обычно действует как центр прилипания, а центр с уровнем вблизи середины запрещенной полосы – как рекомбинационный центр. Различие между центрами прилипания и рекомбинационными центрами определяется соотношением вероятностей термического освобождения и рекомбинации.

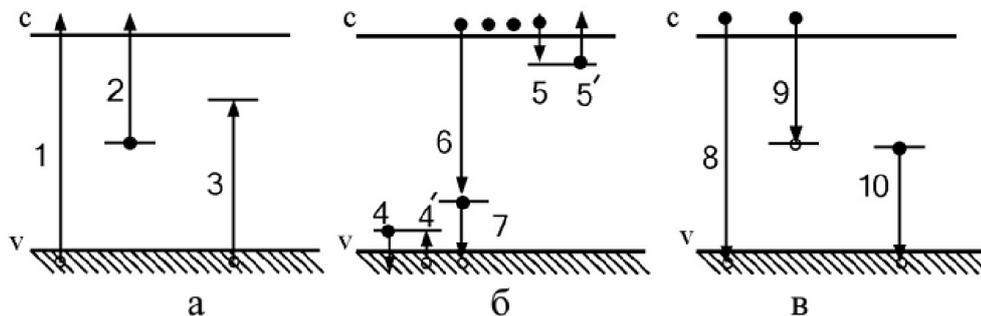


Рис. 2.1. Электронные переходы в полупроводнике с локальными центрами: а – фотоионизация, б– захват носителей, в– рекомбинация

Переходы 4 и 4' и 5 и 5' на рис. 2.1 б обозначают захват и термическое освобождение носителей; переход 6 соответствует захвату электрона рекомбинационным центром, а электронный переход 7 – захвату дырки.

При одной температуре или уровне возбуждения центр может действовать в качестве центра прилипания, а при других условиях – в качестве центра рекомбинации. На схеме рис. 2.1 в обозначены три основных электронных перехода, соответствующих рекомбинации: во-первых, свободный электрон может непосредственно рекомбинировать со свободной дыркой (переход 8). Переходы этого типа обычно являются излучательными, т.е. освобождающаяся энергия излучается в виде фотона с

энергией, примерно равной ширине запрещенной зоны. Вероятность непосредственной рекомбинации обычно очень мала и не определяет средних значений времени жизни неравновесных носителей.

Более вероятным процессам рекомбинации соответствуют переходы типа 9, т.е. захват электрона центром, вблизи которого находится связанная с ним дырка, или типа 10, т.е. захват дырки центром, вблизи которого локализован электрон. Эти переходы также могут быть излучательными.

Таким образом, возвращение электронной системы кристалла из возбужденного состояния в равновесное может сопровождаться люминесценцией (которую называют также «рекомбинационным излучением» полупроводников). Вероятность, т.е. «скорость» рекомбинации в значительной мере определяется тем, каким способом преобразуется энергия возбужденных (неравновесных) носителей. Возможны различные процессы преобразования или рассеяния энергии неравновесных носителей, в том числе: испускание света(фотонов); передача энергии возбуждения кристаллической решетке, т.е. испускание фононов; передача избытка энергии двух рекомбинирующих носителей третьему носителю, т.е. процесс, обратный ударной ионизации. Этот процесс называют «ударной рекомбинацией» или эффектом Оже.

Разумеется, возможны и комбинации двух процессов передачи энергии, например, испускание фотона и одновременное возбуждение фононов.

В случае, когда возникает несколько фононов, они могут появляться либо одновременно, либо последовательно(каскадом) по мере того, как захватываемый локальным центром носитель приближается к центру, а затем движется вблизи центра, то испуская, то поглощая фононы до тех пор, пока не произойдет захват или пока носитель не удалится вновь от центра.

При анализе действия оптического излучения на полупроводники выделяют следующие механизмы поглощения света:

1) Собственное (межзонное) поглощение света ( $\hbar\omega > E_g$ ). В этом случае один из валентных электронов становится свободным, одновременно образуется дырка (образуется электронно-дырочная пара). Процесс межзонного поглощения – это внутренний фотоэффект, при этом коэффициент поглощения составляет  $\alpha \approx 10^3 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ .

2) Внутризонное поглощение (поглощение свободными носителями – электронами и дырками). По своей сути аналогично поглощению свободными электронами в металле, отличие лишь в концентрации свободных носителей ( $n_{e,p} \sim 10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Коэффициент этого поглощения  $\alpha \sim n_{e,p}$ ,  $\alpha \sim \lambda^2$ .

3) Примесное поглощение— участвуют энергетические состояния в запрещенной зоне ( $\hbar\omega < E_g$ ),  $\alpha \leq 10 \text{ см}^{-1}$ .

4) Решеточное(остаточное) поглощение. Оно имеет место тогда, когда свет взаимодействует непосредственно с ионами полупроводника. При этом электронная подсистема остается незадействованной. Иначе, это взаимодействие фотона с фононом (оно квантовано, но линии довольно широкие);  $\alpha \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$  (в резонансе).

В зависимости от того, с помощью какого механизма и в каком виде высвобождается энергия возбужденного носителя, можно выделить основные виды рекомбинации.

1. Излучательная рекомбинация— результатом которой является возникновение световых квантов. Вероятность излучательной рекомбинации может быть рассчитана как квантовомеханически (для водородоподобных и для глубоких уравнений), так и на основе применения принципа детального равновесия — для центров с различными сечениями. Известна зависимость излучательной рекомбинации от сильного электрического поля, от слабых и сильных световых потоков, а также от упругой деформации.

2. Безызлучательная рекомбинация- выделяющаяся при переходе неравновесного носителя на локальный центр энергия переходит в энергию тепловых колебаний решетки. Вероятность безызлучательной рекомбинации сильно зависит от глубины залегания уровня. В случае если центр глубокого залегания имеет значительное число возбужденных состояний, захваченный носитель может «рассеять» свою энергию, опускаясь последовательно «по лестнице» возбужденных состояний.

3. Ударная рекомбинация характеризуется передачей энергии, высвобождающейся при рекомбинации другому носителю, который рассеивает ее впоследствии при взаимодействии с колебаниями решетки. Ударная рекомбинация представляет собой процесс, обратный процессу ударной ионизации. Процесс ударной рекомбинации может играть существенную роль в Ge, причем сечения захвата в этом случае должны быть пропорциональными концентрации носителей тока. Независимость сечения захвата от концентрации показывает, что, по крайней мере, до концентраций  $n_{p e} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  ударная рекомбинация не является доминирующей, но становится ею при высоких уровнях возбуждения.

Рассмотрим собственное поглощение,  $\hbar\omega > E_g$ . Начальная стадия процесса воздействия связана с переходом электронов валентной зоны в зону проводимости (внутренний фотоэффект) (см. рис. 2.2). При межзонном поглощении энергия

поглощенного кванта в кинетическую практически не превращается, а становится потенциальной энергией. Рост концентрации неравновесных электронов ограничивается процессами рекомбинации, а также амбиполярной диффузией, обусловленной градиентом концентрации неравновесных носителей (электронов и дырок) в зоне воздействия оптического излучения.

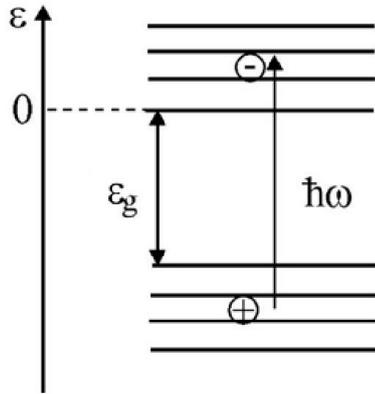


Рис. 2.2. Собственное поглощение  $\hbar\omega > E_g$

Как было сказано выше, поглощение излучения свободными электронами проводимости в полупроводниках происходит при ( $\hbar\omega > E_g$ ), т.е. за краем полосы собственного поглощения. Как правило, оно незначительно, поскольку мала концентрация свободных носителей. Воздействие лазерного излучения на полупроводник приводит к появлению неравновесных свободных электронов, которые существуют пока идет процесс фотовозбуждения. Концентрация этих носителей может достигать  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и более.

Увеличение концентрации свободных электронов изменяет электрические и оптические характеристики полупроводников, в частности их отражательную способность. При поглощении излучения свободными носителями возможен «разогрев» первоначально малого количества электронов в зоне проводимости, что ведет к увеличению концентрации электронов в результате термической ионизации валентной зоны, т.е. может иметь место самоускоряющийся процесс разогрева вещества.

В этом случае полупроводник по своим оптическим свойствам приближается к металлам— его отражательная способность возрастает.

Поглощение светового излучения примесными центрами также зависит от соотношения энергии кванта  $h\nu$  и «энергетического» расстояния между примесным уровнем и дном зоны проводимости или верхним краем валентной зоны. Поглощение этого вида обусловлено концентрацией примесных центров в веществе.

Максимум поглощения излучения решеткой лежит в далекой инфракрасной области ( $\sim 10 - 100$  мкм) и для лазерного излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра большого интереса не представляет. Исключение составляют процессы воздействия непрерывного излучения мощных  $\text{CO}_2$ -лазеров на металлы в окислительной среде, приводящие к образованию полупроводниковых слоев на поверхности металла. Для прозрачных полупроводников, у которых коэффициент поглощения мал, существенную роль в процессах поглощения излучения и последующего разрушения могут играть различные центры поглощения (скопления примесей, пузырьки газа, микротрещины и т.д.).

### **Колебательные спектры.**

Эти спектры обусловлены переходами атомных групп или ионов на возбужденные колебательные уровни. Наблюдаются для всех классов веществ, кроме веществ с чисто гомеоплярными химическими связями.

В твердых телах колебательные спектры в свою очередь подразделяются на несколько типов.

**Фундаментальные колебательные спектры (или колебательные спектры первого порядка)** матрицы твердого тела. Максимальные значения коэффициента поглощения в них достигают значений порядка  $10^4 \text{ см}^{-1}$ . Для веществ, состоящих из легких атомов (например, воды), фундаментальные колебательные спектры располагаются в высокочастотной части среднего ИК диапазона. Для оптических стекол и кристаллов фундаментальные колебательные спектры занимают не только средний, но и дальний ИК диапазоны (см. таблицу).

**Многофононные колебательные спектры** (или колебательные спектры второго, третьего и т.д. порядка) матрицы твердого тела. Эти спектры образуют системы полос поглощения последовательно убывающей интенсивности, которые могут простираются от высокочастотной части среднего ИК диапазона до видимого.

**Колебательные спектры примесных групп или молекул** (как фундаментальные, так и многофононные).

**Вращательные спектры.** Они свойственны, как правило, только низкомолекулярным веществам (например, водяному пару), молекулы которых способны совершать вращения независимо друг от друга. Эти спектры обусловлены переходами между различными вращательными уровнями.

### **3. Отражение и преломление на границе раздела двух сред**

В однородной среде свет распространяется прямолинейно с постоянной скоростью. Если же среда неоднородна, то в разных областях скорость его распространения различна и прямолинейность световых лучей нарушается. Простейшей неоднородностью является плоская граница раздела двух безграничных однородных сред. На границе раздела двух сред наблюдаются: отражение, преломление и поглощение света. Отражение, преломление и поглощение падающего на тело излучения зависит от рода вещества, состояния поверхности, состава излучения и угла падения.

Отражением называется такое явление, при котором часть падающего светового луча отражается, т. е. возвращается в ту же среду, из которой свет упал на границу раздела. Количественно коэффициент отражения  $R$  равен отношению потока излучения, отраженного телом, к потоку, упавшему на тело. В общем случае произвольного угла падения луча на границу раздела двух сред коэффициент отражения  $R$  определяется известными формулами Френеля, согласно которым он является функцией значений оптических постоянных этих двух сред и значения угла падения, а также зависит от поляризации падающего луча.

Часть луча, которая прошла внутрь второй среды, будет называться лучом преломленным. Таким образом, преломление света - это изменение направления распространения света при прохождении через границу раздела двух сред. Показатель преломления равен отношению скорости света в вакууме к скорости света в среде. Относительный показатель преломления двух сред - это отношение скорости света в среде, из которой свет падает на границу раздела, к скорости света во второй среде. Показатель преломления равен отношению синуса угла падения лучей к синусу угла преломления.

#### **3.1. Эффект полного внутреннего отражения как частный случай закона преломления.**

В однородной среде свет распространяется прямолинейно с постоянной скоростью. Если же среда неоднородна, то в разных областях скорость его распространения различна и прямолинейность световых лучей нарушается.

Простейшей неоднородностью является плоская граница раздела двух безграничных однородных сред, в которых свет распространяется со скоростями,

равными соответственно  $v_1$  и  $v_2$ . На рис. 3.1. показано, что луч I, падающий из первой среды под углом  $i$  к перпендикуляру, на границе раздела раздваивается на отраженный луч II, идущий в первой среде с той же скоростью  $v_1$ , и преломленный луч III, распространяющийся во второй среде под углом  $r$  к тому же перпендикуляру.

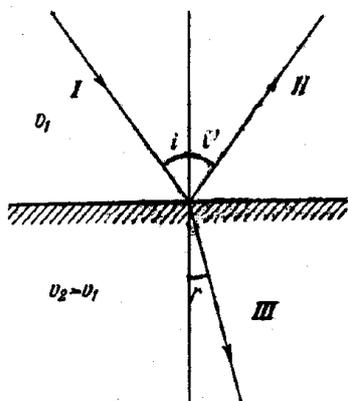


Рисунок 3.1

Взаимное геометрическое расположение этих лучей определяется тремя законами Снеллиуса-Декарта.

1. Угол падения равен углу отражения:

$$i = i' \quad (3.1)$$

2. Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления есть величина постоянная:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = const \quad (3.2)$$

3. Луч падающий, луч отраженный и луч преломленный лежат в одной плоскости с перпендикуляром, восстановленным к границе раздела в точке падения.

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n_{12}, \quad (3.3)$$

где  $n_{12}$  — постоянная величина, называется относительным показателем или коэффициентом преломления второй среды относительно первой.

Показатель преломления среды относительно вакуума называется абсолютным показателем преломления этой среды. Относительный показатель преломления  $n_{12}$  выражается через абсолютные показатели преломления  $n_1$  и  $n_2$  соотношением:

$$n_{12} = n_2 / n_1 \quad (3.4)$$

С учетом соотношения (3.4) закон преломления можно записать в симметричной форме:

$$n_1 \sin i = n_2 \sin r \quad (3.5)$$

Из этой симметрии следует обратимость световых лучей. Если обратить направление луча **III** на рис. 2.1. и заставить его падать под тем же углом  $r$  на границу раздела, то преломленный луч будет распространяться в первой среде под углом  $i$  т. е. пойдет обратно вдоль луча **I**.

Уравнение (3.5) может охватить и закон отражения. Поскольку отраженный луч **II** распространяется в той же самой первой среде, но по другую сторону перпендикуляра, то для него можно формально положить показатель преломления  $n = -n_1$ . Подставляя  $-n_1$  в равенство (3.5), получаем:  $\sin i = -\sin i'$ ,  $i = -i'$ .

Для прозрачных сред падающий на границу раздела лучистый поток при переходе света из среды с большим показателем преломления  $n_1$  (оптически более плотной) в среду с меньшим показателем  $n_2$  (оптически менее плотную), угол падения может достичь некоторого предельного значения  $i_{\text{пред}}$ , при котором преломленный луч направлен вдоль границы раздела сред, согласно (3.5):

$$n_1 \sin i_{\text{пред}} = n_2 \sin 90^\circ \rightarrow \sin i_{\text{пред}} = n_2 / n_1. \text{ (вывести вместе со студентами)}$$

Следовательно, при  $i > i_{\text{пред}}$  преломление прекращается и остается лишь отраженный луч (рис. 3.2) Это явление носит название *полного внутреннего отражения*.

Вся энергия света, падающего на границу раздела, при этом полностью отражается обратно в первую среду.

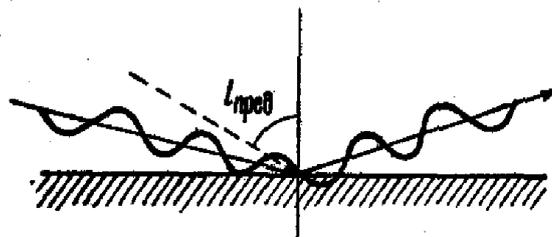


Рисунок 3.2

*Предельный угол полного внутреннего отражения* – это угол, при падении под которым преломленный луч пойдет вдоль границы раздела двух сред, теоретически даже не проникая ни в одну из них.

Однако полное внутреннее отражение – это не просто любопытный фокус, а основа для целого ряда важных современных технологий; прежде всего – этот эффект лежит в основе оптоволоконной связи. Свет, поступаая с одного конца в тончайшее

стекловолокно под очень большим углом, в дальнейшем вынужден распространяться вдоль этого волокна, не покидая его пределов, раз за разом отражаясь от его стенок, поскольку угол его падения не достаточен, чтобы вырваться за его пределы, благодаря чему на противоположном конце выход оптического сигнала практически не теряет в интенсивности. Если связать множество таких оптических волокон в пучок, чередование импульсов света и затемненных промежутков на выходе из такого оптоволоконного кабеля будет строго соответствовать сигналу, поступившему в него на входе. Этот принцип сегодня широко используется в современных медицинских технологиях (в частности, в артроскопии), когда тонкий пучок оптических волокон вводится в организм пациента сквозь крохотный надрез или естественное устье и доставляется буквально к самому органу, на котором производится микрохирургическая операция, позволяя хирургу в буквальном смысле видеть на экране монитора, что и как именно он оперирует.

Не менее широкое применение нашло полное внутреннее отражение и в области высокоскоростной передачи информации по оптоволоконным телефонным линиям связи. Посылая модулированные оптические сигналы вместо электромагнитных, мы получаем возможность на несколько порядков ускорить передачу информации по телекоммуникационным сетям. На самом деле, во всех по-настоящему индустриально развитых странах мира вся телефония уже переведена на оптоволоконную связь.

### 3.2. Отражение на границе раздела двух прозрачных сред

Формулы Френеля для отражения на границе раздела двух прозрачных сред имеют следующий вид.

Для луча, поляризованного перпендикулярно плоскости падения:

$$R_s = \left[ \frac{\sin(\varphi' - \varphi)}{\sin(\varphi' + \varphi)} \right]^2 = \left[ \frac{n_1 \cos \varphi - n_2 \cos \varphi'}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \varphi'} \right]^2 \quad (2.2.1a)$$

Для луча, поляризованного параллельно плоскости падения:

$$R_p = \left[ \frac{\operatorname{tg}(\varphi' - \varphi)}{\operatorname{tg}(\varphi' + \varphi)} \right]^2 = \left[ \frac{n_1 \cos \varphi' - n_2 \cos \varphi}{n_1 \cos \varphi' + n_2 \cos \varphi} \right]^2 \quad (2.2.1б)$$

На границе двух диэлектриков амплитуды падающей  $\vec{E}_{00}$ , отраженной  $\vec{E}_{01}$  и преломленной  $\vec{E}_{02}$  волн, связаны между собой формулами Френеля. В случае нормального падения на границу двух сред формулы Френеля имеют вид:

$$E_{01} = \frac{|n_1 - n_2|}{n_1 + n_2} E_{00}, \quad (3.6)$$

$$E_{02} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} E_{00}. \quad (3.7)$$

Коэффициент отражения

$$R = \frac{E_{01}^2}{E_{00}^2}. \quad (3.8)$$

Коэффициент пропускания

$$T = \frac{E_{02}^2 n_2 \cos \varphi_2}{E_{00}^2 n_1 \cos \varphi_1}. \quad (3.9)$$

где  $\varphi_1$  – угол падения,  $\varphi_2$  – угол преломления,  $n_1$  и  $n_2$  – коэффициенты преломления двух граничащих сред.

При нормальном падении

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2; \quad T = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (3.10)$$

Отражение естественного света, которую можно представить как некогерентную смесь двух линейно поляризованных волн с ортогональными направлениями поляризации, обладает замечательным свойством: при падении естественного света под углом  $\varphi = \varphi_{Br}$ , отразится только составляющая, поляризованная перпендикулярно плоскости падения, и отраженный свет будет полностью линейно поляризованным. В этом состоит закон Брюстера, открытый экспериментально в 1815 г. Угол  $\varphi_{Br}$  называется еще углом полной поляризации, а сумма углов падения и преломления равна  $\pi/2$ . Из закона преломления получаем  $\operatorname{tg} \varphi_{Br} = \frac{n_2}{n_1}$ .

При угле Брюстера отраженная волна всегда линейно поляризована в направлении, перпендикулярном плоскости падения, а волна, поляризованная в плоскости падения, не отражается вообще. Из сказанного следует, что эффект Брюстера возможен лишь при поляризации падающего луча в плоскости падения. Если же падающий луч поляризован перпендикулярно плоскости падения, то отраженный луч должен наблюдаться под любым углом падения.

В газовых лазерах торцевые окна разрядной трубки представляют собой плоскопараллельные стеклянные пластинки, расположенные под углом Брюстера к оси трубки. Благодаря этому излучение, распространяющееся вдоль оси трубки в образованном зеркалами открытом резонаторе и поляризованное в плоскости падения на пластинки, проходит сквозь них беспрепятственно, не испытывая отражения. В результате лазер генерирует свет, поляризованный в этой плоскости.

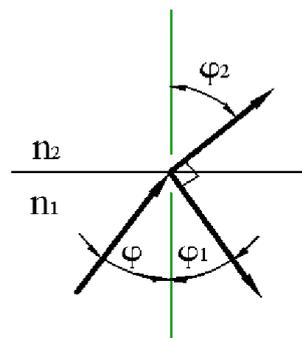


Рис. 3.3. К определению угла Брюстера

Рассмотрим угловую зависимость коэффициента отражения на примере границы раздела двух прозрачных сред с значениями показателя преломления, равными 1.0 (вакуум или воздух) и 2.0 (см. рис. 3.4).

Как видно из рис. 3.4, при падении луча из оптически менее плотной среды на поверхность более плотной коэффициент отражения  $R_s$  (для поляризации перпендикулярно плоскости падения) нелинейно возрастает с увеличением угла падения. Напротив, коэффициент отражения  $R_p$  (для поляризации параллельно плоскости падения) нелинейно убывает с увеличением угла падения, проходя через глубокий (почти до нуля) минимум при определенном значении угла, называемом углом Брюстера. Для стекла со значением  $n_2 \approx 1.5$  в воздухе или вакууме значение угла Брюстера составляет примерно  $56^\circ$ .

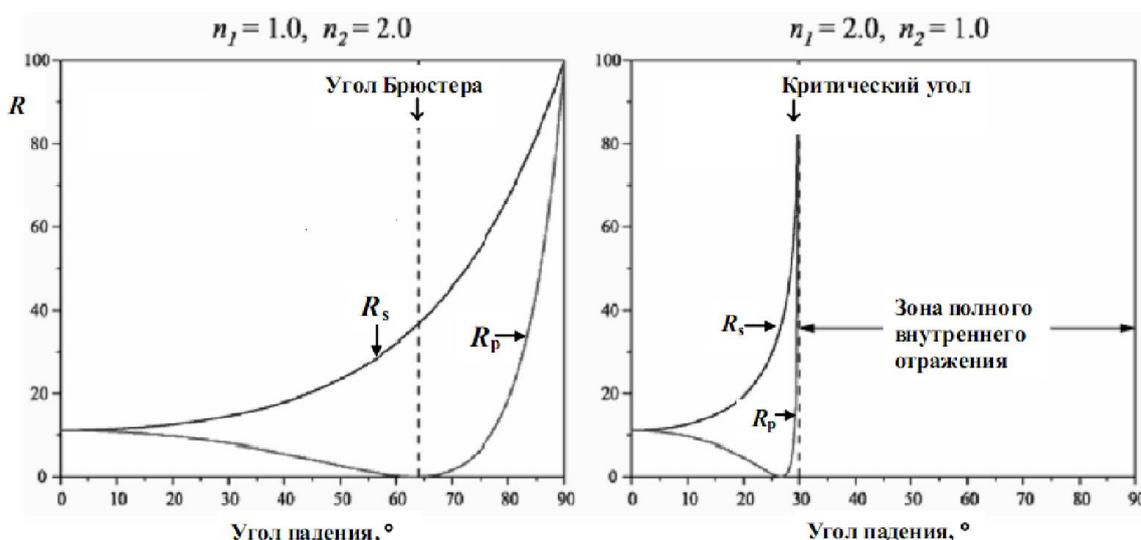


Рис. 3.4. Угловая зависимость коэффициента отражения для случаев падения луча (а) из менее плотной среды (вакуум) в более плотную ( $n_2 = 2.0$ ) и (б) из той же более плотной среды в менее плотную (вакуум).

Такое различное угловое поведение значений  $R_s$  и  $R_p$  приводит к тому, что при падении пучка неполяризованного света, характеризуемого коэффициентом отражения  $R = (R_s + R_p)/2$ , отраженный и преломленный лучи оказываются в той или иной степени поляризованными. В отраженном луче преобладает (или, при угле Брюстера, полностью доминирует)  $s$ -составляющая поляризации (этот эффект раньше даже использовался на практике для создания поляризаторов за счет многократного отражения). В преломленном луче преобладает  $p$ -составляющая поляризации.

Рис. 3.4 показывает далее, что при падении луча из оптически более плотной среды на поверхность менее плотной общая форма кривых угловой зависимости коэффициентов отражения  $R_s$  и  $R_p$  сохраняется. Однако возрастание обоих коэффициентов отражения с увеличением угла происходит гораздо быстрее, и их значения, равные 1.0 (100%) достигаются не при нормальном падении, как в предыдущем случае, а при определенном значении угла падения  $\phi \ll 90^\circ$ , которое называется критическим углом или углом полного внутреннего отражения. Для стекла со значением  $n_2 \approx 1.5$  в воздухе или вакууме значение критического угла составляет примерно  $41^\circ$ .

## 4. Оптическое бесцветное неорганическое стекло

### 4.1. Оптическое бесцветное неорганическое стекло

"Без оптического стекла нет ни познания природы, ни власти над ней", - писал в 1921 году основоположник отечественной оптической науки и промышленности академик Д.С. Рождественский. Для современного уровня развития оптико-электронной промышленности и оптики как науки эти слова еще более справедливы. Базовым устройством любого оптического или оптико-электронного прибора является оптическая система, основу разработки и производства которой определяет оптическое бесцветное неорганическое стекло. Большая номенклатура стекол с различными характеристиками является необходимым условием разработки оптических систем, удовлетворяющих все возрастающим требованиям к функциональным и массогабаритным характеристикам и к качеству образованного ими изображения.

Что такое стекло? Стекла, применяемые человечеством на протяжении большей части своей истории, были силикатными. Всегда ли оксид кремния необходим в составе стекла? Поскольку можно получить практически неограниченное число неорганических стекол, которые не содержат кремнезем, ответ очевиден: нет, кремнезем не является необходимым компонентом стекла. Традиционно стекло получают

охлаждением расплава. Всегда ли и необходимо плавление? Нет, можно получить стекла осаждением паров, посредством золь-гель-процессов в растворах и при облучении кристаллических веществ нейтронами. Большинство обычных стекол неорганические и неметаллические. В настоящее время применяется огромное число органических стекол. На протяжении последних лет стали распространены металлические стекла. Таким образом, очевидно, что определение стекла не может основываться на химической природе материала.

Какие же признаки определяют стекло? Все известные стекла характеризуются двумя основными свойствами. Во-первых, стекла не обладают упорядоченным расположением атомов. Во-вторых, что более важно, любое стекло характеризуется температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние. Таким образом, стекло можно определить как «аморфное твердое тело, не обладающее упорядоченной периодической атомной структурой и характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние, полученное путем переохлаждения расплава определенного химического состава, приобретающее в результате увеличения вязкости свойства твердого тела». Процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым

Исключительное значение стекла в нашей жизни объясняется его замечательными свойствами, резко отличающими его от всех известных нам материалов. Только стекло является носителем одновременно двух свойств, выраженных в предельно высокой степени, – прозрачности и химической устойчивости. В этом секрет «незаменимости» стекла, являющегося основным материалом для изготовления линз, призм, пластин и других деталей оптических приборов и систем, принимающих, передающих и трансформирующих оптическое излучение. Благодаря использованию в составах различных химических соединений оптические стекла обладают многообразием оптических и других физико-химических свойств, что позволяет создавать оптические системы с высокой степенью разрешения передачи изображения.

#### **4.1.1. Сырьевой состав стекла**

Физико-химические свойства стекла определяются его химическим составом. Состав стекла выражают в виде массовых процентов окислов, введенных в шихту посредством различных химических соединений. Такой состав называется синтетическим. Фактически он отличается от химического состава сваренного стекла вследствие улетучивания некоторых соединений и попадания в стекло окислов при

разъедании стенок сосудов при варке. Шихтовые материалы можно разделить на пять групп по их функции в стекловарении: стеклообразователи, ускорители варки стекла, глушители, красители, осветители. В зависимости от цели применения один и тот же компонент может быть отнесен к разным группам. Оксид алюминия  $Al_2O_3$ , например, используется как стеклообразователь в алюминатных стеклах, но в большинстве силикатных стекол он является модификатором свойств. Оксид мышьяка  $As_2O_3$  может быть, как стеклообразователем, так и осветлителем стекломассы в зависимости от цели, с которой он добавляется в шихту.

Самый важный компонент любой стекольной шихты - стеклообразователь. Химические вещества, такие как кремнезем ( $SiO_2$ ), борный ангидрид ( $B_2O_5$ ), фосфорный ангидрид ( $P_2O_5$ ), способны при охлаждении расплава переходить в стеклообразное состояние. Некоторые вещества, например, глинозем ( $Al_2O_3$ ), хотя и образуют стекло при сплавлении с другими веществами, но составляют его основу - структурную сетку стекла. Стеклообразующая основа оказывает основное влияние на ход дисперсии в стекле. Оптические стекла многокомпонентны, многообразие их оптических свойств достигается введением в состав в различных соотношениях окислов многих элементов периодической системы Менделеева. Например, чем больше в стекле кремнезема, тем меньше показатель его преломления. Увеличение окислов свинца в составе флинтowych стекол приводит к увеличению показателя преломления и средней дисперсии. Добавление глинозема способствует снижению кристаллизационной способности стекла.

Ускорители варки стекла - обычно это кремнефторид натрия  $Na_2SiF_6$  - интенсифицируют стекловарение. Они понижают температуру реакции силикатообразования на 100-200°C, способствуют более быстрому их протеканию.

Осветители вводят в шихту, чтобы видимые пузыри быстро выделялись из расплавленной стекломассы. Некоторые осветители входят в состав основных компонентов, например, сульфата натрия, селитры. Другие вводят в шихту в таких соединениях, как оксиды мышьяка, сурьмы, церия, хлорид натрия.

Красители окрашивают стекла в процессе их варки. По механизму действия красители подразделяются на молекулярные и коллоидные.

Глушители вводят в стекломассу для придания стеклу светорассеивающих свойств. В качестве глушителей чаще всего используют соединения фтора и фосфора.

В синтетический состав оптических стекол обычно входят 4-12 различных окислов. Так, например, синтетический состав одной из кроновых марок стекла выглядит следующим образом:  $SiO_2$  - 72%;  $B_2O_3$  - 8,15%;  $K_2O$  - 10,45%;  $Na_2O$  - 7,2%;  $CaO$  - 1,55%;  $MgO$  - 0,45%;  $Al_2O_3$  - 0,2%.

Обычные силикатные стекла хорошо пропускают всю видимую часть спектра и незначительную часть ультрафиолетовых и инфракрасных лучей. Поглощение ультрафиолетовой области спектра достигается увеличением содержания в стекле оксидов титана, свинца, хрома, сурьмы, трехвалентного железа и сульфидов тяжелых металлов. Поглощение инфракрасной области спектра достигается при окраске стекла  $Fe^{2+}$  и  $Ce^{2+}$ . Кварцевые стекла хорошо пропускают коротковолновую инфракрасную и ультрафиолетовую области спектра, а сернистомышьяковые стекла — длинноволновые инфракрасные излучения. Для пропускания ультрафиолетовых лучей содержание оксидов железа, титана и хрома в стекольной шихте должно быть минимальным. Стекла, пропускающие рентгеновские лучи, содержат оксиды легких металлов —  $L_2O$ ,  $BeO$ ,  $B_2O_3$ . Таким образом, изменяя химический состав стекол и применяя различные технологические приемы, можно получать специальные виды стекол с солнцезащитными свойствами, определяющими теплотехнические и светотехнические показатели светопрозрачных ограждений.

#### 4.1.2. Производство оптического стекла

Условия, необходимые для возникновения производства оптического стекла, появились впервые в середине XIX столетия в Германии в Йене, где молодой ученый физик Эрнст Аббе, занявшись проблемой оптического приборостроения, сумел вовлечь в свою деятельность две небольшие мастерские: оптическую — К. Цейса и стекловаренную — О.Шотта. Таким образом, под руководством Э. Аббе возникло первоклассное производство, которое в течение почти целого столетия сохраняло положение мирового монополиста в создании образцов новых оптических приборов и необходимых для них оптических стекол.

В России отсутствие оптической техники впервые было осознано во время русско-японской войны, когда наша артиллерия встретилась с японской, вооруженной оптическими прицелами.

В самом начале первой мировой войны в нашем отечестве с небывалой остротой встал вопрос о необходимости овладеть производством оптического стекла, необходимого, прежде всего, для изготовления военной оптики. Производство оптического стекла принадлежит к числу самых сложных технических задач. Основная причина этого — те исключительно высокие требования, которые предъявляются к качеству оптического стекла. Оптическое стекло есть самая однородная среда, известная в природе. Дистиллированная вода, налитая в сосуд и имеющая открытую поверхность испарения, менее однородна, чем кусок хорошего оптического стекла.

Оптическое стекло тогда умели варить только в трех местах земного шара: на заводах Парра-Мантуа во Франции, братьев Ченс в Англии и Шотта в Германии. Эти фирмы-монополисты до такой степени засекретили свои производства, что нельзя было найти ни одного человека – ни у нас, ни за границей – и ни одной книжки – ни русской, ни иностранной, – которые могли бы раскрыть в какой-либо степени эту тайну. Таким образом, в стремлении организовать производство оптического стекла пришлось полагаться на собственные силы. Было решено оптическое стекловарение организовать на Императорском фарфоровом заводе. В 1914 году первые попытки варки оптического стекла провел химик петербургского университета профессор В.Е. Тищенко. Опыты не удались. Оказалось, что печи завода не пригодны для варки оптического стекла. Разработкой новых печей занялся профессор Политехнического института В.Е. Грум-Гржимайло. Во второй половине 1915 года стекло в них было сварено, но оптического качества его достигнуть не удалось. Летом 1915 года при заводе для руководства организацией производства оптического стекла была создана весьма авторитетная научная коллегия в составе академика Н.С. Курнакова, профессоров Д.С. Рождественского, В.Е. Тищенко и В.Е. Грум-Гржимайло. На штатную должность заведующего отделом оптического стекловарения был привлечен молодой ученый ассистент кафедры химии Электротехнического института И.В. Гребенщиков. Был разработан обширный план экспериментирования. Шли месяцы. Работа кипела, но все труды продолжали пропадать даром.

Правительство России после длительных и трудных переговоров с иностранными правительствами и фирмами, проведенных при участии профессора Н.А. Пушина, договорилось с английской фирмой «Братья Ченс» о продаже за 600 000 рублей золотом технологии варки оптического стекла.

В феврале 1916 года Н.Н. Качалов выехал в Англию, заключил с братьями Ченс договор, ознакомился с технологическим процессом варки стекла, получил необходимые цифровые данные, чертежи и инструкции и, возвратившись на родину, организовал проектирование цеха оптического стекла по типу завода братьев Ченс. Тем временем на фарфоровом заводе в 1916 году была закончена постройка стекловаренной мастерской-шатра Грума с нефтяными печами, а затем и шатра Ченса с газовыми печами, построенными по купленным в Англии чертежам. Однако, установки Ченса так никогда у нас и не заработали, поскольку в шатре Грума удалось успешно освоить приобретенный за границей опыт и получить хорошее оптическое стекло.

В 1918 году из-за экономической разрухи, вызванной войной, деятельность оптического цеха начала затухать и в 1920 году остановилась окончательно. Появилась

опасность утраты приобретенного опыта. По инициативе Д.С. Рождественского Наркомпрос в 1918 году организовал Государственный Оптический институт (ГОИ), одной из первых задач которого стало восстановление производства оптического стекла. К 1927 году был создан и освоен в производстве набор оптических стекол, необходимый для производства оптических приборов. В дальнейшем на протяжении всего XX века проблем с обеспечением оптического приборостроения оптическими материалами не было.

Богатейшая информация по истории зарождения и развития стекловарения, стеклоделия, искусства стеклоделия на фоне исторических событий общего характера представлена в прекрасной книге Н.Н. Качалова «Стекло» [1].

Варки стекла является самой ответственной операцией стеклоделия, определяющей важнейшие количественные и качественные показатели производства, сопряженной с очень сложными физико-химическими явлениями, протекающими в чрезвычайно трудной для экспериментального исследования обстановке. Процесс варки стекла условно можно разделить на пять стадий: силикатообразование, стеклообразование, осветление, гомогенизация состава, охлаждение.

*Силикатообразование* – начальная стадия варки, во время которой в результате физических и химических процессов, в твердом состоянии образуются более сложные силикатные соединения. Протекает эта стадия при температуре от 800-1000°C. Компоненты шихты при прохождении этой стадии претерпевают ряд превращений: влага испаряется, гидраты, соли, низшие оксиды разлагаются и теряют летучие соединения; кремнеземы меняют свое кристаллическое строение. Выделяется большое количество углекислого газа CO<sub>2</sub>, который в виде пузырей поднимается на поверхность вязкого расплава; последняя выглядит как бы кипящей. На этой стадии образуется неоднородная частично остеклованная масса, пронизанная большим числом пузырей.

*Стеклообразование* – вторая стадия варки, во время которой происходит физический процесс растворения зерен шихты. На этой стадии заканчиваются все химические реакции. Температура – 1300-1400 °C. Стекломасса становится относительно однородной и прозрачной без непроваренных частиц шихты.

*Осветление* – характеризуется тем, что происходит удаление газовых включений в виде видимых пузырей. Из всех стадий процесса варки осветление и следующая за ней стадия гомогенизации – наиболее ответственные и сложные. В расплаве стекломассы находятся газы, образующиеся в результате разложения и взаимодействия компонентов шихты; испарения летучих веществ, специально введенных в шихту; попавшие в расплав из атмосферы.

При освещении удаляются только видимые пузыри. Часть газов остается в стекломассе, растворяясь в ней. Освещение происходит в результате того, что крупные пузыри поднимаются к поверхности и лопаются. По законам физики внутри крупных пузырей давление ниже, чем внутри более мелких. Поднимаясь более легко к поверхности, крупные пузыри по потоку всасывают содержимое более мелких пузырей, и стекломасса осветляется.

Эффективной мерой освещения является интенсивная продувка стекломассы потоком крупных пузырей воздуха, который подается через сопла под давлением. Другой способ состоит в том, что в состав шихты вводят осветлители. Выделяющиеся при термическом разложении осветлителя газы способствуют образованию в стекломассе крупных пузырей (диаметром 1÷3 мм), отличающихся по составу от углекислоты, которой перенасыщен расплав стекломассы. Углекислота, парциальное давление которой невысоко, стремясь выровнять свое давление, переходит в образовавшиеся от разложения осветлителя пузырьки. Они укрупняются, подъемная сила их увеличивается, вследствие чего они поднимаются к поверхности и лопаются.

Гомогенизация – характеризуется тем, что к ее концу стекломасса освобождается от пузырей, свилей и становится однородной. Несмотря на то, что в печь поступает однородная хорошо перемешанная шихта, физические и химические процессы протекают неоднородно, поэтому и состав стекломассы в различных участках печи оказывается неоднородным. При повышенных температурах составляющие части стекломассы находятся в непрерывном естественном движении, поэтому локальные ее порции различного состава вытягиваются в направлении движения, образуя переплетные жгуты, нити, которые называются свилями. Если такое стекло резко охладить, то образуются свили.

Гомогенизация (усреднение) осуществляется за счет интенсивного движения вещества. Процесс усреднения стекла тесно переплетается с освещением. При варке стекла в промышленных печах стадии освещения и гомогенизации протекают одновременно. Важное значение для получения однородной стекломассы имеет ее искусственное перемешивание. Оно осуществляется введением в расплав керамической мешалки. После освещения и гомогенизации стекломасса по своему качеству полностью отвечает предъявленным к ней требованиям, однако из-за высокой температуры расплава и низкой вязкости сформировать его невозможно. Поэтому задача заключительной стадии стекловарения – подготовить стекломассу к формованию.

Охлаждение характеризуется тем, что температуру стекломассы понижают для создания вязкости, позволяющей формование. Стекломассу охлаждают плавно и постепенно, поскольку при резком охлаждении может нарушиться равновесие между жидкой и газовой фазой, что приведет к новому образованию газовых включений в виде мельчайших пузырьков (вторичной мошки). На рис.4.1. приведен типовой график технологического

процесса варки стекла.

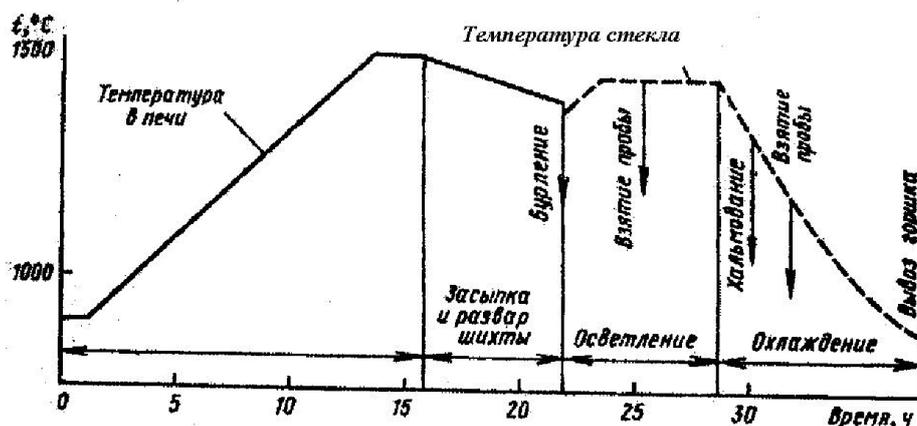


Рис.4.1. График технологического процесса варки стекла кронной марки.

Жидкая стекломасса, раскаленная до 1500°C и содержащая 15–20 % расплавленных щелочей, представляет собой исключительно агрессивное в химическом отношении вещество. Из какого же материала должен быть сделан предназначенный для варки стекла сосуд, стенки которого могли бы выдерживать долговременное соприкосновение с таким поистине чудовищным растворителем? Таким материалом оказалась глина. Она принадлежит к числу очень огнеупорных материалов и из нее изготавливают сосуды для варки стекла. До конца XIX века эти сосуды имели форму простых толстостенных горшков, цилиндрических или слегка расширяющихся кверху. В очень древние времена, когда техника стекловарения находилась в зачаточном состоянии, когда высокие температуры достигались с большим трудом, емкости стекловаренных сосудов были очень малы. Но с течением времени по мере развития оптического приборостроения и роста потребности в огромных массах стекла развивалась техника стекловарения, что привело к применению стекловаренных горшков, вмещающих до 2–3 т стекломассы. Это – один из типов, применяющихся сейчас сосудов для варки стекла, а служащие для этого печи называются «Горшковыми» печами.

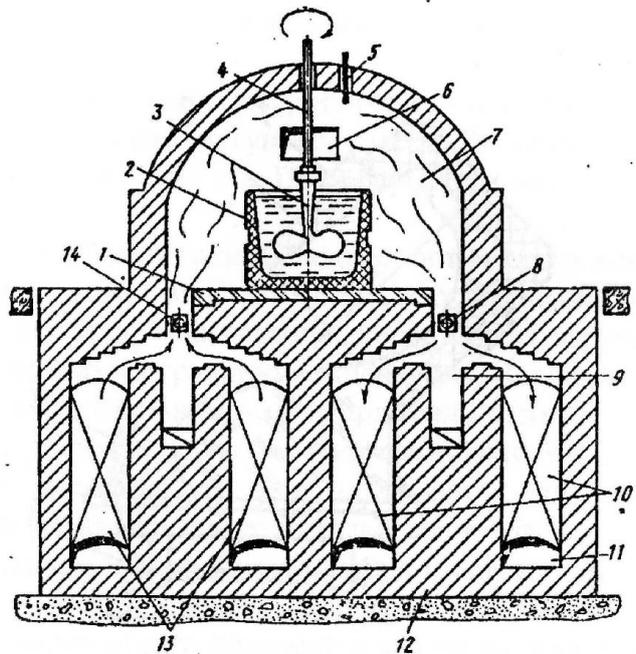


Рис. 4.2. Схема устройства  
стекловаренной печи  
периодического действия.

Печь (рис.4.2) состоит из основания 12 (сложенного из огнеупорного кирпича), 2 пар регенераторов 10 и 13 и рабочей камеры 7 с арочным сводом. На задней стенке рабочей камеры имеется окно 6 для засыпки шихты, взятия проб. Передняя стенка имеет проем для вставки и вывоза стекловаренного горшка 2. Рабочая камера обогревается пламенем от сгорания природного газа, подаваемого через две пары горелок 8 и 14. Температура в рабочей камере достигает 1550-1570° С, контроль осуществляется термопарой, установленной в верхней части камеры над горшком.

Регенератор – устройство для утилизации теплоты отходящих газов; конструктивно представляет собой камеру или несколько камер с множеством каналов.

Воздух поступает в предварительно разогретую левую пару регенераторов, нагревается до температуры 900 °С и смешивается с газом, поступающим от горелок 14. Образующаяся газообразная смесь сгорает в рабочей камере печи. Пламя омывает горшок с боков и сверху, горячие продукты сгорания уходят через горелочный канал правой пары регенераторов 10, обогреваю их и отводятся через борова в дымовую трубу. Дымовоздушный клапан периодически через определенной время переключают, в результате чего направление подачи газа перебрасывается с левой пары горелок 14 на правую 8, что меняет направление в печи. Для предотвращения засорения каналов регенераторов отходами стекломассы от вспенивания шихты и потеков горшка, печь оборудована вертикальными каналами – колодцами 9, через которые отходы периодически удаляются. В процессе варки стекломассу непрерывно перемешивают керамической мешалкой для достижения однородного состояния, для этого сверху устанавливаю стекломешальную машину, на конец штанги 4 машины при варке стекла надевают керамическую мешалку 3. Одним из этапов варки является осветление. На

этом этапе в стекломассе выделяется большое количество газов из веществ-осветлителей, добавляемых в шихту. Образующиеся крупные пузыри быстро поднимаются к поверхности, захватывая по пути более мелкие, которые в любом случае образуются при варке. По окончании плавки стекла горшок извлекается из печи и подвергается замедленному охлаждению, длящемуся 6-8 дней.

Однако, существуют также печи, предназначенные для массовой выплавки особо ходовых сортов стекла, например, оконного. Такие печи называют «ванными» печами и отличаются от «горшковых» не только своими огромными внешними габаритами, но также формой и величиной емкости, в которой находится стекло во время варки. Такие печи вошли в употребление во второй половине XIX века.

В ваннных печах расплавленная стекломасса заполняет прямоугольный бассейн, имеющий в ширину 7–8 м, а в длину до 30–35 м. Глубина слоя стекла, заполняющего бассейн, доходит до полутора метров. Это – поистине циклическая ванна. В нее входит больше тысячи тонн стекломассы, что соответствует целому железнодорожному составу сырых материалов. В отличие от горшковых печей варка стекла в ваннных печах протекает как непрерывный процесс. Под раскаленным добела сводом печи расплавленная масса стекла медленно непрерывным потоком течет вдоль стен канала, в то время как гигантские газовые горелки с ревом стелют свое пламя поперек этого потока, поддерживая температуру на уровне 1500°C. Верхнее строение печи, расположенное между горелками, – наиболее ответственная часть ее, в которой протекает варка стекла, и где господствуют наиболее высокие температуры, необходимые для завершения процессов стеклообразования. Продолжением печи служит «студочная», или «выработочная», часть, где путем постепенного охлаждения стеклу придается необходимая вязкость и откуда производится питание формующих машин стекломассой. Конструкция и размеры выработочной части печи бывают различными и зависят от типа выпускаемых изделий, а, следовательно, и от особенностей формующих машин. Расплавленная стекломасса, которой можно придать по желанию любую степень вязкости, очень податлива к применению самых разнообразных методов формирования. В каждом отдельном случае, для каждого изделия можно подобрать тот метод, который окажется технически и экономически наиболее выгодным. Кажется, не существует такого способа придания формы изделию в какой-либо отрасли промышленности, который не применялся бы в стекольном производстве.

Подобно металлу стекло отливают и штампуют, пользуясь такими же формами, штампами, приспособлениями и станками. Так же, как при производстве стальных

листов стекло прокатывают на столах и между вальцами. Стекло прессуют как глину или пластмассу. Но, кроме этих приемов формования, в стекольном производстве особенно широко используются методы, не применимые ни к какому другому материалу. Именно эти методы, присущие только стекольному производству, особенно выгодны. Они и обеспечивают стеклянным изделиям их пресловутую дешевизну и широкую доступность. Только благодаря этим способам придавать просто, быстро и дешево стеклянным изделиям необходимую форму мы имеем дневной свет в наших жилищах и широко пользуемся в нашем быту самой гигиеничной, самой красивой и самой дешевой посудой.

К специфическим методам формирования стеклянных изделий относятся метод «вытягивания» и метод «выдувания». Если первый из них изобретен сравнительно недавно, предельно прост и успешно решает задачу изготовления стеклянных листов, то второй метод известен давно, ему две тысячи лет. Этот метод и сейчас в модернизированном виде, как один из наиболее успешно механизированных методов, применяется для изготовления полых стеклянных изделий во всем бесконечном разнообразии их форм, величин и назначений.

Методом горячего формования изготавливается подавляющая часть стекольной продукции. Однако, нередко окончательную форму стеклянному изделию придают, когда оно уже совершенно остынет и приобретет механические свойства твердого тела. В таком состоянии стекло можно также подвергать самым разнообразным способам механической обработки. Стекло можно так же пилить, как деревянную доску, при помощи дисковых пил, в кромку которых зачеканивают алмазный или какой-нибудь другой особо твердый порошок. Стекло можно сверлить обыкновенными стальными сверлами, применяя специальную смачивающую жидкость. Стекло можно колоть на куски при помощи простого инструмента, напоминающего обыкновенный колун, но действующего не ударом, а постепенно нарастающим давлением. Стекло можно обрабатывать на токарном станке резцами из особо твердой стали, снимая стружку и вытачивая фигурные колонки совершенно так, как это делает токарь по дереву или металлу. Наконец, стекло шлифуют и полируют, применяя обычные абразивные порошки, инструменты и методы, давно известные и широко используемые в металлообрабатывающей, камнетесной и других видах промышленности.

В настоящее время все перечисленные способы горячего и холодного формирования стеклоизделий механизированы. Служащие для этой цели машины отличаются исключительным разнообразием типов, что объясняется, прежде всего, разновидностью форм и размеров изготавливаемых изделий. Если охлаждать на

открытом воздухе без всяких мер предосторожности чугунную отливку, то благодаря большой теплопроводности металла охлаждение отливки будет идти равномерно, при этом температура ее наружных и внутренних частей в любой момент охлаждения будет приблизительно одинаковой. В отличие от металла стекло очень медленно проводит тепло, а поэтому при быстром остывании температура внутренних частей отливки будет значительно выше температуры наружных частей. Когда наружные слои отливки затвердеют и остынут до комнатной температуры, внутри стекломасса может оказаться еще в жидком состоянии и иметь высокую температуру порядка 1000 °С. Известно, что все тела при охлаждении сжимаются. Следовательно, при дальнейшем охлаждении внутренняя часть отливки будет продолжать сжиматься, что может привести к ее разрушению. Если же наружная часть отливки окажется достаточно прочной, то в стеклянном теле возникнут напряжения: растягивающие – во внутренней части отливки и сжимающие – в ее наружной части. Стекло, находящееся в таком напряженном состоянии, называют «закаленным». Закаленное стеклянное тело характеризуется присутствием внутренних, как сжимающих, так и растягивающих, напряжений, находящихся в состоянии равновесия. Иногда достаточно ничтожной причины, чтобы это равновесие нарушилось и напряженное тело разлетелось вдребезги. Примером подобного рода закаленного стекла могут служить так называемые «батавские слёзки» – капли расплавленного стекла, которые падают в воду и застывают в виде маленьких грушевидных телец с остроконечными хвостиками. Они настолько сильно закалены от резкого охлаждения, что если отломить их хвостик, они с взрывом разлетаются в стеклянную пыль. Если же стеклянные изделия охлаждать медленно и так, чтобы во время всего периода охлаждения не возникло большой разницы в температурах наружных и внутренних слоев, напряжений не образуется. Такое изделие (такое стекло) называется «отожженным». Ему не угрожает опасность внезапного разрушения, и оно не боится поверхностных повреждений. Поэтому всякое стеклянное изделие, каким бы методом оно не формировалось, непременно подвергается тщательному отжигу, т.е. медленному охлаждению в специально предназначенных для этого печах. Охлаждение должно происходить очень равномерно и тем медленнее, чем больше толщина детали. очень крупные стеклянные детали, например, линзы астрономических объективов, достигающие одного метра в диаметре, отжигаются с большой осторожностью в течение нескольких месяцев. Остаточные напряжения приводят к двойному лучепреломлению в стекле, а, следовательно, и к ухудшению качества образованного изображения.

После остывания куски стекла сортируются по размерам и качеству, затем годные отправляются для дальнейшей обработки. В целях сокращения времени на механическую обработку оптические детали изготавливаются не из обычных кусков стекла, полученных после варки, и из специальных прессованных плиток или заготовок (например, двояковыпуклых заготовок для изготовления линз). Во избежание натяжений, вызываемых неравномерным охлаждением массы, полученные таким способом заготовки нагревают до 500 °С и затем подвергаются исключительно медленному охлаждению в электрических печах, так называемому отжигу. Если при этом температура упадет резко, в стекле возникнут натяжения, которые приведут к появлению анизотропии. Также может образоваться вторичная мошка.

После отжига получившуюся заготовку исследуют с помощью оптических приборов контроля качества и составляют карту дефектов, на которой указывают размеры, местоположение и характер пороков стекла. Карта дефектов нужна для того, чтобы решить, каким образом обрабатывать данную заготовку в дальнейшем.

#### 4.1.3. Дефекты оптического стекла

Получить стекло, полностью свободное от дефектов, практически невозможно. К недостаткам оптического стекла относят камни, пузыри, мошку, дымки, свили и натяжения.

- **Камни** представляют собой мелкие непрозрачные частицы, отделившиеся от горшка во время варки стекла, или нерасплавившиеся частицы шихты. Небольшое количество и малые размеры камней, если они не находятся в фокальной плоскости или вблизи нее, на качество изображения не влияют, так как задерживают лишь незначительную часть проходящего через стекло света.
- **Пузыри** образуются в процессе варки стекла ввиду выделения газов составными частями шихты, вступающими в реакцию. Практически неизбежны при изготовлении стекла. Пузыри вызывают светорассеяние и некоторую потерю яркости изображения, так как лучи света, преломляясь на поверхностях пузырей под значительно большими углами, чем на остальной площади линзы, почти полностью поглощаются внутренними поверхностями камеры и оправы объектива.
- **Мошка** представляет собой большое скопление в массе стекла мельчайших пузырей, занимающих значительную часть его объема. Мошка вызывает рассеяние большого количества проходящего через стекло света.

- **Дымки** имеют вид паутины или легкой волнистой дымки в среде стекла. Происходят в основном от спекания складок, образующихся в процессе прессовки, а также при спекании ранее не замеченных трещин.
- **Свилы** наблюдаются в массе стекла в виде прозрачных полосок или нитей вследствие неодинакового показателя преломления массы стекла. Представление о свиле может дать сравнение с каплей насыщенного сахарного раствора, введённой в стакан с водой. При растворении капля раствора будет образовывать в воде хорошо заметный след в виде волнистых полос и нитей.
- **Натяжения** происходят от неоднородности стекла, вызванной неравномерным охлаждением при его изготовлении или чрезмерных давлений на стекло при закреплении его в оправках. В обычных условиях они незаметны на глаз, поэтому выявляются проверкой стекол при помощи специального прибора — полярископа.

#### 4.1.4. Оптические постоянные

Основными оптическими постоянными оптического стекла являются: *показатель преломления -  $n_d$ , средняя дисперсия –  $(n_{d3} - n_{d2})$ , коэффициент дисперсии  $v_d$ .*

##### **Показатель преломления**

Показатель преломления  $n_d$  определяется как отношение скорости распространения электромагнитного излучения в воздухе к скорости его распространения в стекле. Показатель преломления зависит от длины волны излучения.

Для того чтобы гарантировать точность привязки измеряемых значений к шкале длин волн, измерения показателя преломления бесцветных оптических материалов выполняются для определенных спектральных линий, возбуждаемых электрическим разрядом в парах различных элементов. Длины волн, соответствующие этим спектральным линиям, измерены с очень низкой погрешностью. Наиболее часто используемые линии перечислены в табл.4.1.

Длины волн и буквенные обозначения спектральных линий, используемых при измерении показателя преломления бесцветных оптических материалов

Таблица.4.1.

Длина волны, нм	Символ линии	Химический элемент
365,0146	i	Hg
404,6561	h	Hg
435,8343	g	Hg
479,9914	F'	Cd
486,1327	F	H
546,0740	e	Hg
587,5618	d	He
589,2938	D	Na*)
643,8469	C'	Cd
656,2725	C	H
706,5188	r	He
852,1100	s	Cs
1013,980	t	Hg

Система понятий и терминология, используемые в прикладной оптике и технологии оптических материалов, была создана во второй половине девятнадцатого века усилиями немецкого ученого Эрнста Аббе.

Главный показатель преломления  $n_{\lambda_1}$  – это значение показателя преломления при некоторой фиксированной длине волны  $\lambda_1$ , расположенной примерно посередине видимого диапазона. Во времена Аббе в качестве главного показателя преломления было принято его значение для желтой D-линии натрия,  $n_D$ . Однако в дальнейшем выяснилось, что это не одиночная линия, а тесный дублет, и положение центра этого дублета измеряется, естественно, с гораздо меньшей точностью, чем положение одиночных линий. Поэтому в качестве главного показателя преломления стали принимать его значение для желто-зеленой e-линии ртути,  $n_e$  (так было принято во французской фирме Sovirel, позднее поглощенной фирмой Corning, США, и в документации российских производителей).

Средняя дисперсия  $n_{\lambda_3} - n_{\lambda_2}$  – это разность двух значений показателя преломления при некоторых фиксированных длинах волн  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , расположенных по краям видимого диапазона. Во времена Аббе в качестве средней дисперсии была принята разность  $n_F - n_C$  для голубой и красной линий водорода (табл.4.1). В

дальнейшем группа производителей, переходившая на использование главного показателя преломления  $n_e$ , перешла одновременно и на использование средней дисперсии  $n_{F'} - n_{C'}$ , где  $F'$  и  $C'$  – голубая и красная линии кадмия, очень близкие по положению на шкале длин волн к вышеуказанным линиям.

*Коэффициент дисперсии* –  $v_{\lambda l}$ , задается выражением:

$$v_{\lambda l} = (n_{\lambda 1} - 1) / (n_{\lambda 3} - n_{\lambda 2}), \quad (4.1)$$

где  $n_2$  и  $n_3$  – показатели преломления для длин волн, ограничивающих какой-либо диапазон спектра, а  $n_l$  – показатель преломления для длины волны, расположенной внутри диапазона. Для видимого диапазона во времена Аббе было принято представлять коэффициент дисперсии (число Аббе) в виде  $v_D = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$ , а в настоящее время основным коэффициентом дисперсии (число Аббе) –  $v_e = (n_e - 1)/(n_{F'} - n_{C'})$ .

### **Частные дисперсии и относительные частные дисперсии**

*Частные дисперсии* – это разности  $n_{\lambda 4} - n_{\lambda 5}$  двух значений показателя преломления при некоторых произвольно выбранных длинах волн  $\lambda_4$  и  $\lambda_5$ , не совпадающих с длинами волн  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , выбранными для расчёта средней дисперсии (и как правило, с более узким спектральным интервалом).

*Относительные частные дисперсии*  $P_{\lambda_4 \lambda_5}$  – это отношения частных дисперсий к средней дисперсии.

$$P_{\lambda_4 \lambda_5} = \frac{n_{\lambda_4} - n_{\lambda_5}}{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_3}}$$

Частные дисперсии и относительные частные дисперсии служат для детализации зависимости изменений показателя преломления стекла от изменений длины волны. Такая детализация необходима при расчёте высококачественных ахроматических и апохроматических компонентов, поскольку учёт хода относительных дисперсий, на этапе выбора стёкол, позволяет в дальнейшем значительно уменьшить вторичный спектр. Так как, в общем случае, величина вторичного спектра пропорциональна отношению разности частных дисперсий выбранной пары стёкол к разности показателей средних дисперсий этих стёкол.

$$\Delta S = f' \frac{P_1 - P_2}{V_1 - V_2},$$

где:  $P_1$  и  $P_2$  – относительные частные дисперсии;

$V_1$  и  $V_2$  – коэффициенты средней дисперсии;

$f'$  – фокусное расстояние объектива.

Для большинства оптических стёкол зависимость относительных частных дисперсий от коэффициента средней дисперсии (числа Аббе) близка к линейной. Соответствующую прямую принято называть “нормальной”. В отечественном каталоге бесцветных оптических стекол в качестве нормальной принята прямая, проходящая через координаты  $P_{F,e}$  и  $v_e$  стекол марок К8 и Ф13 (рис.4.3). Тангенс угла  $\beta$  наклона этой прямой выражается в виде уравнения:  $\operatorname{tg} \beta = (P_x - P_y) / (v_e x - v_e y)$ .

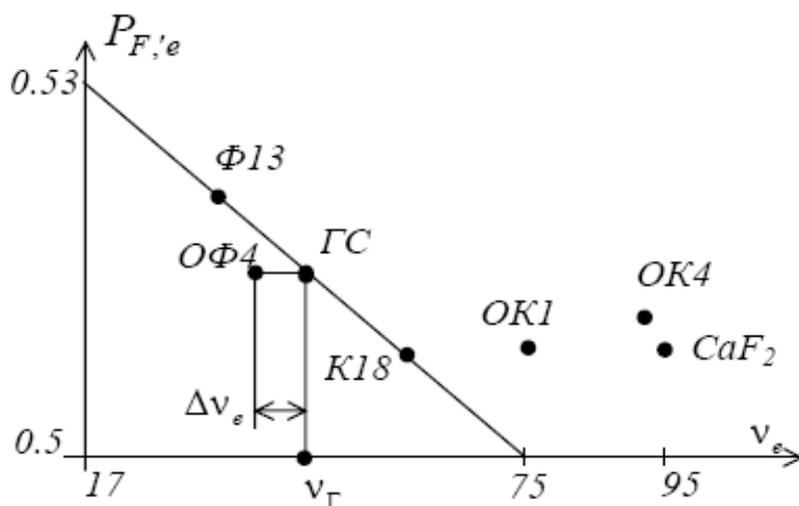


Рис. 4.3. Нормальная прямая.

Стёкла с незначительным отклонением хода частных дисперсий ( $\Delta v_{\lambda 1} \leq 3$ ), и находящиеся вблизи нормальной прямой, принято называть "нормальными", а расположенные на большом удалении (имеющие большее отклонение хода частных дисперсий) - "особыми".

#### 4.1.5. Нормируемые показатели качества неорганического оптического стекла

Впервые полученный однородный материал с точно измеренными значениями оптических характеристик еще не может считаться полноценным оптическим материалом. Для обеспечения перспектив его практического применения необходимо стандартизовать значения его оптических и технологических характеристик и соответственно оценить допускаемые пределы их разброса от синтеза (варки или плавки) к синтезу.

Нормируемые характеристики – это те, которые контролируются непосредственно на производстве для каждой партии материала. Ввиду принципиальных различий технологии синтеза и сфер применения оптических

кристаллов разных типов виды нормируемых характеристик и системы их контроля могут существенно варьировать от кристалла к кристаллу. Наиболее унифицированная и подробная система контроля нормируемых характеристик развита для оптических стекол, которая и будет рассмотрена ниже.

Нормируемыми характеристиками оптических стекол принято считать следующие:

- отклонение главного показателя преломления конкретной варки стекла от его номинального значения;
- отклонение средней дисперсии конкретной варки стекла от номинального значения;
- однородность партии заготовок стекла по показателю преломления;
- однородность партии заготовок стекла по средней дисперсии;
- оптическая однородность;
- бессвильность;
- двойное лучепреломление;
- пузырность;
- интегральный коэффициент ослабления (только в России).

Для каждой нормируемой характеристики устанавливается свой набор классов и/или категорий качества. Численные значения характеристик, соответствующих определенным классам/категориям качества, периодически изменяются в направлении ужесточения требований.

Необходимость контроля отклонений главного показателя преломления и средней дисперсии от их номинальных значений, закрепленных в соответствующей нормативной и технической документации, обусловлена тем, что малые вариации влагосодержания и гранулометрического состава исходных компонентов и температур варки и отжига и длительности этих процессов, не выходящие за технологически обусловленные пределы, а также вариации атмосферной влажности обуславливают некоторые вариации составов сваренных стекол, влияющие на значения их оптических характеристик. Для контроля этих характеристик производятся измерения значений показателя преломления каждой варки конкретного стекла на образцах в виде призм с использованием гониометров различных марок. Допускаемые отклонения главного показателя преломления и средней дисперсии или коэффициента дисперсии, соответствующие определенному классу/категории качества, различаются в зависимости от прикладной задачи, решаемой с

применением стекол данной категории качества, и общего уровня требований к качеству, установленных фирмой или страной- производителем. ГОСТ 23136-93 устанавливает пять категорий качества, соответствующих значениям отклонений от  $\pm 2 \times 10^{-4}$  до  $\pm 20 \times 10^{-4}$  для главного показателя преломления и от  $\pm 2 \times 10^{-5}$  до  $\pm 20 \times 10^{-5}$  для средней дисперсии (табл. 4.2).

Категории показателя преломления и средней дисперсии оптического стекла (ГОСТ 23136-93).

Таблица 4.2

Нормируемый параметр	Предельные отклонения для категорий				
	1	2	3	4	5
Показатель преломления $n_e \cdot 10^{-4}$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 5$	$\pm 10$	$\pm 20$
Средняя дисперсия $n_F - n_C \cdot 10^{-5}$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 5$	$\pm 10$	$\pm 20$

Две последующих характеристики - однородность партии заготовок стекла по показателю преломления и однородность партии заготовок стекла по средней дисперсии – требуют пояснения. Дело в том, что для крупных партий заготовок, используемых в массовом производстве каких-либо оптических систем, количество стекла одной варки просто недостаточно. Поэтому производителям приходится составлять такие партии из стекла нескольких варок, подбирая эти варки возможно ближе по их оптическим характеристикам. Некоторые неизбежные различия этих варок по отклонениям показателя преломления и средней дисперсии от номинальных значений вносят дополнительный разброс, который и контролируется с помощью такого понятия, как «однородность партии заготовок».

### **Оптическая однородность**

Оптическая однородность стекла характеризует степень постоянства показателя преломления в объеме материала заготовки. При установившейся температуре и данной длине волны показатель преломления должен быть одинаков в каждом элементарном объеме стекла. Физически однородное оптическое стекло является гомогенным и изотропным материалом. Оптическая гомогенность означает, что коэффициент преломления материала одинаков во всех точках. Оптическая изотропность – это одинаковые оптические параметры по любому направлению. Требования оптической гомогенности и изотропности связаны. Отклонения требований и их нарушения вызывают отклонения оптических свойств материала. Изменения

коэффициента преломления от точки к точке приводят к искривлению траектории лучей в материале. Углы отклонения от прямолинейности, в общем, не велики, но они пагубно отражаются на разрешающей способности линз. Наличие нежелательных внутренних напряжений в материале ведут к возникновению оптической анизотропии. Борьба с этими явлениями можно за счёт выполнения технологических операций. Большое внимание уделяется вопросам химической однородности и гомогенности оптических материалов, которая обеспечивается тщательным механическим размешиванием расплава (гомогенизация). Процесс размешивания — ответственная технологическая операция изготовления стекла, где недопустимы пороки материала — свили, пузыри, различные включения. Также недопустимы внутренние механические напряжения, которые возникают в процессе неравномерного остывания заготовок будущих линз при их последующей механической обработке и которые уменьшаются при специальном охлаждении заготовок (тонкий отжиг заготовок). Например, самое крупное в мире (на тот момент) шестиметровое в диаметре зеркало для телескопа, установленное в телескопе БТА (Специальная астрофизическая обсерватория РАН, посёлок Нижний Архыз Зеленчукского района Карачаево-Черкесии), было изготовлено на Ленинградском оптико-механическом объединении (ЛОМО). Литая 70-тонная заготовка зеркала очень медленно остывала в специальном помещении с постоянной скоростью 0,03 градуса в час, и этот процесс длился около трёх лет. Заготовка всё это время находилась в тепловом равновесии с окружающей средой, температура которой очень медленно и плавно снижались.

Однородность – основное свойство оптического стекла, отличающее его от стекла иного назначения. Однако даже в оптическом стекле однородность нарушается: образуются свили, возникают напряжения и структурные неоднородности стекла. Поэтому необходимо определить ту степень однородности стекла, которая еще обеспечит прибору нужное качество.

### **Назначение категории**

Стекло **1 категории** оптической однородности (предел разрешения и дифракционное изображение точки такое же, как у идеальной системы). Стекло 1 категории следует назначать у интерференционных, астрономических, геодезических приборов, коллиматоров, микроскопов, т.к. в спектральных приборах, относящихся к классу дифракционно-ограниченных оптических систем, где не допускаются искажения фронта волны.

**2-3 категории** оптической однородности назначается в промежуточных оптических системах, в зависимости от того, где стоит деталь – точные зрительные

трубы, прицелы, визиры, некоторые репродукционные объективы, имеющие высокое качество изображения, телеобъективы.

**3-4 категории** оптической однородности назначается для систем геометрически ограниченных оптических систем, структура и качество изображения которых определяются геометрическими aberrациями (фото-кинообъективы, окуляры, оборачивающие системы, конденсор).

**4-5 категории** оптической однородности назначается для вторых компонентов телеобъективов, менисков широкоугольных объективов, для коллекторов, окуляров, луп, конденсоров, призм, сеток.

Для защитных стекол, призм, светофильтров оптическая однородность ставится в зависимости от их положения в приборе.

На изменении разрешающей способности основан метод оценки однородности заготовок стекла размером до 250 мм. Критерием является численное значение отношения угла разрешения дифрактометра, в параллельный пучок которого введена заготовка, к теоретическому углу разрешения самой установки (ГОСТ 3518-80).

В зависимости от величины этого отношения стекло разделено на пять категорий (табл. 4.3).

Категории однородности оптического стекла (ГОСТ 23136-93)

Таблица 4.3

Категория	1	2	3	4	5
Отношение $\varphi/\varphi_0$ не более	1,0	1,0	1,1	1,2	1,5

Неоднородность показателя преломления до сих пор оценивается и нормируется зарубежными фирмами и российскими производителями существенно различным образом. Международный стандарт ISO10110 предусматривает прямой экспериментальный контроль неоднородности показателя преломления и устанавливает шесть классов неоднородности показателя преломления, перечисленных в табл. 4.4

Категории однородности оптического стекла (международный стандарт ISO10110)

Таблица 4.4

Класс	Допустимая разность значений показателя преломления, $\Delta n \cdot 10^6$
0	$\pm 50$
1	$\pm 20$
2	$\pm 5$
3	$\pm 2$
4	$\pm 1$
5	$\pm 0,5$

Российскими исследователями и производителями оптических стекол было показано, что отсутствие структурной неоднородности показателя преломления всех стекол, кроме кварцевого стекла (и, как выяснилось позднее, титаносодержащих флинтгов), может обеспечиваться соблюдением технологического регламента их отжига. Поэтому гарантией автоматического соблюдения однородности показателя преломления считалось обеспечение качества стекла по двум следующим нормируемым характеристикам – бессвильности и двойному лучепреломлению.

*Бессвильность* (нормируемая характеристика качества стекла по свиллям, принятая в России) подразумевает отсутствие свилей грубее первой и/или второй категорий, установленных стандартом (ГОСТ 3521- 89). За рубежом свильность стекла также нормируется, но иначе: согласно международный стандарт ISO10110 устанавливает пять классов свильности в зависимости от суммарной эффективной площади свилей в оптической детали. И российские производители оптических стекол, и фирма Шотт осуществляют контроль свилей дифракционно-теневым методом на установке с малой точечной диафрагмой. В США принята несколько иная методика, уступающая по точности дифракционно-теневого методу.

#### Категории свильности оптического стекла ГОСТ 23136-93

Таблица 4.5

Категория	Характеристика свильности
1	Не допускаются свили, обнаруживаемые при просмотре на установках, градуированных по контрольному образцу сравнения 1-й категории по ГОСТу 3521-81 или по образцу сравнения для инфракрасной области
2	Не допускаются свили, обнаруживаемые при просмотре на установках,

градуированных по контрольному образцу сравнения 2-й категории по ГОСТу 3521-81 или по образцу сравнения для инфракрасной области
---

В зависимости от числа направлений просмотра в которых заготовка стекла должна соответствовать указанной категории, установлены два класса свильности (табл.4.6)

#### Классы свильности оптического стекла ГОСТ 23136-93

Таблица 4.6

Класс	Число направлений просмотра
А	Два взаимно перпендикулярных
Б	Одно

При выборе показателя необходимо учитывать положение детали в оптической системе. Для линз всех систем назначается наивысшая категория по ГОСТ, 1Б или 2Б для некоторых марок СТК7, 9, 12, 19. Для конденсорных линз и для деталей, расположенных вдали от плоскости изображения допускается назначать бессвильность 2 категории.

Двойное лучепреломление, измеряемое на поляриметрах в направлениях наименьшего и наибольшего размера заготовки и выражаемое в единицах удельной разности хода лучей (нм/см), характеризует деформацию волнового фронта за счет остаточных термоупругих напряжений.

Российским каталогом 1990 года были установлены пять категорий качества по двойному лучепреломлению, соответствующих значениям удельной разности хода от 2 до 50 нм/см для стекол со значениями оптического коэффициента напряжений (коэффициента Брюстера) от  $2.0 \times 10^{-12}$  до  $2.8 \times 10^{-12}$  Па<sup>-1</sup>. Значение самой деформации волнового фронта может быть вычислено из данных измерений удельной разности хода лучей с использованием фотоупругих постоянных материала и его оптического коэффициента напряжений.

#### Категории двойного лучепреломления ГОСТ 23136-93

Таблица 4.7

Категория	Двойное лучепреломление, нм/см, не более, в стеклах с оптическим коэффициентом напряжения, В
-----------	--

	до 2	от 2 до 2,8	св. 2,8
1	1,5	3,0	3,0
2	4,0	6,0	8,0
3	7,0	10	13
4	10	15	20
5	35	50	65

В заготовках для поляризационных приборов, при просмотре в поляризованном свете в рабочем направлении не должны обнаруживаться просветленные участки.

*Пузырность* характеризует качество стекла по наличию не только самих пузырей, но и непрозрачных включений («каменной»), которые учитываются точно так же, как и пузыри. Имеются различия между способами контроля пузырности по российскому и международному стандартам. В российском каталоге 1990 года качество стекла по пузырности характеризовалось шестью классами (в зависимости от числа пузырей размером свыше 0.03 мм в 1 кг стекла) и девятью категориями (в зависимости от максимального допускаемого диаметра пузыря). Международный стандарт ISO10110 устанавливает категории качества стекла по пузырности в зависимости от суммарной эффективной площади пузырей и включений (в мм<sup>2</sup>), присутствующих в 100 см<sup>3</sup> стекла. Одиночные пузыри не влияют на разрешающую способность прибора. Увеличение числа пузырей приводит к экранированию света, увеличению его рассеивания. В деталях типа сеток, лимбов, расположенных в фокальной плоскости измерительных приборов, прижимных пластинах проекционных приборов, пузыри четко просматриваются и мешают наблюдению, число их должно ограничиваться, поэтому наивысшая категория пузырности назначается для оптических деталей, расположенных вблизи фокальной плоскости. Для сеток, шкал, лимбов, микроскопов, которые рассматриваются с большим увеличением, пузырность назначается 1 категории.

Пузырность категории 3-5-7 назначается в любительских фотоаппаратах, биноклях, зрительных трубах.

Дефекты, вносимые пузырями:

- рассеяние света;
- если при обработке пузырь вскрывается, то на полированной поверхности возникает углубление, называемое местной ошибкой;

- невозможность нанесения тонких рисунков (шкалы, сетки, лимбы) на детали, изготовленные из материала, содержащего пузыри, т.к. пузыри вносят искажения в передаваемое изображение;
- активные тела в лазерных резонаторах не допускают наличие пузырей, т.к. они являются концентраторами энергии при запуске лазера, что может привести к разрушению.

Камни приравниваются к пузырям и являются включениями, образующимися при попадании в стекломассу непроваренных частиц шихты, налета со стенок варочного сосуда и образовании кристаллов. Камни не допускаются в заготовках оптических деталей, так как являются источником возникновения трещин и напряжений в стекле при термических нагрузках.

По мере увеличения номенклатуры выпускаемых стекол и применения в качестве стеклообразующей основы наряду с кремнеземом других веществ появилась необходимость разграничения стекол флинт и крон на типы, а внутри типов на марки.

Оптические бесцветные стекла классифицируют по типам в зависимости от значений показателя преломления и коэффициента дисперсии. Марка присваивается стеклам определенного типа, имеющим различный химический состав и оптические характеристики. Обозначение марки содержит буквенное наименование типа стекла, порядковый номер. Для обозначения марок стекол используют также код, представляющий собой шестизначную цифру, в которой первые три цифры соответствуют трем цифрам после запятой значение показателя преломления  $n_e$ , вторые три – трем цифрам значения коэффициента преломления  $v_e$ . Например, ТФ5 или 762273 – стекло типа тяжелый флинт, имеющее пятый номер в этом типе, показатель преломления 1,76171, коэффициент дисперсии 27,32.

Для удобства выбора типов и марок стекол строится диаграмма Аббе в координатах  $n_e, v_e$ . Стекла каждого типа располагаются на поле диаграммы на строго ограниченных участках, за исключением стекол типа ОФ и ОК, которые могут находиться на разных участках

Диаграмма Аббе чрезвычайно удобна для совместного представления всех стекол каталога оптического стекла и других бесцветных материалов и для выбора пар оптических стекол, используемых для ахроматизации оптической системы

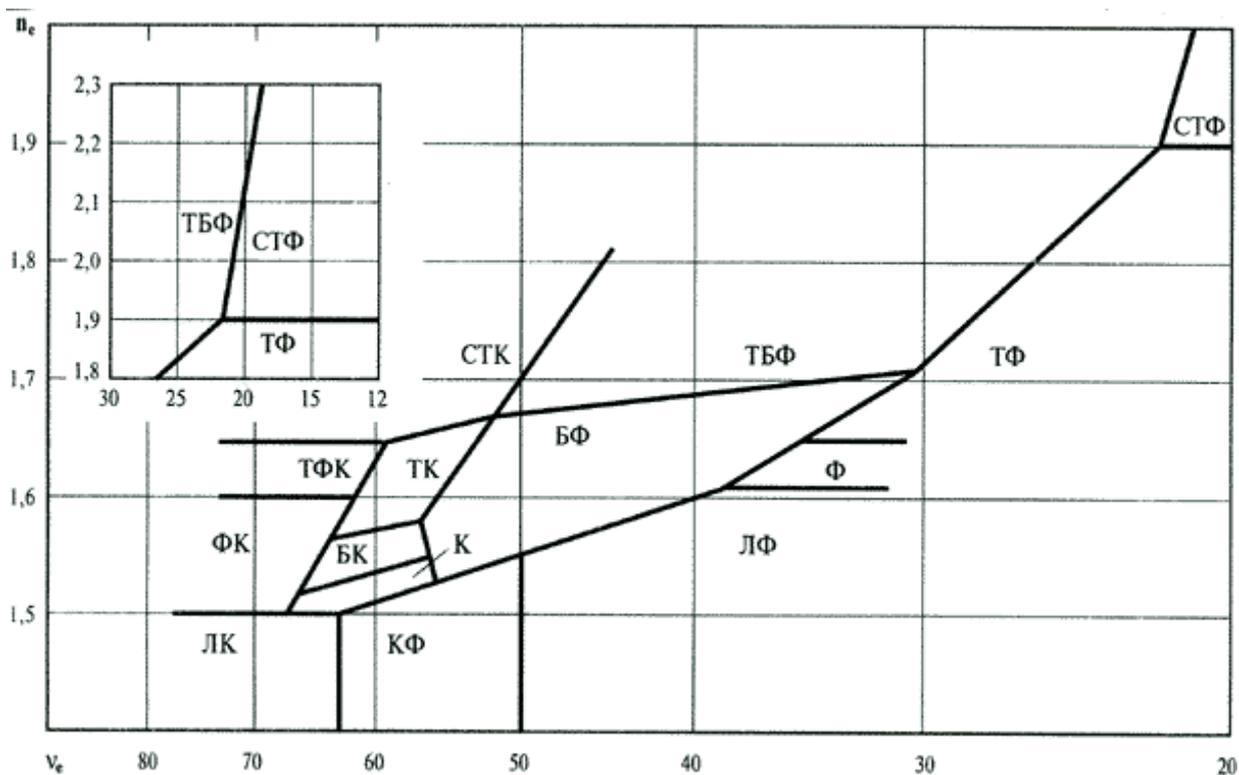


Рис. 4.4. Диаграмма Аббе: по оси  $x$  – число Аббе; по оси  $y$  – значение показателя преломления

#### 4.1.6. Система обозначения и классификации стекол

Оптические бесцветные стекла делят на две группы: флинты и кроны. Разделение это сложилось исторически и связано с тем, что для исправления хроматических aberrаций объектива дуплета применялась пара стекол, одно из которых (флинт) имело большое значение показателя преломления и малое значение коэффициента дисперсии, другое (крон) - меньшее значение показателя преломления и большее значение коэффициента дисперсии. Повышение значения показателя преломления достигалось, главным образом, введением в состав стекла окислов свинца  $PbO$ . Поэтому флинтами называли стекла с содержанием в составе более 3%  $PbO$ . В настоящее время к "флинтам" относят стекла с коэффициентом преломления  $> 1,60$  и коэффициентом дисперсии  $< 50$ , а к "кронам" - стекла с коэффициентом преломления  $< 1,60$  и коэффициентом дисперсии  $> 55$ .

Наименование и обозначение типов бесцветных оптических стекол в соответствии со стандартами России приведены в табл.4.8.

Типы оптических бесцветных стекол

Таблица 4.8

Наименование типа стекла	Краткое обозначение
Легкий крон	ЛК
Фосфатный крон	ФК
Тяжелый фосфатный крон	ТФК
Крон	К
Баритовый крон	БК
Тяжелый крон	ТК
Сверхтяжелый крон	СТК
Особый (с особым ходом дисперсии) крон	ОК
Кронфлинт	КФ
Баритовый флинт	БФ
Тяжелый баритовый флинт	ТБФ
Легкий флинт	ЛФ
Флинт	Ф
Тяжелый флинт	ТФ
Сверхтяжелый флинт	СТФ
Особый (с особым ходом дисперсии) флинт	ОФ

#### 4.1.8. Физико – механические свойства

##### Светопропускание

Спектральный коэффициент внутреннего (чистого) пропускания  $\tau_i$  определяется, как отношение выходящего потока излучения  $\Phi_{\text{вых}}$  к входящему потоку  $\Phi_{\text{вх}}$ . При этом

потери на отражение от граничных поверхностей исключены.

$$\tau_i = \Phi_{вх} / \Phi_{вых}$$

Интегральный коэффициент внутреннего пропускания для белого света  $\tau_A$  стандартного источника типа А (Т = 2856 К) определяется по показателю ослабления  $\mu_A$ , представляющему собой величину, обратную расстоянию, на котором поток излучения источника света типа А ослабляется в результате поглощения и рассеивания в стекле в 10раз.  $\tau_A = 10(-\mu_A L)$ , где  $L$ - толщина стекла.

Нормируемые значения показателя ослабления  $\mu_A$  и интегрального коэффициента внутреннего пропускания для белого света  $\tau_A$  приведены в разделе "Нормируемые показатели качества стекла".

### Устойчивость стекол к воздействию радиационного излучения

*Радиационная устойчивость* характеризует способность оптического материала сохранять оптические свойства под действием ионизирующего излучения. Например, большинство обычных оптических стекол под действием радиации (гамма и гамма-нейтронного излучения) окрашивается (темнеет), уменьшается светопропускание до определенного значения, зависящего от дозы радиации и химического состава. Устойчивость стекол к воздействию радиационного излучения характеризуется приращением оптической плотности  $\Delta D$  на 1 см толщины стекла при облучении дозой гамма-лучей  $10^4$ Р и  $10^5$ Р .

$$\Delta D = D_{обл} - D_o,$$

где  $D_o$ - оптическая плотность стекла в толщине 10 мм до облучения и  $D_{обл}$  – оптическая плотность стекла в толщине 10 мм после облучения.

Для обозначения радиационно-стойкого стекла к порядковому номеру марки основного стекла добавляется цифра 100 или 200 в зависимости от степени устойчивости. Например, радиационно-стойкое стекло марки Ф1 обозначается Ф101. В табл. 4.9 для радиационно-устойчивых стекол даны приращения показателя ослабления  $\Delta \mu_A$  после их облучения. при средней мощности дозы 1400 Р/ч.

Приращения показателя ослабления бесцветного радиационно-устойчивого оптического стекла

Таблица 4.9

Марка стекла	$\Delta \mu_A$ не более	Марка стекла	$\Delta \mu_A$ не более	Марка стекла	$\Delta \mu_A$ не более
ЛК103	0,040	ТК102	0,025	ЛФ105	0,110

ЛК105	0,050	ТК104	0,025	Ф101	0,070
К108	0,015	ТК114	0,025	Ф102	0,070
К114	0,045	ТК116	0,025	Ф104	0,070
К119	0,025	ТК120	0,020	Ф113	0,070
БК104	0,015	ТК121	0,065	ТФ101	0,080
БК106	0,015	БФ111	0,060	ТФ103	0,040
БК108	0,020	БФ112	0,045	ТФ104	0,045
БК110	0,040	БФ113	0,200	ТФ105	0,040
		БФ121	0,210	ТФ108	0,080
				ТФ110	0,040

Повышение радиационной устойчивости стекол достигается введением в их состав добавок, обычно окиси церия  $\text{CeO}_2$ , предотвращающих образования центров окраски. по оптическим характеристикам и физико-химическим свойствам радиационно-стойкие стекла практически не отличаются от своих аналогов основных стекол.

### **Механические свойства**

Стекла относятся к хрупким материалам. Их растрескивание обычно определяется внешними условиями, а не прочностью связей, образующих структурную сетку. Напряжение растрескивания стекол зависит от предыдущей обработки поверхности, внешних химических факторов и метода измерения напряжения. Кроме того, являясь хрупкими материалами, стекла подвержены разрушению в результате термического удара.

Другие механические свойства стекол зависят только от их собственной природы. Модуль упругости  $E$  определяется типом связей и структурой сетки, а твердость является функцией прочности связей и плотности упаковки атомов в структуре.

К механическим свойствам стекла относятся: плотность; упругость; прочность, твердость, удельная жесткость, фотоупругость.

*Плотность  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>)* - отношение массы стекла к его объему. Определяет массу заготовки и оптической детали, ее возможный прогиб под собственным весом, давление на опорные поверхности и т.п.

Упругие свойства материала позволяют определять деформацию деталей при обработке, креплении, от воздействия внешних факторов и характеризуются стандартными параметрами: модулем упругости ( $E$ , Па); модулем сдвига ( $G$  Па); коэффициентом Пуассона ( $m$ ), связанными между собой соотношением  $E = 2G(1 + m)$ .

Отношение деформации  $\varepsilon$  к приложенному напряжению  $\sigma$  является постоянной величиной. Она называется модулем упругости (модулем Юнга)  $E$  и определяется выражением:  $\sigma = E\varepsilon$ .

*Модуль упругости* характеризует изменение межатомных расстояний, происходящие в структуре под действием приложенной силы.

*Коэффициентом Пуассона* характеризует отношение поперечной и продольной деформации. Для оксидных стекол он изменяется от 0,2 до 0,3, а для стеклообразного оксида кремния составляет только 0,17.

*Модуль сдвига* связывает деформацию сдвига с величиной напряжения сдвига.

Наилучшими считаются материалы, обладающие максимальными упругими характеристиками.

*Прочность* - способность выдерживать нагрузки без разрушения, характеризуется значениями предельных напряжений ( $s$ , Па) на сжатие, растяжение, изгиб. Заметим, что оптическое стекло (наиболее часто используемое для изготовления оптических деталей) обладая сравнительно высокой прочностью на сжатие, имеет значения предельного напряжения на растяжение в 15-20 раз хуже, чем на сжатие.

Стекло является хрупким материалом, практически не обладающим пластическими свойствами и плохо сопротивляется действию ударных и изгибающих сил. Ударная (динамическая) прочность стекла и других оптических материалов значительно ниже "статической" прочности. Царапины, выколки и трещины приводят к появлению значительных напряжений в материале даже при относительно небольших нагрузках и могут вызвать разрушение или скол детали при ее обработке, закреплении и при эксплуатации. При механической обработке оптических материалов в поверхностном слое возникает трещиноватый слой (микротрещины Гриффита), который играет роль концентраторов напряжения. Поэтому обработка оптических деталей способом глубокого шлифования и полирования существенно повышает прочностные свойства оптических материалов.

*Твердость* – способность материала сопротивляться внедрению в него другого, более твердого тела, подразделяют на микротвердость и твердость по сошлифовыванию. Заметим, что высокая твердость сказывается отрицательно при шлифовке оптических деталей (увеличивает трудоемкость процесса) и положительно при их полировке, т.к. позволяет получить более точные поверхности.

*Микротвердость* характеризуют отношением нагрузки к площади отпечатка

при вдавливании алмазной пирамиды (по Виккерсу, HV) алмазного ромбовидного наконечника (по Кнопу, НК) - для контроля оптических материалов; алмазного конуса или стального шарика (по Роквеллу, HRC и по Бринеллю, HB) - для контроля металлов, а также шириной царапины, образующейся на поверхности материала (стекла) при царапании иглой (с радиусом закругления 2 мкм) или трехгранной пирамидой Бирбаума.

*Твердостью по сошлифовыванию* характеризуют сопротивление ряда оптических материалов разрушению свободным абразивом (т. е. скорость износа материала при шлифовке). Она определяется относительным значением ( $H_S$ ) твердости различных оптических материалов по сравнению с твердостью стекла К8 (твердость которого принимается за единицу) и равна отношению сошлифованного объема стекла марки К8 к объему данного материала, сошлифованного в тех же условиях. Например, наибольшая твердость по сошлифовыванию обладают ситаллы, кварцевое стекло, а наименьшей - фосфатные кроны, тяжелые флинты, инфракрасные бескислородные стекла, ряд кристаллов.

*Удельная жесткость* - способность материала сопротивляться деформации, определяется отношением его модуля упругости к плотности ( $E/\rho$ , м) и позволяет оценить стабильность формы поверхностей оптических деталей при изготовлении и эксплуатации. Наилучшей удельной жесткостью обладают такие материалы как бериллий ( $E/\rho = 15,1 \times 10^6$  м), карбид кремния ( $E/\rho = 13 \times 10^6$  м), ситалл ( $E/\rho = 3,7 \times 10^6$  м), плавный кварц ( $E/\rho = 3,2 \times 10^6$  м), что обуславливает их использование для изготовления космических зеркал.

*Фотоупругость* – свойство оптического материала, заключающееся в изменении его показателя преломления при приложении к нему нагрузок сжатия или растяжения. При этом материал переходит из изотропного в анизотропное состояние и возникает двойное лучепреломление лучей света, которое исчезает при снятии приложенного напряжения.

Фотоупругость материала (стекла) характеризуется фотоупругими постоянными  $C_1$  и  $C_2$ , выражающими приращение показателей преломления в направлениях вдоль и перпендикулярно действию напряжения, равного  $10^5$  Па, а также оптическим коэффициентом напряжения  $B = C_1 - C_2$ .

#### **4.1.9. Термические свойства**

Рассмотрим основные термические и термооптические характеристики стекла.  
*Температурный коэффициент линейного расширения материала* ( $\alpha$ , 1/град.)

характеризует изменение линейных размеров и объема детали при отклонении температуры от номинального значения ( $20^{\circ}\text{C}$ ). Он учитывается при разработке конструкций крепления оптических деталей, определении возможности соединять оптические детали приклеиванием или оптическим контактом, осуществлять "остекловывание" металлических деталей, при расчете температурных расфокусировок, термоаббераций, термопогрешностей и ряд других свойств и характеристик проектируемых изделий.

Значения  $\alpha$  для используемых материалов существенно различаются. Наименьшим  $\alpha$  обладают, например, плавленый кварц ( $\alpha > 0,55 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), ситалл ( $\alpha > 0,15 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), карбид кремния ( $\alpha > 2,5 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), К8 ( $\alpha > 7,6 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), наибольшим - алюминий ( $\alpha > 24 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), медь ( $\alpha > 16,5 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ).

*Удельная теплоемкость* ( $C$ , Дж/(кг·град)) – количество теплоты, требуемое для нагревания единицы массы материала на один градус.

*Теплопроводность* ( $\Theta$ , Вт/(м·град)) - характеризует способность материала передавать тепло от нагретых участков к менее нагретым.

*Температуропроводность* ( $q = \Theta/(C \cdot \rho)$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ ) – физическая величина, характеризующая скорость изменения (выравнивания) температуры вещества в неравновесных тепловых процессах. Численно равна отношению теплопроводности к теплоёмкости единицы объема вещества при постоянном давлении, в системе СИ измеряется в  $\text{м}^2/\text{с}$ .

*Температурная стабильность материала* ( $\alpha/l$ , м/Вт) характеризует величину термодформаций детали при медленно меняющихся тепловых потоках (квазистационарный тепловой режим).

*Термические характеристики* ( $C$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $q$ ,  $\alpha/l$ ) являются важными при выборе материалов оптических деталей, работающих при перепаде температур (например, зеркал телескопов, а также определении режимов отжига и обработки заготовок).

*Термостойкость* - способность оптических материалов выдерживать без разрушения резкие перепады температуры. Показателем термостойкости является наибольшая разность температуры, которую образец материала выдерживает без разрушения. Одним из способов определения термостойкости оптических материалов является сброс нагретых в специальной печи образцов в воду комнатной температуры. Термостойкость оптических материалов является важной характеристикой для охлаждаемых активных элементов лазеров, при определении условий прогрева деталей при нанесении покрытий, для обеспечения стойкости оптических элементов в случае "тепловых ударов". Термостойкими являются, например, такие оптические материалы

как кварц, специальные термостойкие стекла (например, ЛК5), ситаллы, оптическая керамика. Наименее термостойки, например, многосвинцовые силикатные стекла и фторфосфатные стекла (типа ОК1).

*Термооптические постоянные* ( $V_{\lambda t}$ ,  $W_{\lambda t}$ ,  $R_{\lambda t}$ ) учитывают изменение показателя преломления оптического материала, вклад термических изменений геометрических размеров и фотоупругих напряжений при отклонении температуры на характеристики и аберрации оптических элементов.

$$V_{\lambda t} = \frac{\beta_{\lambda t}}{n_{\lambda} - 1} - \alpha_t$$

$$W_{\lambda t} = \beta_{\lambda t} + \alpha_t (n_{\lambda} - 1);$$

$$R_{\lambda t} = \alpha_t (n_{\lambda} - 1) \cdot \mu - \alpha_t E \frac{C_1 + C_2}{2}$$

где  $\beta_{\lambda t}$ - температурное приращение показателя преломления для длины волны света  $\lambda$ ;  $n_{\lambda}$ - показатель преломления ;  $\alpha_t$ - коэффициент линейного расширения материала;  $\mu$ - коэффициент поперечной деформации;  $E$ - модуль упругости;  $C_1$  и  $C_2$  - фотоупругие постоянные.

*Термооптическая постоянная*  $V_{\lambda t}$ , используется обычно для расчета расфокусировки оптической системы при стационарном изменении температуры.

*Сумма термооптических постоянных* ( $W_{\lambda t} + R_{\lambda t}$ ) является критерием атермальности оптических материалов (стекол) и характеризует термоволновые аберрации также и в условиях неравномерного распределения температуры.

*Вязкость материала* ( $h$ , Па·с) характеризует свойство материала сопротивляться перемещению одной из его частей относительно другой, когда он находится в жидком (газообразном) состоянии, а также необратимо поглощать энергию при пластическом деформировании твердых тел. Вязкость материала изменяется в зависимости от температуры. Наиболее важна эта характеристика для варки и горячего формообразования заготовок из стекла, поэтому в каталоге оптических стекол приведены температуры, при которых вязкость стекла равна 107, 109, 1012 и 1013,5 Па · с, соответствующих процессам его моллирования, спекания и отжига.

*Температура спекания* ( $t_{cn}$ , град) - температура, при которой происходит термическое спекание двух образцов оптического материала (стекол) размером 20x20x10 мм, уложенных друг на друга полированными поверхностями и нагреваемыми со скоростью 2°С в минуту. Температура спекания, например, стекла К8 - 720°С, стекла ТФ7 - 459°С. Эта характеристика оптического материала используется при определении температурно-временного режима изготовления стекло-металлических зеркал при

спекании ("остекловывании") металлических оснований зеркал со стеклянными пластинами; при изготовлении волоконно-оптических элементов; изготовлении кювет и т. д.

#### 4.1.10. Химическая устойчивость

Химические характеристики стекла определяют его устойчивость к химическому воздействию и воздействию окружающей среды.

Оптические стекла характеризуются налётоопасностью и пятнаемостью.

*Налётоопасность* характеризует устойчивость оптического материала к воздействию влажной атмосферы. Устойчивость определяется при выдержке заготовок в течение 1-20 часов при температуре 50°C для силикатных и 60°C для несиликатных стекол и относительной влажности 85%. По устойчивости к действию влажной атмосферы, например, силикатные (и несиликатные) стекла подразделяются на 4 группы: А - устойчивые стекла, на полированной поверхности которых не образуется капельногигроскопический налет после 20 часовой выдержки; Б - стекла, на которых налет образуется за 5-20 часов (промежуточные стекла); В, Г - налётоопасные стекла, на которых налет появляется при выдержке от 2-х до 5 часов и выдержке менее 2 часов соответственно. Детали, изготовленные из стекол группы В и Г следует сразу же после их обработки покрывать защитными пленками.

Устойчивость → выдержка заготовок в течение  
1-20 часов во влажной атмосфере  
относительной влажности 85%.

Силикатные стекла  
при T = 50°C

Несиликатные стекла  
при T = 60°C

#### Классификация стекол по устойчивости к действию влажной атмосферы

А	<i>устойчивые стекла</i> , на полированной поверхности которых не образуется капельногигроскопический налет после <b>20 часов</b> выдержки
Б	<i>промежуточные стекла</i> , на которых налет образуется за <b>5-20 часов</b>
В	<i>налётоопасные стекла</i> , на которых налет появляется при выдержке от <b>2-х до 5 часов</b>
Г	<i>налётоопасные стекла</i> , на которых налет появляется при выдержке <b>менее 2 часов</b>

*Пятнаемость* характеризует устойчивость оптического материала к слабокислым

водным растворам и дистиллированной воде. Устойчивость определяется временем, за которое свежеполированная поверхность заготовки, помещенная в *0,1 % раствор уксусной кислоты* или *дистиллированную воду* при температуре 50° С приобретет в отраженном свете фиолетовую окраску (*снижение коэффициента отражения на 0,4%*).

По устойчивости к пятнаемости, например, силикатное и несиликатное стекла делятся на 6 групп:

1. Непятнающиеся - время выдержки в кислотной среде, необходимое для снижения коэффициента отражения на 0,4% **более 5 часов**;
2. Промежуточные - время выдержки в кислотной среде **1- 5 часов**;
3. Слабопятнающиеся - время выдержки в кислотной среде 0,25 часа;
4. Пятнающиеся - время выдержки в кислотной среде **менее 0,25 часа**;
5. Нестойкие - время выдержки в дистиллированной воде – **от 0,25 до 1 час**;
6. Нестойкие - время выдержки в воде **менее 0,25 часа**.

В оптических приборах рекомендуется применять стекла первых трех групп устойчивости к кислоте, детали из стекол 4-6 групп требуют защиты.

#### **4.1.11. Специальные свойства оптических стекол**

Рассмотрим вкратце некоторые специальные свойства оптических материалов.

*Лучевая (оптическая) прочность* характеризует прочность оптических материалов, работающих с лазерным излучением. Она важна для материалов таких деталей как активные элементы твердотельных лазеров (например, рубиновых, из неодимового стекла), а также резонаторов, окон, линз, зеркал, призм, установленных в пучках лазерного излучения.

Различают три вида лучевой прочности оптических материалов:

- 1) термоупругое растрескивание,
- 2) разрушение вследствие разогрева инородных включений,
- 3) пробой в поле световой волны (явление самофокусировки).

Для повышения лучевой прочности рекомендуется выполнять рабочие поверхности оптических деталей методом глубокой шлифовки и полировки, использовать оптические материалы, обладающие наибольшей микротвердостью, при производстве материалов следует удалять инородные включения высокотемпературным центрифугированием их расплавов.

*Люминесцентные характеристики* важны для материалов оптических деталей и оптических сред, используемых для генерации лазерного излучения (твердотельные, газовые, жидкостные активные элементы лазеров), преобразования электрических

полей, лучистой и других видов энергии в оптическое излучение, (например, свечение люминофоров, экранов из люминесцентной оптической керамики КОЛ1).

*Токсичность материалов* и оптических сред необходимо учитывать как при их выборе, так и организации производства деталей оптических элементов. Например, некоторые марки стекла (ИКС), кристаллов (таллий, цезий), оптические клеи (ОК-50П) являются токсичными и требуют соблюдения техники безопасности во время технологического процесса.

*Диэлектрическая проницаемость* является электромагнитными характеристиками, например, таких материалов, как электрическая керамика (КЭО10), используемая для электрических управляемых затворов и светофильтров.

## 5. Цветное оптическое стекло

Цветное оптическое стекло предназначено для изготовления светофильтров с избирательным поглощением светового излучения в широком диапазоне длин волн, которое формируется крупными границами в различных областях спектра, узкими и размытыми полосами поглощения и определяется природой центров окраски, т.е. различными типами электронных переходов.

### 5.1. Причины появления окраски стекла

Поглощение в видимой части спектра воспринимается как цвет. Существует несколько причин появления окраски стекол:

- окрашивание молекулярными красителями
- окрашивание металлами в коллоидном состоянии
- окрашивание полупроводниками в коллоидном состоянии
- окрашивание, вызванное облучением
- соляризация.

К *молекулярным* относятся те красители, которые, будучи введены в стекломассу, растворяются в ней. Окраска таких стекол не изменяется при повторной тепловой обработке. К этой группе красителей относятся главным образом окислы тяжелых металлов — марганца, кобальта, никеля, хрома, железа урана. При варке стекла они полностью растворяются в его основе. Характер спектральной кривой пропускания у стёкол, окрашенных молекулярными красителями, при изменении концентрации красителя практически не меняется, изменяется лишь пропускание.

#### **Молекулярные красители.**

Соединения марганца в виде окиси марганца  $Mn_2O_3$  или перекиси марганца  $MnO_2$  придают стеклу различные оттенки фиолетового цвета. В качестве исходного сырья для введения в стекломассу этих окислов используют пиролюзит  $MnO_2$  и марганцово-калиевую соль  $KMnO_4$ . В процессе варки перекись марганца разлагается на окись марганца и кислород:



Закись марганца  $MnO$  – бесцветный окисел в стекле, поэтому при использовании соединений марганца для получения цветных стекол нельзя допускать их перехода в  $MnO$ .

Соединения кобальта придают стеклу синий цвет. Чаще всего используют закись кобальта – сильный и стойкий краситель. Его вводят в стекломассу в очень малых количествах.

Соединения хрома окрашивают стекло в зеленый цвет и в желто-зеленый цвет. В качестве красителей используют оксид хрома  $Cr_2O_3$ , хромокалиевую соль  $K_2Cr_2O_7$  (которая легче растворяется в стекломассе по сравнению с оксидом хрома), хромонатриевую соль  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ . Содержание  $Cr_2O_3$  составляет 0,25 ... 1,2 % от массы шихты. В производстве стеклянной тары (зеленые бутылки) в состав шихты вводят феррохромовые шлаки. Применение комплексного мелкодисперсного красителя, содержащего  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ , позволяет исключить использование пиритных огарков и экономить сырьевые материалы (песок, доломит, нефелин). Травянисто-зеленый цвет стекла получают при одновременном использовании оксида хрома (0,5 %), оксида меди (2 %) и окислительных условиях варки стекломассы. Соотношение.  $CuO:Cr_2O_3 = 3 \div 4$ . Предпочтительнее использовать соли хрома, так как они более интенсивно окрашивают стекломассу и при варке лучше растворяются в стекле (более технологичны).

Соединения никеля придают стеклу красно-фиолетовую окраску. В производстве стекла используют закись никеля  $NiO$ , окись никеля  $Ni_2O_3$  и гидрат закиси никеля  $Ni(OH)_2$ . Окрашивание соединениями никеля хорошо воспроизводимо и не зависит от условий варки стекла.

Соединения железа окрашивают стекло в различные цвета: закись железа  $FeO$  — в сине-зеленый; окись железа  $F_2O_3$  — в желтый или коричневый, а в смеси с углем и серой — в оранжевый; смесь закиси и окиси железа  $Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$  — в зеленый.

Обычно в стекломассе оксиды железа присутствуют не в отдельности, а в виде смеси, которая и окрашивает стекло в зеленый цвет. Для ввода оксидов железа в стекло

на заводах применяют пиритные огарки - отходы сернокислого производства, а также крокус - порошок красно-бурого цвета.

Из соединений меди в качестве молекулярного красителя используется только окись меди  $\text{CuO}$ , который окрашивает стекло в зеленовато-голубой цвет. Соединения меди в зависимости от концентрации, состава стекла и условий окрашивания придают стеклу синий, голубой, зеленый и красный цвета. Оксид меди  $\text{CuO}$  окрашивает стекло в голубой, слегка зеленоватый цвет. Чисто голубой цвет стекла получают при введении  $\text{CuO}$  в количестве 1 ... 2 %, с увеличением содержания оксида меди окраска стекла переходит в зеленую.

Соединения урана придают стеклу желто-зеленый цвет. В качестве красителя используют закись урана  $\text{UO}_2$ , трехокись урана  $\text{UO}_3$  и натриевую соль урановой кислоты  $\text{Na}_2\text{UO}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Для стекла, окрашенного ураном, характерна флуоресценция, вызванная ультрафиолетовым излучением. При выпуске изделий из интенсивно окрашенных стекол в желтый и оранжевый цвета соединения урана применяют совместно с сернистым кадмием. Несмотря на то, что препараты урана достаточно чисты, их применение в стекольном производстве ограничивается из-за высокой стоимости.

Соединения кадмия придают стеклу ярко-желтый цвет. Обычно при варке калиевокальциевых стекол применяют сернистый кадмий  $\text{CdS}$  - порошок желтого или оранжевого цвета. При варке свинцовых стекол нельзя применять в качестве красителя  $\text{CdS}$  в связи с тем, что возможно образование  $\text{PbS}$ , окрашивающего стекло в черный цвет. Вводят  $\text{CdS}$  в стекло в конце варки стекломассы, так как при высокой температуре и продолжительном времени сернистый кадмий переходит в оксид кадмия, который не вызывает окраски стекла.

Оксиды редкоземельных элементов за последние годы также начали применять в качестве красителей при производстве изделий из стекла. Окислы редкоземельных элементов, используемые в производстве сортовых стекол: окись церия  $\text{CeO}_2$  (окрашивает стекло в золотисто-желтый цвет); Совместное применение диоксида церия с диоксидом титана придает стеклу чистую золотисто-желтую окраску (вводят оксид церия в стекло через концентраты редкоземельных элементов, которые снижают себестоимость изделий), окись празеодима  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ; (придает стеклу зелено-золотистый цвет); окись неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (пурпурно-красный цвет), оксид эрбия  $\text{Er}_2\text{O}_3$  — красивый розовый цвет. Оксиды редкоземельных элементов являются слабыми красителями, однако стекла, окрашенные ими, характеризуются высокой прозрачностью, чистотой

цвета, оригинальными оттенками, что способствовало их широкому применению в производстве сортовой посуды.

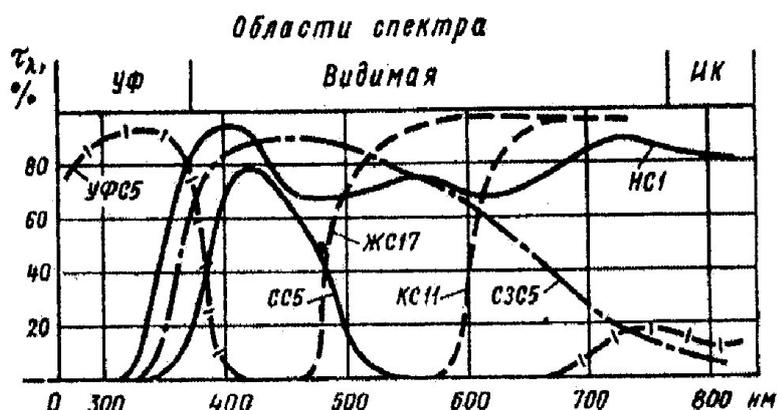


Рис. 5.1. Кривые спектрального пропускания цветных стекол, окрашенных молекулярными красителями

### Окрашивание металлами в коллоидном состоянии

*Коллоидные красители* вызывают образование в массе стекла взвешенных коллоидально-дисперсных частиц металлов или их соединений. Цвет стекла зависит от природы и концентрации коллоидных красителей, состава стекла и размеров взвешенных частиц. Получение окраски стекла возможно лишь путем вторичного нагревания изделий, при котором частицы увеличиваются до нужных размеров. Термообработку изделий проводят при определенном температурном и временном режимах и называют «*наводкой*».

Коллоидными красителями являются соединения золота, серебра, сурьмы, закисная медь, селен и др.

Соединения селена окрашивают стекло в красный и розовый цвет. Обычно используют металлический селен и селенистокислый натрий  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . Интенсивность окраски стекол в основном зависит от количества содержащегося в них селена, а так как селен при варке склонён выгорать, то и цвет стекол часто меняется. Красные стекла, окрашенные селеном, называют селеновым рубином.

Соединения золота, придают стеклу цвет от нежно-розового до темно-красного (золотой рубин). Соединения золота окрашивают стекло в красные цвета - от розового до пурпурного (золотой рубин). Особенно чистые цвета получаются после наводки стекол с содержанием  $\text{PbO}$  от 25 до 50 %. В качестве красителя используют 10 %-ный (по массе) водный раствор хлорного золота  $\text{AuCl}_3$ , содержащее 4,96% чистого золота. Розовую окраску стекла получают уже при введении 0,01% металлического золота, а

для получения золотого рубина необходимо ввести 0,02% золота. Стекло, окрашенное золотом, относится к наиболее красивым и благородным и применяется при производстве высокохудожественных изделий.

Соединения серебра (0,05-0,1%) придают стеклу золотисто-желтый цвет. В качестве красителей обычно применяют 10 %-ный (по массе) раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . После вторичного нагрева образуется в массе стекла металлическое серебро. Растворимость серебра в стекле низкая и поэтому требуется длительное выдерживание при высоких температурах. Улучшение окраски стекла достигается при добавлении диоксида олова  $\text{SnO}_2$ . В отдельных случаях изделия из стекла окрашивают только с поверхности (так называемые серебряные протравы) с помощью специальной пасты из смеси глины, охры и хлорида серебра  $\text{AgCl}$  с 75,25% Ag.

Соединение меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  обладает большой красящей способностью и образует в стекле коллоидный раствор частиц металлической меди, которые в интервале температур 580 ... 700 С после наводки придают стеклу темно-красный цвет (медный рубин). Медь является одним из древних красителей стекла и ее растворимость значительно выше золота и серебра. Вводят  $\text{Cu}_2\text{O}$  в количестве 1 ... 3 % от массы шихты в виде порошка коричневого цвета. Кроме того, при варке медного рубина следует вводить в качестве восстановителей в состав шихты виннокаменную соль калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и закись олова  $\text{SnO}$ . Обычно для варки медного рубина используют натриевые стекла. При содержании меди в стекле 0,8 ... 1,8 % по массе получают интенсивное окрашивание хрустальных стекол, которые используют для выработки накладных стекол с толщиной окрашенного слоя в несколько десятых долей миллиметра.

Элементарный селен Se при использовании вместе с солями кадмия и серой окрашивает стекло в ярко-красный цвет (селеновый рубин). Для этого вводят (по массе) 0,3 ... 0,8 % Se, 1 ... 1,45 % карбоната  $\text{CdCO}_3$  и 0,5 ... 1 % S (по массе сверх основного состава стекла). При варке селенорубиновых стекол выбирают составы, содержащие 4 ... 18 % оксида цинка, который способствует получению более интенсивной окраски стекла. Потеря селена вследствие улетучивания достигает 70 ... 80 % вводимого количества.

Соединения сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  вводят в состав стекла для получения сурьмяного рубина, который по степени окрашивания занимает промежуточное положение между селеновым и медным рубинами. Наилучший результат получают при одновременном введении серы и угля. Используют при варке рубина также и сернистые соединения сурьмы, например  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  — порошок черного цвета. Сурьмяный

рубин имеет более интенсивный цветовой оттенок и поэтому его целесообразно использовать при выработке накладных хрустальных стекол.

В стеклах, содержащих растворенные металлы (медь, серебро; золото), центры окраски формируются при повторной термообработке (наводке) в виде коллоидных частиц размером 20-30 нм. При этом стекла окрашиваются в красный, желтый и пурпурный цвет. Спектр поглощения определяется как собственным избирательным поглощением атомов металла, так и рассеянием света коллоидными частицами.

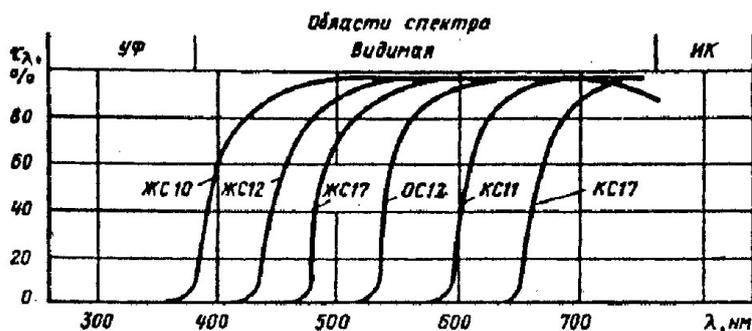


Рис.5.2. Кривые спектрального пропускания цветных стекол, окрашенных коллоидными красителями.

Стёкла, содержащие коллоидные красители в атомарном состоянии, бесцветны, окраска появляется в результате роста мельчайших кристалликов металла размерами  $l=100$  нм при вторичной термообработке - «наводке».

Красный цвет стекла, известный как золотой рубин, обязан присутствию золота в коллоидном состоянии. Окраска стекла вызывается не рассеянием света, а его поглощением частицами металла, интенсивная полоса поглощения располагается около 530 нм.

Свободные электроны частиц металла существуют в виде связанной плазмы, поэтому данную полосу можно рассматривать как полосу плазменного резонанса. Аналогичный механизм может быть использован для объяснения поглощения света стеклом, содержащим серебро, на длине волны около 410 нм. Смещение полосы приводит к интенсивному желтому окрашиванию, которое называют серебряным желтым или серебряным цветом.

Менее выразительный красный цвет может быть получен в стеклах, содержащих медь. Полоса поглощения таких стекол находится около 565 нм, по своей форме она похожа на полосы для стекла, содержащего золото или серебро.

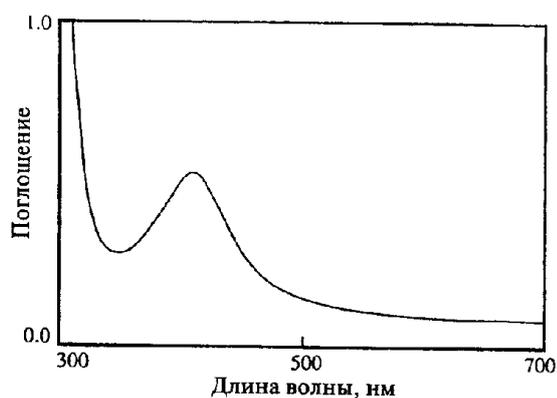


Рис.5.3. Спектр поглощения стекла, содержащего коллоидное серебро.

Растворимость золота и серебра в силикатных стеклах ограничивает концентрацию образующихся коллоидных частиц. Высокая растворимость меди обуславливает образование очень большого количества коллоидных частиц. Если концентрация коллоидных частиц достаточно высока, то стекло может стать практически непрозрачным.

В стеклах возможно образование коллоидных частиц и других элементов, например Pb, As, Sb, Bi, Sn, Ge и т.д. Находясь в коллоидном состоянии, они окрашивают стекла в коричневые, черный или серые цвета.

Обычно коллоидные частицы образуются при получении стекла, содержащего металлы в виде ионов, и дальнейшем восстановлении ионов до атомов.

При снижении температуры происходит смещение равновесия в сторону восстановления золота и окисления олова. Такой процесс называется наводкой, он происходит самопроизвольно при повторном нагреве изначально бесцветного стекла до соответствующей температуры. Аналогичные реакции можно использовать для получения стекол, окрашенных серебром или медью. При этом окраска равномерно распространяется по всему стеклу.

#### **Окрашивание полупроводниками в коллоидном состоянии**

Целый ряд стекол с окраской от желтого до черного (через оранжевый и красный) могут быть получены при введении в их состав CdS, CdSe и CdTe в разных комбинациях, а также при использовании смеси CdS и ZnS. Стеклоизделия, полученные методом литья, бесцветные. Для наводки цвета их необходимо нагреть до 550-700 °С. Оптические спектры этих стекол отличаются от спектров стекол, окрашенных металлами в коллоидном состоянии. При этом вместо поглощения, характерного для стекол, окрашенных коллоидными растворами золота, серебра или меди, наблюдается резкая граница пропускания в узкой видимой или ближней инфракрасной области. Эта

граница пропускания связана с образованием очень мелких полупроводниковых кристаллитов различных халькогенидов кадмия. Поглощение света с более высокой частотой происходит в результате абсорбции всех фотонов, энергия которых превышает запрещенную зону полупроводника. Поскольку в стекле происходит образование непрерывных твердых растворов, то регулируя ширину запрещенной зоны, можно окрашивать стекло в различные цвета. Установлено, что цвет зависит от размера кристаллов, причем с увеличением их радиуса он смещается в красную область спектра.

### **Окрашивание, вызванное облучением**

Под действием излучения высокой энергии в стекле образует чрезвычайно много оптических дефектов. Они представляют собой захваченные электроны или дырки как в уже существующих позициях структурной сетки, так и в новых, которые образуются при разрыве связей. Большинство этих дефектов приводит к поглощению в ультрафиолетовой области спектра, т.е. не вызывает окрашивание стекла. *Как правило, поглощение в оптической области связано с электронными состояниями в запрещенной зоне между валентной зоной и зоной проводимости.* Фотоны стимулируют переходы между валентной зоной и уровнями дефектов или с уровней дефектов в зону проводимости. Поскольку при радиационном облучении одновременно образуется целый ряд дефектов, обычно наблюдается много перекрывающихся полос поглощения, образующих сложный спектр в оптической области.

Высокие дозы радиационного облучения обычно не окрашивают стеклообразный оксид кремния, но легированный  $\text{SiO}_2$  может окраситься из-за образования дефектов после введения примесей. Например, образцы кварцевого стекла фиолетового цвета содержат небольшое количество алюминия, при этом происходит образование алюминий-кислородных дырочных центров. Другие примеси, например германий или титан, также окрашивают стеклообразный оксид кремния из-за образования дефектов.

После радиационного облучения многие силикатные стекла становятся коричневыми. Цвет обусловлен образованием большого количества дефектов, особенно дырок, которые присутствуют в стеклах, содержащих щелочные или щелочноземельные оксиды.

Такое оптическое поглощение, вызванное облучением, может быть устранено в результате отжига при достаточно высоких температурах. Термическая стабильность дефектов изменяется в широких пределах, поэтому устранение одних дефектов может

происходить при комнатной температуре, тогда как устранение других требует нагревания почти до температуры перехода в стеклообразное состояние.

### **Соляризация**

Окрашивание стекол под действием солнечного света называется соляризацией. Давно известно, что окраска многих стекол изменяется под влиянием солнечных лучей. Голубоватые стекла, содержащие закисное железо, на солнце желтеют; бесцветные стекла, в которых присутствуют соединения марганца, приобретают сиреневую окраску. Это явление называется соляризацией стекол.

Сущность соляризации состоит в том, что под влиянием энергии ультрафиолетовых излучений некоторые из присутствующих в стекле элементов переменной валентности окисляются, освобождая электроны, другие же присоединяют электроны и восстанавливаются. Так, например, в стеклах, содержащих окислы марганца и железа, марганец окисляется за счет железа. Сочетание розового и голубого оттенков придает стеклу сиреневый цвет. ■ Некоторые дефекты, возникающие в условиях излучения высокой энергии, могут также образовываться и при ультрафиолетовом облучении, но классическая соляризация стекол обусловлена изменением валентности марганца в результате реакции, вызываемой ультрафиолетовым излучением:

Много лет назад марганец использовали в качестве «обесцвечивателя» для устранения окраски стекла, вызванной поглощением света железом. В настоящее время этот способ практически не применяется, поэтому современные стекла не окрашиваются в темно-фиолетовый цвет ионами  $Mn^{3+}$  при их длительном облучении солнечным светом. Изменение оптического поглощения в результате соляризации могут давать и другие, менее распространенные ионные пары, в том числе Mn-As, Fe-As, а также некоторые пары с участием церия. Соляризация современных стекол обычно вызывает окрашивание стекол в разные оттенки коричневого цвета, похожие на те, что возникают под действием излучения высокой энергии.

### **Поглощение в инфракрасной области спектра**

Поглощение света в ультрафиолетовой и видимой областях спектра обусловлено электронными переходами. В инфракрасную область также попадают некоторые электронные переходы с более низкой энергией, однако в основном поглощение в этой области связано с колебательными переходами. Такое поглощение можно разделить на три типа: поглощение, вызванное примесями - газообразными или связанными изотопами водорода, граница инфракрасного пропускания (или многофононный край), и собственные (основные) колебания структуры.

Согласно этой модели, колебательное поглощение смещается в инфракрасную область, если связь слабая или велики массы атомов. Следовательно, замена атома с низким порядковым номером, имеющего небольшой размер, но высокий заряд, на атом с большим порядковым номером, большого размера и низкой силой поля вызовет значительное смещение в инфракрасную область спектра. Замена водорода на дейтерий, называемая изотопным эффектом, не влечет значительного изменения силовой постоянной, но благодаря изменению массы молекулы смещает поглощение в инфракрасную область.

## 5.2. Обозначение цветного стекла

Маркировка цветного стекла состоит из букв и цифр. Цифра указывает порядковый номер марки стекла данного типа. Первая или две первых буквы являются начальными буквами наименования цвета. Так, например, надпись УФС 3 обозначает стекло, имеющее высокое пропускание в УФ области спектра N3.

В соответствии с ГОСТ9411-91 выпускаются цветные стёкла 14 типов: ультрафиолетовое (УФС), фиолетовое (ФС), синее (СС), сине-зеленое (СЗС), зеленое (ЗС), желто-зеленое (ЖЗС), оранжевое (ОС), красное (КС), инфракрасное (ИКС), пурпурное (ПС), нейтральное (НС), темное (ТС), бесцветное (БС).

Тип БС используют для ограничения пропускания цвета в ультрафиолетовой и длинноволновой инфракрасной областях спектра при сохранении пропускания в видимой части.

Заготовки из цветного стекла нормируются по следующим показателям качества: показателю поглощения; бесцветности; неоднородности окраски; пузырьности; двойному лучепреломлению.

## 5.3. Спектральная характеристика цветного стекла

Спектральная характеристика стекол выражается числовыми значениями показателя поглощения  $\alpha_\lambda$  или оптической плотности  $D_\lambda$ , для различных длин волн и спектральными кривыми коэффициента пропускания  $\tau_\lambda$ .

Показатель поглощения стекла для света длиной волны  $\lambda$  определяется из

$$\text{выражения: } \alpha_\lambda = -\frac{\lg \tau_\lambda}{l},$$

где  $\tau_\lambda$  - коэффициент пропускания стекла толщиной  $l$  (мм) для монохроматического света длиной волны  $\lambda$ .

Оптическая плотность  $D_\lambda$  массы стекла для монохроматического света с длиной волны  $\lambda$  связана с показателем поглощения  $\alpha_\lambda$  и коэффициентом пропускания  $\tau_\lambda$  следующим образом:  $D_\lambda = -\lg \tau_\lambda = \alpha_\lambda l$ .

Для расчета оптической плотности светфильтров кроме поглощения света необходимо учитывать потери на отражение от поверхностей образца стекла и вводить соответствующую поправку.

Коэффициент пропускания  $\tau'_\lambda$  светофильтра толщиной 1(мм) при перпендикулярном падении монохроматического света данной длины волны равен:

$$\tau'_\lambda = (1 - \rho)^2 \cdot \tau_\lambda = (1 - \rho)^2 \cdot 10^{-\alpha_\lambda l},$$

где  $\rho$  - коэффициент отражения.

Оптическая плотность  $D_\lambda$  светофильтра для данной длины волны равна:

$$D_\lambda = -\lg \tau'_\lambda = D_\lambda + D_{pm} = \alpha_\lambda \cdot l + D_{pm},$$

где  $D_{pm}$  - поправка на многократное отражение спектра излучения от поверхностей образца.

Показатель преломления  $n$ , коэффициент отражения  $\rho$  и поправка на отражение  $D_{pm}$ . Коэффициент отражения для расчета поправки на многократное отражение  $D_{pm}$  определяется по формуле Френеля:  $\rho = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ , где  $n$ - показатель преломления стекла.

Поправка на отражение определяется из выражения:

$$D_{pm} = -2 \lg(1 - \rho)$$

Для видимой области спектра поправка на многократное отражение спектра излучения от поверхностей образца при измерении на спектрофотометре рассчитывается по формуле:

$$D_{pm} = -\lg \left[ 2n_e / (n_e^2 + 1) \right]$$

Для ультрафиолетовой и инфракрасной областей спектра  $D_{pm}$  следует рассчитывать, используя и для соответствующих длин волн.

Величины  $\lambda_{max}$ ,  $\lambda_{np}$  характеризуют стекла длиной волны, соответствующей максимуму пропускания в рабочей части спектра, или границей пропускания. За границу пропускания условно принята длина волны, для которой коэффициент пропускания в два раза меньше максимального его значения для данного стекла или, что одно и то же, для которой оптическая плотность на 0,3 больше, чем наименьшее ее

значение. Величиной  $\lambda_{np}$  обычно характеризуются стекла, круто срезающие коротковолновую область спектра (стекла марок ЖС, ОС, КС и ИКС).

#### 5.4. Прочие свойства цветного стекла

Температурное изменение спектрального поглощения. Светофильтры, изготовленные из стекол и других материалов (желатины, пластмасс и растворов красителей), при эксплуатации в большинстве случаев сильно нагреваются, так как устанавливаются перед источником света, излучающим одновременно видимые и тепловые лучи. При повышении температуры спектральное поглощение изменяется, а при охлаждении, как правило, восстанавливается.

Общим для всех стекол является смещение при нагревании коротковолновой границы и полос поглощения независимо от того, в каком участке спектра они расположены, в область более длинных волн, размывание полос поглощения и увеличение плотности в минимумах. В некоторых случаях эти изменения настолько велики, что могут резко ухудшить спектральные свойства светофильтров. Так, например, поглощение инфракрасного излучения стеклом СЗС24 ослабевает в два раза. Полоса поглощения стекла ЗС7 в красной части спектра также ослабевает почти в два раза при одновременном повышении поглощения в минимумах. Граница поглощения желтых, оранжевых и красных стекол при повышении температуры на каждые 100 °С смещается на 10-15 нм, что может соответствовать переходу стекла в стекло следующей марки этого типа. Особенно сильно смещается граница поглощения темно-красных стекол марок КС17, КС18, КС19, КС28, КС29 и ИКС970-1. Температурные изменения спектров поглощения следует учитывать при использовании стекол в качестве светофильтров.

##### Теплофизические свойства стекол.

*Термостойкость* характеризует способность материала выдерживать без разрушения однократные или многократные перепады температур. Термостойкость  $K$  находится в сложной зависимости от свойств и состава стекла. Стекла делятся на нетермостойкие ( $K < 100$  °С) и термостойкие ( $K > 100$  °С). Оценить термостойкость можно по формуле Шотта-Винкельмана:

$$K = S\sigma_p \sqrt{\lambda/c\rho} / \alpha E,$$

где  $S$  - константа, учитывающая форму и размер изделия;  $\sigma_p$  - предел прочности на растяжение;  $\sqrt{\lambda/c\rho}$  - коэффициент температуропроводности;  $\alpha$  - температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР);  $E$  - модуль упругости.

Таким образом, чем выше температуропроводность и ниже ТКЛР, тем более термостойким будет стекло.

*Термическое расширение стекол.* Нагревание тела при постоянном давлении вызывает увеличение линейных размеров и объема. Термическое расширение характеризуется коэффициентом объемного расширения  $\beta$  и температурным коэффициентом линейного расширения  $\alpha$ . На практике используют ТКЛР, измеренный в диапазоне температур от 20 до 300 °С.

*Температура отжига.* В процессе производства цветного оптического стекла важным этапом является отжиг, который позволяет максимально ослабить остаточные напряжения и привести стекло каждой заготовки и всей партии к единому в пределах допусков показателю преломления, т.е. получить оптически однородное стекло.

Температурой отжига принято считать температуру, отвечающую вязкости  $10^{12}$  Па·с - (близка к температуре стеклования). Каждое стекло имеет свою температуру отжига, зависящую от его химического состава.

*Оптический коэффициент напряжения.* При расчете режимов отжига стекла учитываются его фотоупругие свойства. Фотоупругость стекла выражается оптическим коэффициентом напряжения (ОКН) -  $B$ , равным разности приращений показателя преломления стекла для света с колебаниями, параллельными и перпендикулярными действию напряжений при их изменении на  $10^{12}$  Па, т. е. ОКН характеризует двойное лучепреломление, возникающее при напряжении  $10^{12}$  Па.

*Относительная твердость по сошлифовыванию.* Твердость стекла в значительной мере определяет трудоемкость процесса его обработки. Кроме того, стекло с малой твердостью больше подвержено царапанию, а это затрудняет получение и сохранение полированной поверхности высокой степени чистоты. Как и многие свойства, твердость стекла зависит от его химического состава. Относительная твердость по сошлифовыванию определяется отношением объема сошлифованного стекла марки К8 (ВК7 фирмы "Шотт") к объему стекла данной марки, сошлифованного при тех же условиях обработки.

*Химическая устойчивость стекол.* Химической устойчивостью цветного оптического стекла называют сопротивляемость его полированной поверхности действию различных веществ, с которыми оптические детали контактируют в процессе изготовления и при эксплуатации. Между сопротивляемостью стекол действию различных разрушающих сред прямой связи нет: стекло может сильно разрушиться от растворов кислот, но быть вполне устойчивым к влажной атмосфере и наоборот. Устойчивость силикатных стекол к влажной атмосфере определяется при выдержке их

в течение 2 – 20 ч при температуре 50 °С и относительной влажности 85%. По устойчивости к влажной атмосфере силикатные стекла подразделяются на следующие группы: А (выдержка в течение 20 ч – изменений нет); Б (выдержка от 20 до 5 ч – капельный налет); В (выдержка от 5 до 2 ч – капельный налет); Г (выдержка в течение 2 ч – капельный налет).

Устойчивость несиликатных стекол к влажной атмосфере определяется так же, как и для силикатных, но при температуре 60 °С. По этому свойству несиликатные стекла подразделяются на следующие группы: с (выдержка в течение 20 ч – изменений нет); у (выдержка от 20 до 5 ч – наблюдается разрушение) ; д (выдержка от 5 до 2 ч – наблюдается разрушение) ; дд (выдержка менее 2 ч – наблюдается разрушение).

Детали из силикатных стекол групп В и Г и несиликатных стекол групп д и дд следует применять после предварительной защиты.

По кислотоустойчивости цветные оптические стекла (силикатные и несиликатные) делятся на 6 групп, определяемых стандартным снижением коэффициента отражения стекла на 0,4%: 1- требует травления более 5 ч, 2- требует травления от 1 до 2 ч; 3 - требует травления в течении 1 ч; 4-требует травления в течение от 0,25 ч до 1ч; 5 - требует травления в течение 0,25 ч; б- требует травления менее 0,25 ч.

Первые четыре группы относятся к воздействию 0,1% уксусной кислоты, а пятая и шестая - к воздействию дистиллированной воды. Рекомендуется применять цветные оптические стекла первых трех групп. Изменение спектрального поглощения под влиянием ультрафиолетового излучения. Спектральные свойства стекол, пропускающих ультрафиолетовые лучи и предназначенные для работы с источниками ультрафиолетового излучения, могут изменяться в результате длительного облучения ультрафиолетовым светом. К ним относятся стекла марок УФС1, УФС2, УФСЬ, ПС11, БС12, БС3, БС4, а также марок СЗС24, ЗС7, СЗС23 и некоторых других. Изменение спектральной характеристики светофильтров, изготовленных из этих стекол, зависит от мощности источника, времени облучения, толщины светофильтра и положения границы пропускания стекла в ультрафиолетовой области спектра. Чем более короткая длина волны пропускает стекло, тем в большей степени оно теряет свою прозрачность.

Прозрачность стекла можно восстановить почти полностью путем термообработки.

## 6. Фотохромные стекла

### 6.1. Фотохромизм

Фотохромизм - это обратимое изменение окраски или оптической плотности материала под действием облучения. Фотохромными свойствами обладают многие органические и неорганические материалы. Можно утверждать, что все стекла, прозрачные в видимой части спектра, обладают в той или иной степени фотохромными свойствами. Однако термин фотохромные стекла применяется только для стекол, в которых это свойство достаточно сильно выражено и находит практическое применение.

#### Принцип фотохромизма

В основе фотохромизма лежит чувствительность некоторых веществ к свету, точнее - к электромагнитной радиации определенной длины волны, которая вызывает изменение их цвета, при отсутствии же активирующей радиации происходит возврат в исходное состояние. Обратный процесс в фотохромных веществах инициируется температурой и видимым светом. В сущности, процесс фотохромного превращения происходит следующим образом. Химическое вещество  $X$  возбуждается под воздействием ультрафиолетового излучения (300-400 нм) и переходит в вещество  $Y$ , которое имеет определенное светопоглощение. Если воздействие ультрафиолетового излучения прекращается, то вещество  $Y$  переходит обратно в бесцветное вещество  $X$ . Феномен фотохромного поведения, или проще говоря, изменение цвета в зависимости от освещенности, можно охарактеризовать как модифицирование поглощающей способности материала под действием солнечного излучения (рис.7.1).



Рис. 6.1. Фотохромные свойства: а) неактивированное состояние, б) при слабой освещенности, в) при сильной освещенности

Фотохромные материалы были известны давно. Первая серьезная ссылка на них датируется 1881 годом. Однако, они никак не использовались, до тех пор, пока в 1964 году Corning Glassworks произвели первое фотохромное стекло, которое можно было

использовать для очковых линз. Первые пластиковые фотохромные линзы появились на рынке в начале 80-х, XX века. Процессы, вызывающие фотохромную реакцию в стеклянных и пластиковых линзах различны.

Фотохромное стекло – стекло, способное менять обратимо светопропускание в видимой области спектра при воздействии ультрафиолетового или коротковолнового видимого излучения. Физическая основа этого процесса та же самая, что и при процессе фотографирования: разложение галоидного серебра под действием света. Фотопленка представляет собой пленку из ацетата целлюлозы, на поверхность которой нанесен слой, состоящий из кристаллов галогенида серебра, равномерно распределенных в желатиновом слое. Под действием света кристаллы галогенида серебра распадаются, выделяя металлическое серебро, которое формирует изображение на пленке. Красящие центры в фотохромных стеклах - частицы металлического серебра. Однако принципиальное отличие заключается в обратимости процесса в фотохромных стеклах, в то время как обычную фотоэмульсию можно "засветить" только один раз. Причина состоит в невозможности перемещения галогена в стекле на большие расстояния. Галоген (обычно хлор) остается в достаточной близости от микрокристаллов серебра и после прекращения действия световых фотонов рекомбинирует с серебром, т.е. прежнее пропускание восстанавливается.

Фотохромные стекла на основе галоидов серебра представляют собой двухфазные системы. В стеклах, на первый взгляд прозрачных электронный микроскоп ТМ-1000 обнаруживает огромное количество неоднородностей в форме капель размером 50 - 300 нм (рис. 7.2), разделенных второй стеклофазой, толщина прослоек которой составляет примерно 600 нм. В 1 см<sup>3</sup> стекла насчитывается  $1 \times 10^{15}$  таких неоднородностей. Подобная структура в стекле развивается только в процессе его вторичной термической обработки, которая является обязательной стадией в технологии фотохромных стекол. Только после этой обработки стекло и приобретает фотохромные свойства. Галоидное серебро при этом вытесняется в поверхностные слои каплеобразной фазы. Под действием активирующего излучения происходит фотохимическое разложение микрокристаллов галоидного серебра с образованием металлической серебряной фазы вокруг стеклянного ядра.

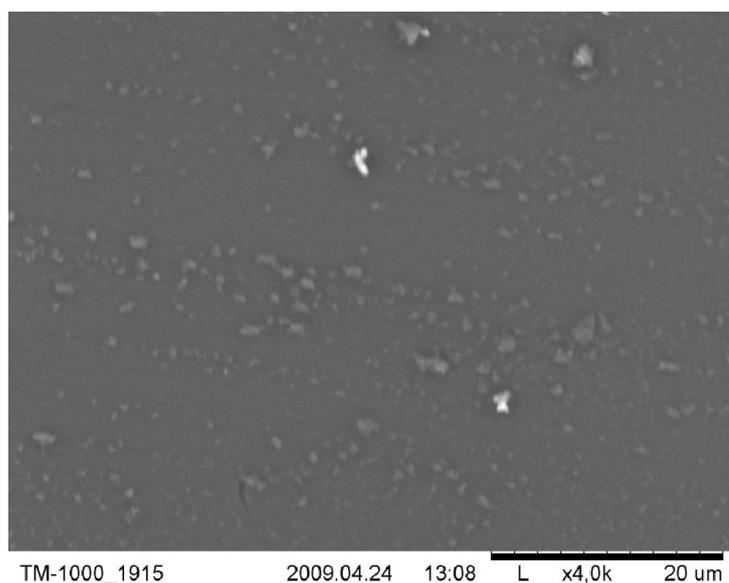


Рис. 6.2. Структура фотохромного стекла (снимок сделан с электронного микроскопа ТМ-1000).

## 6.2. Основные параметры фотохромных материалов

Диапазон изменения коэффициента светопропускания (или коэффициента светопоглощения) определяется его наименьшей и наибольшей величинами (в самом прозрачном и самом темном состоянии) при облучении фотохромного материала определенной толщины (обычно 2 мм) источником излучения, близким по спектру к солнечному излучению. Отношение максимального коэффициента светопропускания (или светопоглощения) к минимальному характеризует контраст фотохромного материала. Для универсальных фотохромных материалов значение этого параметра составляет 3:1. В качестве примера в таблице 6.1 приведены значения коэффициентов светопропускания четырех марок фотохромных материалов (фирма "Корнинг").

Таблица 6.1. - Коэффициенты светопропускания (в процентах) некоторых фотохромных материалов

Марка материала				
	SYNSENSORS GREY (пластик)	SYNSEN SORS BROWN (пластик)	PHOTOGRE Y EXTRA (стекло)	PHOTOBROW N EXTRA (стекло)
ПРОЗРАЧНОЕ СОСТОЯНИЕ				

	86	84	90	87
ЗАТЕМНЕННОЕ СОСТОЯНИЕ				
при температуре 40°C	40	42	50	52
при температуре 25°C	18	20	29	31
при температуре 0°C	3	4	21	22
СТАДИЯ ОСВЕЩЕНИЯ при температуре 23°C				
через 5 минут	49	53	66	68
через 60 минут	>80	>80	81	83

Коэффициенты поглощения или пропускания определяются обычно при температуре 20 или 25°C. При повышении температуры коэффициент светопоглощения уменьшается. Так, при температуре 40°C он может снизиться на 10 - 15%. Физически снижение контраста при повышении температуры можно объяснить следующим образом. Фотохромия представляет собой двухфазный фотохимический процесс. В первой фазе фотохромные молекулы изменяют свою пространственную конфигурацию в ответ на воздействие излучения определенных длин волн. Как только интенсивность излучения снижается, молекулы во второй фазе процесса возвращаются в исходное состояние. При повышении температуры фотохромные молекулы могут возвратиться в исходное состояние (высокий коэффициент пропускания) за счет возрастания собственной кинетической энергии, а не изменения интенсивности излучения.

Следующий важный параметр фотохромного материала - скорость затемнения. Обычно она дается в виде процентного изменения коэффициента поглощения

(пропускания) света за определенные промежутки времени, либо в виде кривых для переходных процессов (рис. 6.3).

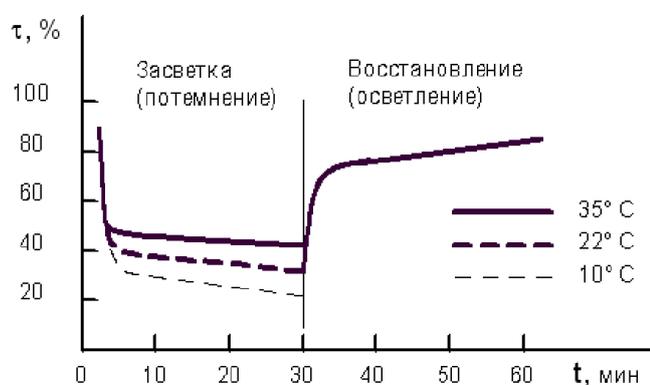


Рис.6.3. Кривые переходных процессов для фотохромных материалов: а – стекло; б – пластик.

Через 20 секунд пребывания на свету линза темнеет, пропускание ее составляет 30%, через 10 минут пропускание равно 25%. Просветление линзы после прекращения действия света происходит медленнее, через 5 минут пропускание составляет 65%, через 90 минут оно равно 80%. Скорость фотохромных реакций сильно зависит от температуры линзы. Линзы быстрее темнеют при понижении температуры и быстрее светлеют при повышении температуры. По кривым переходных процессов также можно судить и о контрасте фотохромного материала, и о влиянии температуры на его свойства.

Величина пропускания в начальной точке процесса характеризует начальное пропускание образца стекла, или исходную оптическую плотность

$$D_o = -\lg \tau_o$$

Следует сказать, что эта величина является очень важной характеристикой фотохромных стекол, т.к. она определяет свойства материала в исходном необлученном состоянии. Для большинства фотохромных стекол она колеблется в пределах 0.05-0.1.

Процесс потемнения фотохромного стекла может быть описан следующим выражением

$$\frac{dc}{dt} = k_a \cdot I_a (C^* - c) - k_f \cdot c - k_b \cdot I_b \quad (6.1),$$

где  $C^*$  - концентрация центров чувствительности,

$c$  – концентрация центров окраски (величина добавочной оптической плотности при облучении  $\Delta D = f(c)$ ),

$I_a$  – интенсивность активирующего излучения,

$I_b$  – интенсивность обесцвечивающего излучения (в случае облучения белым светом, например, солнечным, всегда присутствует как свет, вызывающий потемнение стекла, так и свет, вызывающий его оптическое обесцвечивание),

$k_a, k_f, k_b$  – константы активации, термического обесцвечивания, оптического обесцвечивания соответственно.

Как видно из рис.6.3, в процессе облучения процесс потемнения стремится к равновесному состоянию, т.е.  $\frac{dc}{dt} = 0$ . Для равновесной концентрации центров окраски

( $c_p$ ) имеем следующее выражение

$$c_p = \frac{k_a \cdot I_a \cdot C^*}{k_a \cdot I_a} + k_b \cdot I_b + k_f \quad (6.2)$$

Из уравнения (6.2) следует, что, когда термическое и оптическое обесцвечивания равны нулю ( $k_b = k_f = 0$ ), равновесная концентрация определяется только концентрацией центров чувствительности ( $C^*$ ). В реальных условиях равновесная концентрация определяется динамическим соотношением между константами потемнения и обесцвечивания. Поэтому, когда  $k_b$  и  $k_f$  растут, равновесная концентрация уменьшается. Можно также увидеть, что когда константа термического обесцвечивания ( $k_f$ ) значительно превышает две другие константы, равновесная концентрация центров окраски ( $c_p$ ) становится пропорциональной интенсивности активирующего излучения ( $I_a$ ). С другой стороны, чем выше константа термического обесцвечивания, тем большая требуется интенсивность активирующего излучения для достижения одной и той же величины потемнения.

Природа процессов потемнения и обесцвечивания носит активационный характер, поэтому все приведенные константы изменяются (растут) с температурой. В результате этого, при понижении температуры до определенных пределов наблюдается рост равновесной концентрации центров окраски ( $c_p$ ). Но одновременно уменьшается и

константа скорости потемнения ( $k_a$ ) и, когда она становится равной нулю (при температуре жидкого азота, например), потемнения материала не происходит.

Следует отметить, что уравнение (6.1) – это упрощенное описание кинетических процессов в фотохромных стеклах. Природа этих процессов значительно более сложная.

Для описания свойств фотохромных стекол используются нормативные документ. Согласно которому, для облучения стекла используется лампа накаливания с мощностью 20 Вт. Интервал облучения -180с, интервал обесцвечивания - также 180с. Сопоставление процесса потемнения и обесцвечивания дает величину «критерия релаксации».

$$K_p = \frac{D_{180} - D_{180}^*}{D_{180} - D_0} \quad (6.3)$$

Здесь  $D_0$  – исходная оптическая плотность,  $D_{180}$  – оптическая плотность стекла через 180 с термического потемнения,  $D_{180}^*$  – оптическая плотность фотохромного стекла через 180 с термического обесцвечивания. Величина критерия релаксации характеризует насколько полно прошло обесцвечивание фотохромного стекла за 180 с. Из выражения 3 очевидно, что, если за 180 с интервал достигается почти полное обесцвечивание, критерий релаксации  $K_p \approx 1$ . С другой стороны, если за этот интервал наведенное поглощение не обесцвечивается совсем,  $K = 0$ . В настоящее время существуют фотохромные стекла, у которых критерий релаксации при комнатной температуре равен 0 (стекло марки ФХС-2) и около 1 (стекло марки ФХС-4). Такой же диапазон критерия релаксации можно реализовать при варьировании температуры.

Следующий параметр - цвет фотохромного материала. Основными цветами современных фотохромных материалов являются серый и коричневый различных оттенков. Очковые линзы такой окраски составляют абсолютное большинство на международном и российском рынке. Значительно реже встречается красно-коричневый ("медный") цвет.

Для применения фотохромного материала важна его спектральная характеристика. На рисунке 6.4 представлены типичные спектральные характеристики коэффициента пропускания качественного универсального серого фотохромного стекла в двух состояниях - прозрачном и затемненном.

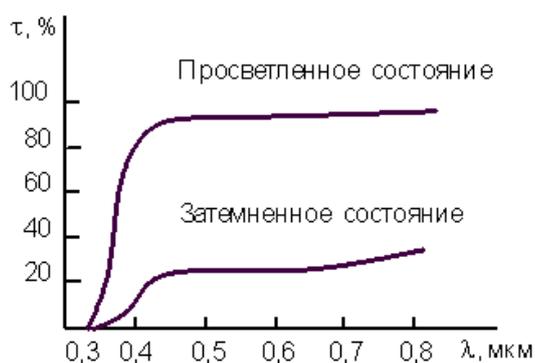


Рис.6.4. Типовая спектральная характеристика коэффициента пропускания универсального серого фотохромного стекла.

Коэффициент пропускания серых фотохромных стекол в просветленном состоянии в видимом диапазоне практически не зависит от длины волны падающего излучения. Фотохромные стекла коричневого цвета, как правило, на длине волны около 520 нм, имеют относительно узкую линию поглощения. Спектральные характеристики качественных фотохромных материалов отличаются плавным ходом кривых, без заметных колебаний величины коэффициентов пропускания. В противном случае появляются нежелательные цветовые оттенки, смешивающиеся с основным тоном. Приведенные на рисунке 6.4. кривые спектрального коэффициента пропускания свидетельствуют о достаточно сильном поглощении фотохромным стеклом ультрафиолетового излучения, и это обстоятельство отмечается как достоинство фотохромных материалов, обеспечивающих эффективную защиту глаз от УФ-излучения. Как и любой оптический материал, фотохромные материалы характеризуются показателем преломления и коэффициентом основной средней дисперсии. В таблице 6.3. приведены значения этих параметров для некоторых минеральных и органических фотохромных материалов.

Таблица 6.3 - Характеристики некоторых фотохромных материалов зарубежных фирм

Наименование материала	$n$	$\nu_e$	Плотность г/см <sup>3</sup>
GRIN GREY	1,52	45	2,7
PHOTOBROWN (Corning)	1,60	45	2,8
SUNSENSOR	1,56	40	1,16
1,52-PHOTO (Tokai Optecs)	1,52	52	1,22
Spektralite (Sola Optical)	1,54	47	1,21

Фотохромные свойства стеклянных линз зависят от нескольких факторов:

- Количество света. Линзы быстрее темнеют на улице при ярком солнечном свете, чем в пасмурную погоду или в салоне автомобиля.

- Тип излучения. Фотохромная реакция вызывается УФ лучами. Если в спектре этих лучей больше чем обычно, например, высоко в горах, скорость потемнения линз увеличивается.

- Температура линз. Скорость фотохромной реакции уменьшается с увеличением температуры линзы и увеличивается при охлаждении линзы.

- Толщина линзы. Чем больше толщина фотохромной линзы, тем больше кристаллов галогенида серебра в ней и тем интенсивнее окраска в затемненном состоянии.

- Условия эксплуатации линзы. Фотохромные свойства стеклянной линзы улучшаются с увеличением количества циклов затемнения и просветления. Максимально возможные фотохромные свойства линза приобретает после эксплуатации в течение некоторого времени. Восстановить исходные свойства стеклянной фотохромной линзы можно погружением ее в кипящую воду на 30 минут.

### **Факторы фотохромного процесса**

При производстве фотохромных линз необходимо учитывать следующие основные факторы:

- Воспроизводимость реакций затемнения и осветления. Процесс должен повторяться большое количество раз, сравнимое со временем эксплуатации фотохромных линз. Современные минеральные и органические фотохромные линзы удовлетворяют подобным требованиям.

- Степень и быстрота затемнения линз. Линзы должны темнеть достаточно быстро под воздействием солнечной радиации на открытом воздухе. Современные фотохромные линзы могут быть практически прозрачны в неактивированном состоянии (или иметь небольшой остаточный оттенок) что делает их весьма удобными для ношения в помещении.

- Температура и интенсивность солнечного излучения. Эти два параметра оказывают существенное влияние на интенсивность окрашивания линз в активированной стадии. Интенсивность окрашивания обусловлена уровнем ультрафиолетового излучения и в ряде случаев - коротковолнового видимого излучения: чем больше уровень излучения, тем больше светопоглощение линз. Температура оказывает обратное действие, под воздействием тепла линзы заметно светлеют. В последние годы производители очковых линз смогли существенно уменьшить температурную зависимость фотохромных материалов, и сегодня линзы

осветляются в жаркую погоду меньше, чем их предшествующие аналоги. Однако следует предупреждать об этой особенности линз пользователей, желающих применять фотохромные линзы в условиях жаркого климата.

- Скорость затемнения и осветления. Скорость, с которой фотохромный материал реагирует на изменение условий освещенности, чрезвычайно важна для комфортного и эффективного применения фотохромных линз. Первые фотохромные материалы отличались чрезвычайно медленной скоростью реагирования, но этот недостаток на сегодняшний день преодолен. В то же время, если линзы изменяют светопропускание слишком быстро, это может привести к неудобству для пользователя, а в некоторых случаях - даже к аварийной ситуации. Так, когда человек находится за рулем открытого автомобиля в фотохромных линзах, которые практически мгновенно изменяют светопропускание, это может дезориентировать водителя и привести к нарушению управления автомобилем. Глазу человека требуется определенное время (до нескольких минут), для того чтобы полностью адаптироваться к условиям изменения освещенности, поэтому линзы с такой же скоростью затемнения являются наилучшим выбором для пользователя фотохромных очков. Скорость осветления линз также важна: когда человек заходит с открытого воздуха в помещение, он не желает долго ждать, пока линзы восстановят светопропускание до комфортного уровня.

### **6.3. Способы производства фотохромных материалов**

В минеральных фотохромных стеклах в качестве фотохромных пигментов используются галогениды серебра и меди. В органических фотохромных стеклах применяются три группы фотохромных органических соединений: оксазины, пираны и фульгиды. Для активации фотохромного процесса, обусловленного присутствием этих веществ, нужен свет более узкого диапазона, чем для стеклянных линз. Механизм фотохромного действия заключается в том, что в результате поглощения ультрафиолета часть молекулы поворачивается, что определяет потемнение линзы и сильное поглощение ультрафиолетового и синего света. После прекращения действия ультрафиолета молекула возвращается в первоначальное состояние, а линза светлеет (рис. 6.5).

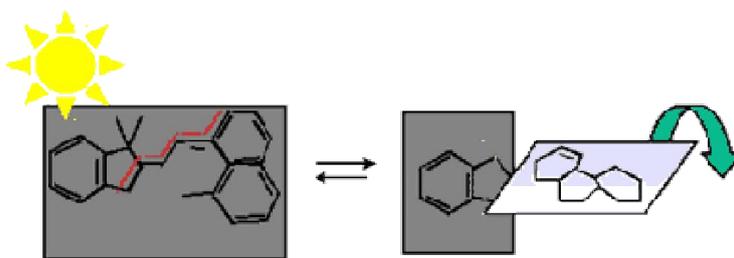


Рис.6.5. Механизм фотохромных реакций в органических фотохромных материалах.

Фотохромные пигменты различных групп отличаются друг от друга по структуре, размерам, цвету в активированном состоянии, а также по чувствительности к температуре и ультрафиолету. Оксазины характеризуются высокими скоростями активации/деактивации, они устойчивы к фотодеструкции под воздействием УФ-излучения и поэтому более длительный срок сохраняют фотохромные свойства. Однако они чувствительны к температуре, поэтому плохо проявляют себя в странах с жарким климатом. Производные фульгида имеют неплохие скорости активации/деактивации, однако по показателю усталости (количество циклов затемнения/осветления) они уступают другим фотохромным пигментам. Соединения группы нафтопирана имеют сбалансированный комплекс свойств, при этом в меньшей степени зависят от температуры.

Между минеральными и органическими фотохромными стеклами существует значительная разница в процессе производства. Фотохромные неорганические пигменты добавляются в шихту для варки стекла и впоследствии равномерно распределяются в полученной заготовке. Для производства органических фотохромных стекол используется несколько методов введения фотохромных пигментов, в частности введение их в мономерную смесь с последующим объемным распределением в материале, нанесение покрытий и метод имбайбинга (пропитывания).

#### **Введение фотохромных пигментов в массу полимера**

В этом случае производство начинается с равномерного распределения фотохромных пигментов в жидком мономере, после чего осуществляется полимеризация фотохромных линз и заготовок. Используемые мономеры - это специально разработанные соединения у разных производителей различные, с показателем преломления от 1,52 до 1,56, которые отличаются исключительной способностью хорошо совмещаться с фотохромными пигментами. Метод производства органических фотохромных линз с объемно-распределенными фотохромными

пигментами, нередко называемый полимеризацией в массе, не является собственностью какой-либо конкретной компании.

### **Поверхностное внедрение фотохромных пигментов**

В этом случае фотохромные добавки распределяются в тонком поверхностном слое на глубину примерно 0,15 мм. Метод получил название «имбайбинг» (что в переводе с английского означает «поглощение», «пропитывание»), и единственной компанией производящей по данному методу органические фотохромные линзы, является «Transitions Optical». Сам процесс производства выглядит следующим образом. Какая-либо компания производит бесцветные органические линзы и заготовки, которые затем переправляет на завод компании «Transitions Optical». На этом заводе линзы подвергаются имбайбингу, который является очень сложным процессом, поскольку разные по структуре и объему фотохромные пигменты должны равномерно диффундировать вглубь материала. По завершении этого процесса на поверхность линз наносится защитное покрытие. Далее готовые фотохромные линзы и заготовки отправляются компании-производителю, которая в зависимости от поступивших заказов отдает заготовки в рецептурные лаборатории, а линзы - на предприятия розничной торговли. Следует отметить, что в настоящее время технология имбайбинга используется компанией «Transitions Optical» для придания фотохромных свойств линзам из органических материалов с показателями преломления 1,50; 1,54 и 1,56.

### **Нанесение фотохромных покрытий**

Данный метод производства органических фотохромных линз предусматривает нанесение покрытия с распределенными в нем органическими пигментами на поверхность фотохромных линз. По данному методу компания «Transitions Optical» выпускает фотохромные линзы из таких материалов, как поликарбонат, трайбекс, высокопреломляющие пластмассы с показателем преломления 1,60 и выше. Сам метод у специалистов компании получил название «транс-бондинг». Суть его в том, что фотохромные пигменты распределяются в покрытии, наносимом на переднюю поверхность линз. В качестве подложки могут применяться линзы из обычных материалов, не требующих дополнительной модификации. О конкретной технологии нанесения покрытий известно очень мало - кроме того, что у всех производителей фотохромное покрытие нанесено только на переднюю сторону. После нанесения лака, высушивания и завершения процесса отверждения на поверхности линз образуется

прочное покрытие из фотохромных соединений, обладающее высокой адгезией к материалу линз. В дальнейшем поверхность защищается упрочняющим покрытием.

Какой метод производства лучше и какие линзы дольше сохраняют фотохромные свойства - минеральные или органические"

Галогениды серебра и меди, применяемые в минеральных фотохромных линзах в качестве фотохромных пигментов, отличаются устойчивостью к воздействию УФ-излучения, в то время как органические фотохромные пигменты являются менее стойкими.

Однако у минеральных фотохромных линз высокой оптической силы затемненном состоянии может наблюдаться некоторое различие в интенсивности окрашивания - так линзы отрицательных рефракций могут быть светлее по центру, а положительных рефракций - по краям. Этих недостатков лишены минеральные фотохромные линзы, которые состоят из тонкой фотохромной пластины с объемно-распределенным фотохромным веществом и бесцветной очковой линзы требуемой оптической силы из материала с высоким показателем преломления  $n_e = 1,706$ . Различия в окрашивании уменьшаются при исполнении минеральных фотохромных линз из материалов с высоким показателем преломления (1,6).

Органические фотохромные линзы независимо от способа их производства демонстрируют равномерность окрашивания в активированной стадии. В линзах с поверхностно внедренными пигментами и фотохромными покрытиями равномерность окрашивания обусловлена одинаковой глубиной пропитывания или толщиной покрытия. В органических фотохромных линзах с объемным распределением пигментов равномерность потемнения линз обусловлена равномерностью распределения пигментов в полимерной матрице. Светопоглощение таких линз в активированной стадии (в отличие от минеральных фотохромных линз) не зависит от оптической силы, из-за того, что УФ-излучение активирует молекулы фотохромных пигментов только на поверхности линзы. Активированные окрашенные молекулы не пропускают ультрафиолет к нижележащим молекулам, что также положительно сказывается на продолжительности сохранения фотохромных свойств.

Другая существенная разница между минеральными и органическими фотохромными линзами заключается в том, что минеральные фотохромные линзы по мере старения становятся темнее, в то время как органические фотохромные линзы выцветают. Однако процесс выцветания в современных органических фотохромных линзах происходит достаточно медленно, поэтому они сохраняют фотохромные свойства на протяжении всего периода эксплуатации. Продолжительность сохранения

фотохромных свойств органических фотохромных линз зависит от материала самих линз и наличия специальных светостабилизирующих добавок. Длительность сохранения фотохромных свойств также определяется образом жизни пользователя. Так, человек, проводящий значительное время на открытом воздухе и подвергающий линзы длительному воздействию УФ излучения, должен иметь в виду, что срок их полезной эксплуатации будет меньше. Большинство производителей указывают, что срок эксплуатации их линз при сохранении фотохромных свойств и обеспечении защиты от ультрафиолетового излучения составляет не менее двух лет.

В настоящее время в России выпускают пять марок фотохромного стекла: ФХС2, ФХС3, ФХС6, ФХС7, ФХС8. Для выбора нужной марки фотохромного стекла можно ориентироваться на значения исходной оптической плотности и плотности после 30-секундного воздействия солнечного света или облучения на установке ИФС-2. Для марки ФХС2 значения плотности составляют 0,1 и 1,0, для ФХС3 — 0,1 и 0,5, для ФХС6 — 0,04 и 0,5, для ФХС7 — 0,15 и 1,3, для ФХС8 — 0,15 и 0,4 соответственно. Стекло марки ФХС2 предназначено для записи информации и фиксации трехмерных голограмм. Из стекла марки ФХС3 изготавливают линзы солнцезащитных очков, которые можно использовать как на открытой местности, так и внутри застекленных помещений. Стекло создает условия комфортного зрения при изменении освещенности от 5 до 50 тыс. лк. Из стекла марки ФХС6 изготавливают линзы солнцезащитных очков для работы только на открытой местности. Преимуществом ФХС6 перед ФХС3 является то, что в исходном необлученном состоянии оно имеет более высокую прозрачность и не окрашено. Стекло марки ФХС8 идет на остекление зданий или транспорта, поэтому фотохромные свойства в нем достигаются за счет применения недефицитных галогидных соединений меди, а не серебра.

Сравнительные характеристики отечественных и зарубежных марок  
фотохромных стекол

Таблица 6.4 -

Марка стекла	Показатель преломления	$D_o$	$\Delta D_3$	$Kp_3, \%$	$\lambda_{cp}, \text{нм}$
ФХС3	1,500	0,1	0,50	65	550
ФХС6	1,490	0,05	0,50	30	420
Гелиовар	1,525	0,05	0,60	45	420
Photobrown	1,525	0,15	0,35	75	420
Photogrey	1,525	0,20	0,50	75	420

ФХС7	1,490	0,1	0,65	50	1100
ФХС8	1,525	0,1	0,75	50	1100

В таблице приняты следующие обозначения:

$D_0$  - исходная (перед воздействием активирующего излучения) оптическая плотность;

$\Delta D_3$  - приращение оптической плотности за 3 мин. воздействия активирующего излучения;

$Kp_3$  - критерий релаксации, характеризующий, насколько полно произошло обесцвечивание за 3 мин. темнового обесцвечивания;

$\lambda_{gp}$  - длина волны, характеризующая границу светочувствительности при активации.

Анализ данных, приведенных в таблице, позволяет сделать вывод, что по большинству показателей отечественные галоидомедные фотохромные стекла не уступают лучшим образцам зарубежных стекол, активируемых солями серебра. Галоидомедные стекла ФХС7 и ФХС8 имеют фактически такое же, как и серебряные стекла, исходное пропускание. По скорости и степени потемнения стекла ФХС7 и ФХС8 характеризуются достаточно близкими показателями к взятым для сравнения зарубежным маркам стекол. Но по скорости обратных процессов показатели стекол ФХС7 и ФХС8 уступают зарубежным – практически полное обесцвечивание в темноте достигается за 3-4 часа, а за 3 минуты нахождения в темноте обесцвечивание составляет 50%. Но вместе с тем, светочувствительность стекол ФХС7 и ФХС8 простирается до ИК-области спектра, тогда как серебряные фотохромные стекла светочувствительны только в УФ-и коротковолновой видимой частях спектра. Последнее свойство медных фотохромных стекол открывает возможность использования их в кабинах автомобилей, самолетов и т.д., такие стекла защищают глаза человека от искусственных источников излучения, например, они могут быть использованы для защиты глаз пожарников и людей, работающих с высокотемпературными источниками излучения.

Интересной особенностью фотохромных стекол является то обстоятельство, что спектральная характеристика коэффициентов пропускания фотохромного стекла подобна аналогичной характеристике хрусталика глаза человека. Поэтому линзы из фотохромного стекла могут быть использованы в качестве искусственной защиты от УФ-излучения для лиц с имплантированным хрусталиком, не содержащим УФ-защиты.

Отмечено, что благодаря крутой границе поглощения в области 380 - 400 нм, линзы из фотохромного стекла повышают разрешающую способность глаза, что обусловлено уменьшением хроматической аберрации и снижением светорассеяния, наиболее сильно проявляющегося в синей области спектра. Экспериментальные измерения в натуральных условиях показали, что контрастная чувствительность глаза при использовании фотохромного стекла ФХС8 составила  $117 \pm 2\%$  по сравнению с наблюдением без очков.

#### **6.4. Применение фотохромных стекол**

Возможные области применения фотохромных стекол:

- модуляция и переключение светового излучения;
- регистрация, обработка, хранение и отображение оптической информации (голография);
- в приборостроении (в качестве светофильтров с переменным пропусканием);
- в самолёто- и ракетостроении (остекление кабин);
- в элементной базе молекулярной фотоники;
- в строительстве (для регулирования освещённости и нагрева в зданиях);
- в медицине (специальные очки).

#### **7. Кристаллическое состояние вещества**

*«Любой материальный предмет – это всего лишь скопление атомов в пространстве. То, как эти атомы собраны в структуру, определяет, что это будет за предмет. И мы только дирижируем оркестром из этих атомных структур. Этот оркестр существовал с сотворения мира и лишь ждал, когда появится дирижер...»*

*С. Лем. «Проверка на месте»*

В подавляющем большинстве случаев оптические материалы являются твердотельными. В твердом состоянии большинство веществ имеет кристаллическое строение. Каждое вещество обычно образует кристаллы совершенно определенной формы. Например, хлорид натрия кристаллизуется в форме кубов, квасцы в форме октаэдров, нитрат натрия в форме призм и т. д.

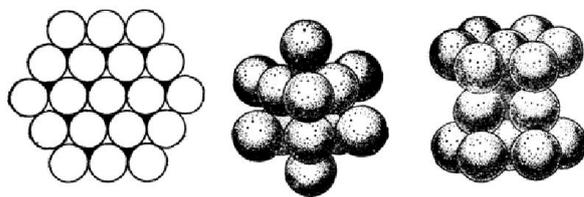
Еще в XVIII в. английский ученый Роберт Гук и голландский ученый Христиан Гюйгенс обратили внимание на возможность построения правильных многогранников

из плотно укладываемых шаров. Они предположили, что кристаллы построены из шарообразных частиц – атомов или молекул. Внешние формы кристаллов согласно этой гипотезе являются следствием особенностей плотной упаковки атомов или молекул. Независимо от них к такому же выводу пришел в 1748 г. великий русский ученый М. В. Ломоносов.

Причина строгой периодичности кристаллов – в стремлении системы взаимодействующих частиц достичь минимума энергии. В ряде случаев это сводится к достижению максимально плотной упаковки атомов. Смоделировать возможные плотные упаковки можно при помощи шаров. Для простой кристаллической решетки, образованной одним видом атомов (одним элементом), существует два способа самой плотной упаковки. При этом в обоих случаях шары занимают 74,05 % всего объема. Чтобы показать различие этих упаковок удобно рассмотреть укладку шаров послойно.

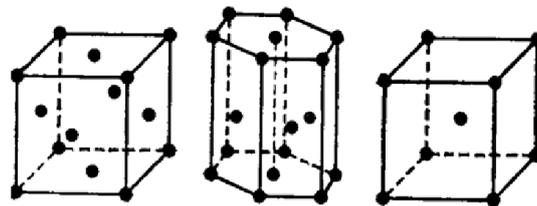
Ясно, что в одном слое можно наиболее плотно уложить равновеликие шары лишь одним способом (рисунок 7.1, а): каждый шар окружен в слое шестью ближайшими соседями, между ним и его соседями имеются треугольные промежутки. Очевидно, шары второго слоя должны попасть в углубления между шарами первого слоя. При этом, у каждого шара второго слоя, помимо шести соседей будут три одинаковых соседа в нижнем слое и, наоборот, каждый нижний шар будет соприкасаться с тремя верхними. Третий плотно упакованный слой можно уложить уже двумя способами. В упаковке, показанной на рисунке 7.1, в третий слой точно повторяет первый. Таким образом, геометрическая периодичность соответствует двум слоям, и упаковка оказывается двухслойной. В упаковке, показанной на рисунке 7.1, б шары третьего слоя находятся над пустотами первого, вся упаковка трехслойная. В обеих этих упаковках каждый шар соседствует и соприкасается с двенадцатью шарами. Если для обеих этих упаковок изобразить центры тяжести шаров точками, то получим схемы структур, показанные на рисунке 7.2 (а, б). Такие структуры характерны для элементарных металлов, у которых отсутствует направленность связей. На рисунке 7.2 (в) показана схема третьего типа структуры металлов. Это уже не самая плотная упаковка, здесь у каждого шара только по восемь ближайших соседей. Такой структурой (ее называют объемноцентрированной кубической) обладают железо (при комнатной температуре), вольфрам, молибден. В такой упаковке шарами занято 68% всего объема, доля пустого пространства больше, чем в двух плотнейших упаковках. Возможность такой упаковки объясняется частичным возникновением направленных ковалентных связей.

По типу двухслойной упаковки (так называемой гексагональной) построены металлы магний, бериллий, цинк, кадмий, таллий, гафний, стронций, осмий и многие другие. По типу трехслойной упаковки (кубической) построены структуры меди, золота, серебра, алюминия, свинца, никеля, платины и ряда других металлов.



а) б) в)

Рисунок 7.1 - Два способа плотнейшей упаковки шаров-ионов в пространстве



а) б) в)

Рисунок 7.2 - Схемы основных структур металлов: структурные типы меди (а), магния (б) и железа (в)

У веществ- соединений (т.е. у веществ с двухатомными и более молекулами) структуры могут быть сложнее: четырех-, пятислойными и более сложными. Часто один из атомов (наибольшего радиуса) образует плотную упаковку, а другие сорта располагаются в пустотах между ними, и возникают различные типы кристаллических структур.

В кристаллах, образованных молекулами с ковалентными связями, принцип плотной упаковки не всегда соблюдается – важную роль играет конфигурация внешних электронных орбиталей.

Классификация кристаллических форм основана на симметрии кристаллов. Существует **32** кристаллических класса, **7** групп.

## 7.1. Основные типы кристаллических решеток

Атомы (частицы) твердого тела стремятся к такому расположению в пространстве, чтобы энергия их взаимодействия была минимальной. Этому соответствует определенный порядок в пространственном размещении частиц, определяемый понятием кристаллическая решетка.

*Кристаллическая решетка* – воображаемая пространственная сетка, в узлах которой располагаются частицы, образующие твердое (кристаллическое) тело.

На рис. 7.3 приведена модель кристаллической решетки. В узлах решетки располагаются атомы (ионы) вещества.

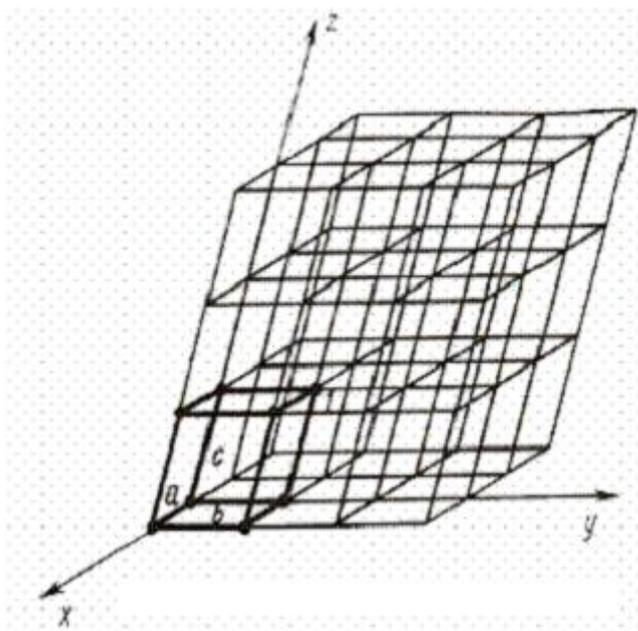


Рис. 7.3. Схема кристаллической решетки

Важнейшей особенностью кристаллического состояния является упорядоченное расположение частиц вещества. Если вписать кристаллическую решетку в систему координат, то по расстоянию между ближайшими частицами в кристалле и углам между осями координат можно рассчитать взаимное расположение частиц в твердом теле. Для дальнейшего изучения кристаллического строения в кристаллической решетке можно

выделить элемент объема из минимального количества частиц (атомов), многократным переносом (трансляцией) которого в пространстве можно построить весь кристалл.

Такой элементарный объем (параллелепипед), который характеризует особенности строения данного типа кристалла, называется *элементарной ячейкой*.

Тип решетки определяется формой элементарной ячейки, многократное повторение которой по трем пространственным осям образует решетку данного кристаллического тела.

*Из истории.* Идея решетчатого строения кристаллов буквально возникла впервые в конце XVII в. Француз кристаллографом и минералог Рене Гаюй, находясь в гостях у знакомого любителя и собирателя минералов, взял в руки и рассматривал кристаллов кальцита. По оплошности кристалл упал на пол и разбился, причем раскололся на несколько кусков правильной ромбоэдрической формы. Дома Рене расколол все кристаллы кальцита из собственной коллекции. Несмотря на то, что эти кристаллы обладали самой разнообразной формой и в ряде случаев вовсе не имели в своем облике граней ромбоэдра, у осколков наблюдались только эти грани. Осколки, в свою очередь, раскалывались на все более и более мелкие ромбоэдры. "Увидев это, Гаюй будто бы воскликнул: «Все найдено!»

Преимущественное раскалывание кристаллов по некоторым плоскостям, называемым плоскостями *спайности*.

Умозрительная, хотя и основанная на наблюдении реально существующего явления -- спайности, -- теория решетчатого строения кристаллов Гаюй только через

130 лет получила свое экспериментальное подтверждение. В 1912 г. немецкие физики А. Лауэ обнаружили дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах. Поскольку рентгеновское излучение имеет электромагнитную природу, то их дифракция может происходить только на пространственной решетке кристалла, т. е. на цепочках атомов или ионов, расстояния между которыми сравнимы с длиной волны рентгеновского излучения. Реальность пространственной структуры была доказана.

Важнейшим геометрическим свойством кристаллов, кристаллических решеток и их элементарных ячеек является, симметрия по отношению к определенным направлениям (осям) и плоскостям. Симметрия «правит» миром кристаллов. Это общее свойство, определяющее законы расположения структурных элементов в пространственной решетке, взаимное расположение граней макроскопического кристалла, диктующее, какими физическими свойствами может обладать кристалл и по каким пространственным направлениям в нем эти свойства проявляются. Свойство симметрии является проявлением общих фундаментальных законов природы. Вообще под симметрией следует понимать способность фигуры закономерно повторять в себе свои части.

Число возможных видов симметрии ограничено. Французский кристаллограф О. Браве в 1848 г. положил начало геометрической теории структуры кристаллов и показал, что в зависимости от соотношения величин и взаимной ориентации ребер элементарной кристаллической ячейки может существовать 14 типов кристаллических решеток, которые получили название решеток Браве.

Различают примитивные (простые), базоцентрированные, объемноцентрированные и гранецентрированные решетки Браве. Если узлы кристаллической решетки расположены только в вершинах параллелепипеда, представляющего собой элементарную ячейку, то такая решетка называется примитивной или простой.

Если же, кроме того, имеются узлы в центре основания параллелепипеда, то решетка называется базоцентрированной, если есть узел в месте пересечения пространственных диагоналей - решетка называется, объемноцентрированной решеткой, а если имеются узлы в центре всех боковых граней - гранецентрированной. Почти половина всех элементов образует кристаллы кубической или гексагональной симметрии. На рис.7.4 показаны простейшие кристаллические решетки

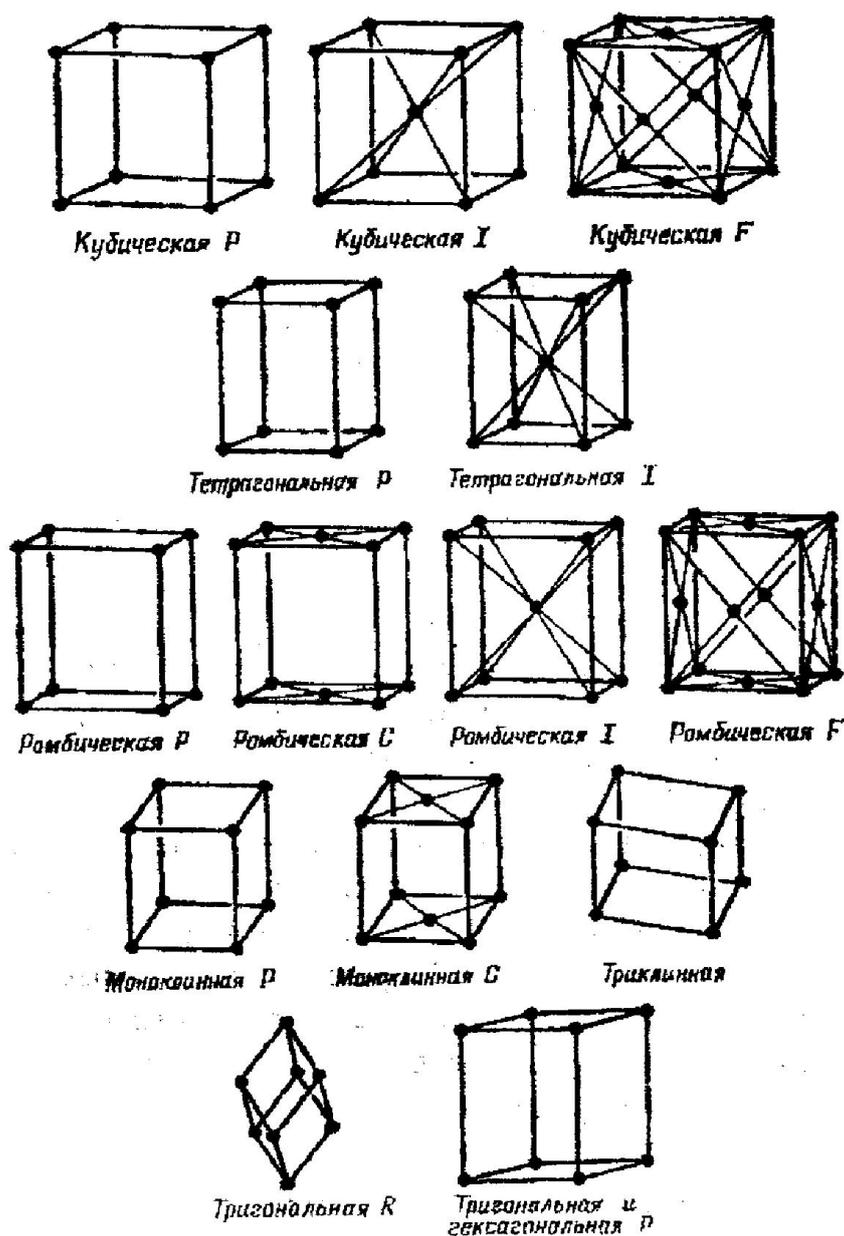


Рис. 7.4. Основные типы кристаллических решеток

Эти системы имеют следующие свойства:

- 1. Кубическая.** Кристаллические оси взаимно перпендикулярны, а интервал повторения (интервал трансляции) один и тот же вдоль всех трех осей. Кубические решетки могут быть простыми, объемноцентрированными и гранецентрированными.
- 2. Тетрагональная.** Кристаллические оси взаимно перпендикулярны. Периоды трансляции вдоль двух осей одинаковы, но вдоль третьей оси период имеет другое значение. Тетрагональные решетки могут быть простыми или объемноцентрированными.

**3. Орторомбическая.** Кристаллические оси взаимно перпендикулярны, но периоды трансляции вдоль всех трех осей различны. Орторомбические решетки могут быть простыми, базоцентрированными, объёмцентрированными и гранецентрированными.

**4. Моноклинная.** Две кристаллические оси не перпендикулярны друг другу, но третья перпендикулярна им обоим. Периоды трансляции различны вдоль всех трех осей. Моноклинные решетки могут быть простыми или базоцентрированными.

**5. Триклинная.** Ни одна из кристаллических осей не перпендикулярна какой-либо другой, а периоды трансляции различны для всех трех осей.

**6. Тригональная (ромбическая).** Углы между каждой парой осей одинаковы, но не равны  $90^\circ$ . Периоды трансляции одинаковы по всем трем осям.

**7. Гексагональная:** Угол между кристаллическими осями составляет  $60^\circ$ , в то время как третья ось перпендикулярна им обоим. Периоды трансляции одинаковы для осей, разделенных углом  $60^\circ$ , но вдоль третьей оси период имеет другое значение.

## 7.2. Параметры кристаллической решетки

Кристаллические решетки характеризуют следующие основные параметры: *период решетки; атомный радиус; энергия решетки; координационное число; базис и коэффициент компактности решетки.*

Периодом (параметр) решетки называется расстояние между центрами двух соседних частиц (атомов, ионов) в элементарной ячейке решетки. Периоды решетки выражаются в ангстремах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ \AA}$ )  $\text{\AA}$  ( $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ). Параметры кубических решеток характеризуются длиной ребра куба и обозначаются буквой *a*. Для характеристики гексагональной решетки принимают два параметра - сторону шестигранника *a* и высоту призмы *c*. Когда отношение  $c/a = 1,633$ , то атомы упакованы наиболее плотно, и решетка называется гексагональной плотноупакованной. Параметры *a* кубических решеток металлов находятся в пределах от 0,286 до 0,607 нм. Параметры кристаллических решеток могут быть измерены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Под *атомным радиусом* понимают половину межатомного расстояния между центрами ближайших атомов в кристаллической решетке элемента при нормальной температуре и атмосферном давлении. Однако *атомный радиус* не является неизменной величиной, а изменяется в зависимости от ряда факторов, важнейшими из которых являются координационное число и тип химической связи между атомами в кристалле.

*Энергия кристаллической решетки* определяется как энергия, выделяющаяся при образовании кристалла из ионов, атомов или других частиц, образующих кристалл, когда исходное состояние этих частиц газообразное. От величины энергии решетки зависят такие свойства, как температура плавления, модуль упругости, прочность, твердость и др. Увеличение валентности атомов приводит к увеличению энергии решетки.

*Координационное число К* показывает количество атомов, находящихся на наиболее близком и равном расстоянии от любого выбранного атома в решетке.

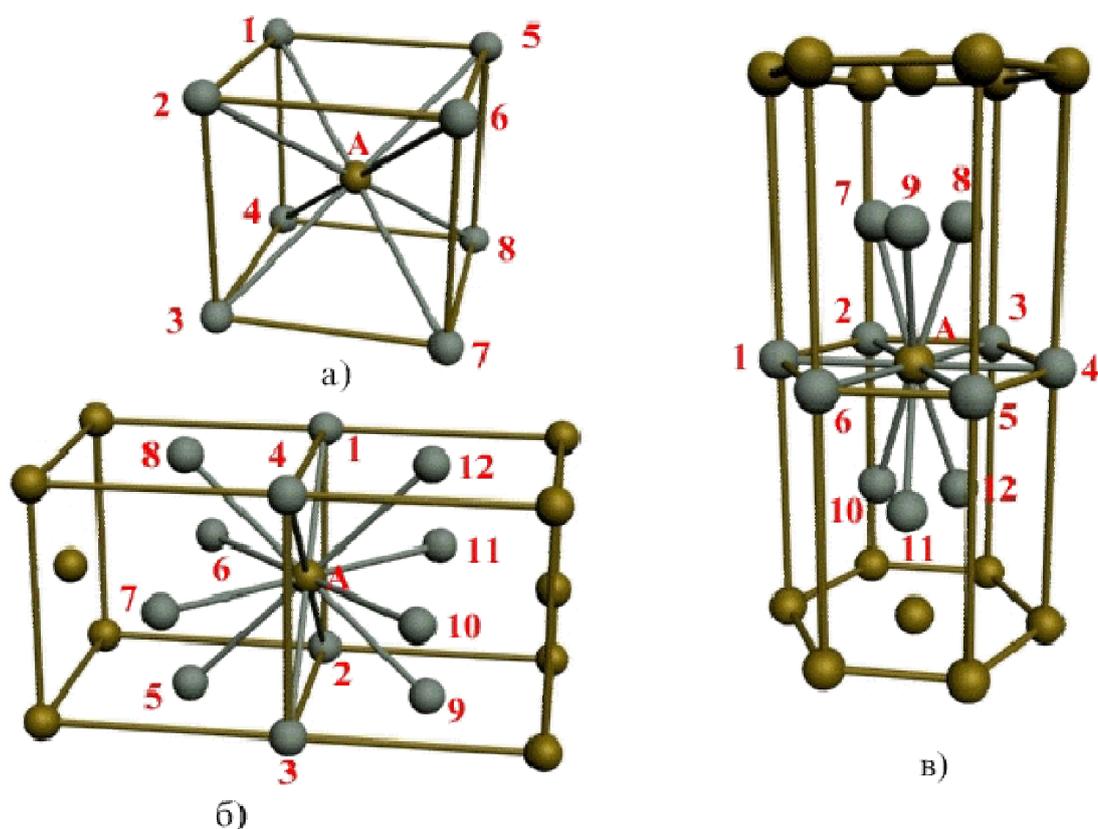


Рис. 7.5. Координационное число в различных кристаллических решетках для атома А:  
 а) - объемноцентрированная кубическая (К8); б) - гранецентрированная кубическая (К12); в) - гексагональная плотноупакованная (Г12)

*Базисом решетки* называется количество атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку решетки.

*Коэффициент компактности  $\eta$  решетки* определяется отношением объема, занимаемого атомами  $V_a$ , ко всему объему решетки  $V_p$ , т. е.  $\eta = V_a/V_p$ .

Различные типы кристаллических решеток имеют разную плотность упаковки атомов. В ГЦК решетке атомы занимают 74 % всего объема кристаллической решетки,

а межатомные промежутки («поры») 26 %. В ОЦК решетке атомы занимают 68 % всего объема, а «поры» 32 %.

Компактность решетки зависит от особенностей электронной структуры материала и характера связи между их атомами.

Классификация кристаллов по кристаллическим системам дает представление о геометрических характеристиках кристалла, но не затрагивает вопроса о природе сил, удерживающих атомы (молекулы или ионы) в определенных местах друг относительно друга - в узлах кристаллической решетки.

### **7.3. Анизотропия в кристаллах. Понятие об изотропии и анизотропии**

Свойства тела зависят от природы атомов, из которых оно состоит, и от силы взаимодействия между этими атомами. Силы взаимодействия между атомами в значительной степени определяются расстояниями между ними. В аморфных телах с хаотическим расположением атомов в пространстве расстояния между атомами в различных направлениях равны, следовательно, свойства будут одинаковые, то есть аморфные тела изотропны.

В кристаллических телах атомы правильно располагаются в пространстве, причем по разным направлениям расстояния между атомами неодинаковы, что предопределяет существенные различия в силах взаимодействия между ними и, в конечном результате, разные свойства. Зависимость свойств от направления называется *анизотропией*.

Под *анизотропией* понимается неодинаковость механических и других свойств в кристаллических телах вдоль различных кристаллографических направлений. Она является естественным следствием кристаллического строения, так как на различных кристаллографических плоскостях и вдоль различных направлений плотность атомов различна.

Например, в кубических решетках (см. рис. 7.5) по направлениям вдоль ребер насчитывается меньше атомов, чем вдоль диагоналей куба в ОЦК-решетке или диагоналей граней в ГЦК-решетке. На плоскостях, проходящих через грани ОЦК- и ГЦК-решеток, находится меньше атомов, чем на диагональных плоскостях.

Поскольку механические, физические и химические свойства вдоль различных направлений зависят от плотности находящихся на них атомов, то перечисленные свойства вдоль различных направлений в кристаллических телах должны быть неодинаковыми.

Анизотропия проявляется только в пределах одного монокристалла или зерна-кристаллита. В поликристаллических телах она не наблюдается из-за усреднения свойств по каждому направлению для огромного количества произвольно ориентированных друг относительно друга зерен. Поэтому реальные металлы являются квазиизотропными телами, т.е. псевдоизотропными.

Чтобы понять явление анизотропии необходимо выделить кристаллографические плоскости и кристаллографические направления в кристалле.

#### 7.4. Кристаллографические направления и плоскости

**Узлы решетки.** Начало координат в пространстве кристалла выбирают в одном из его узлов, при этом положение любого узла в пространственной решетке выражается через элементарные трансляции:

$$R = m a + n b + p c,$$

Упорядоченность кристаллического строения в пространственной решетке позволяет выделить отдельные *кристаллографические направления и плоскости*.

*Кристаллографическое направление* – это направление прямой, проходящей через два узла решетки. Точками отсчета, могут служить вершины куба, а кристаллографическими направлениями - его ребра и диагонали, а также диагонали граней (рис. 3.6, а).

Если один из узлов, через который проведена прямая, принять за начало координат, то положение ближайшего к нему узла на прямой, выраженное через числа  $m, n, p$ , полностью характеризует положение прямой в кристалле.

Для определения индексов кристаллографического направления необходимо:

- одну точку направления совместить с началом координат;
- установить координаты любой другой точки, лежащей на прямой, в единицах периода решетки;
- привести отношение этих координат к отношению трех наименьших целых чисел.

Координаты этого узла, приведенные к целым числам, заключают в простые квадратные скобки  $[mnp]$  и называют символом направления (ряда) в решетке, а сами индексы  $m, n, p$  – *индексами Вейса*.

*Индексы Миллера* – индексы, с помощью которых принято описывать расположение атомных плоскостей кристаллической решетки.

Для определения индексов Миллера необходимо:

- найти точки пересечения плоскости кристаллической решетки с осями координат;

- перевести результат в единицы постоянных решетки  $a, b, c$ ;

- взять обратные значения полученных чисел и привести их к наименьшему целому, кратному каждому из чисел.

Полученные значения простых целых чисел, не имеющие общего множителя, являются индексами Миллера для плоскости, указываются в круглых скобках  $(hkl)$ .

Например, если плоскость пересекает оси в точках с координатами 1, 2, 3 (рис. 7.6, а), то обратные им числа будут  $1, 1/2, 1/3$ , а наименьшие целые числа, имеющие те же отношения, соответственно 6, 3, 2, т. е. индексы Миллера для этой плоскости –  $(632)$ .

Кристаллографическая плоскость отсекает на осях координат, построенных на векторах  $a, b, c$ , отрезки  $p'_1a, p'_2b, p'_3c$  ( $p'_1, p'_2, p'_3$  - целые числа); целочисленные обратные отношения  $1/p'_1 : 1/p'_2 : 1/p'_3 = h:k:l$  определяют индексы Миллера  $(hkl)$  данной плоскости. Например, для плоскостей  $P$  на рис.  $p'_1=2, p'_2=3, p'_3=6$ ; обратные отношения этих величин  $1/2:1/3:1/6$  можно привести к целым числам:  $6/2:6/3:6/6=3:2:1$ ,

т. е. плоскость  $P$  определяется миллеровскими индексами  $(321)$ .

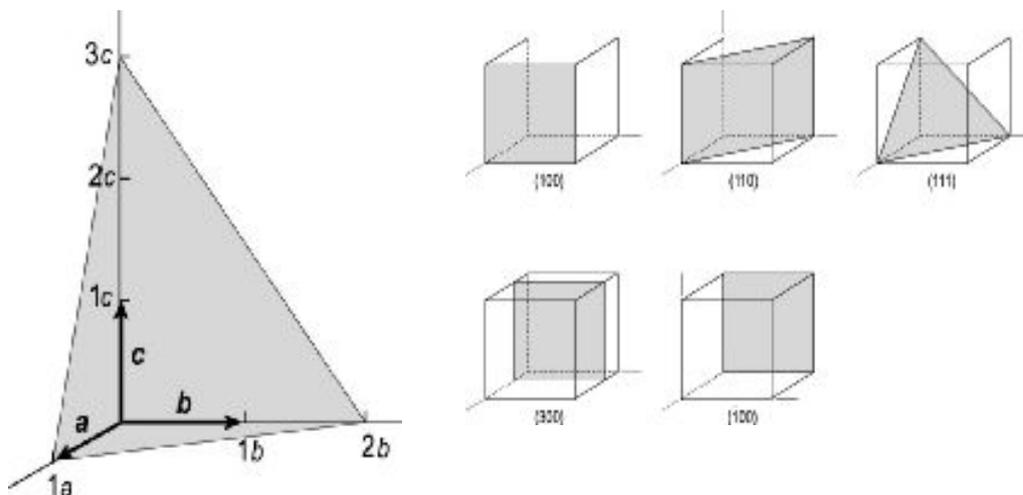


Рис. 7.6. а – Заштрихованная плоскость пересекает оси  $a, b, c$  в точках 1, 2, 3. Индексы Миллера этой плоскости  $(632)$ , б – Индексы Миллера несколькими словами, нескольких важных плоскостей кубического кристалла. индекс по

оси показывает, на сколько частей плоскость делит осевую единицу по данной оси.

Если плоскость параллельна одной из осей, то точка пересечения с этой осью принимается за бесконечность, а соответствующий индекс – за ноль.

Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений, то соответствующий индекс будет отрицательным. Для указания этого над индексом

помещается минус:  $(\bar{h}kl)$ . В качестве примера на рис. 7.6,б приведены индексы Миллера некоторых наиболее важных плоскостей кубического кристалла.

В кубической решетке индексы направления, перпендикулярного плоскости  $(hkl)$  имеют те же индексы  $[hkl]$ .

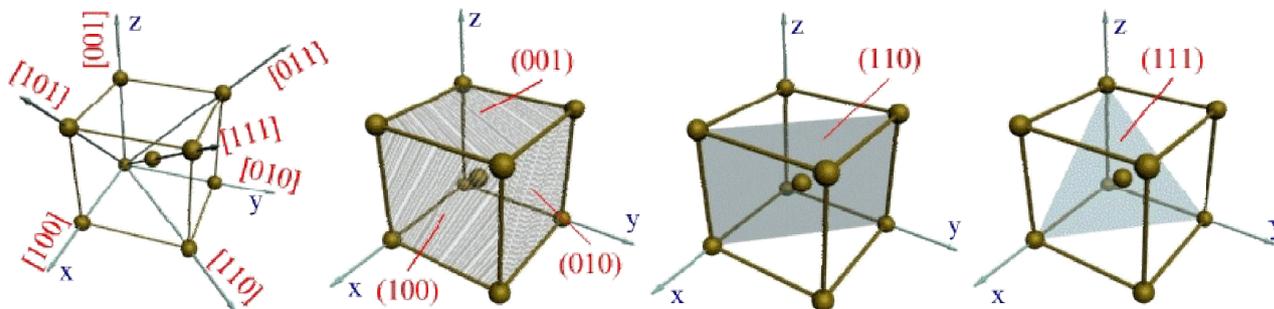


Рис. 7.7. Кристаллографические направления и плоскости в кристаллической решетке: а) - основные направления и их обозначение; б), в), г) - основные плоскости и их обозначение

Кристаллографическими плоскостями являются, например, плоскости граней кубов (рис. 7.7, б), а также их различные диагональные плоскости вместе с находящимися на них атомами (рис. 3.7, в, г). Для ГПУ-решеток кристаллографическими плоскостями могут быть плоскости оснований (рис. 7.7, г).

## 7.5. Дефекты кристаллической структуры

Кристаллов с идеально правильным строением в природе не существует. В реальных кристаллах наблюдаются *дефекты кристаллической структуры*.

Кристаллов с идеальным строением в природе не существует. В реальных кристаллах всегда присутствуют отклонения от регулярного расположения частиц, т.е. наблюдаются дефекты структуры.

Дефекты условно подразделяют на динамические и статические дефекты. Динамические дефекты возникают при механических, тепловых или электромагнитных воздействиях на кристалл, при прохождении через него потока частиц высокой энергии и т. п. Наиболее распространенным видом динамических дефектов являются *фононы* - временные искажения регулярности решетки, вызванные тепловым движением атомов. Среди статических дефектов различают точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объемные (трехмерные) несовершенства структуры.

### Точечные дефекты

*Точечные дефекты* (рисунок 7.8, а, б) – это нарушение кристаллической структуры, размеры которого во всех трех измерениях сравнимы с одним или несколькими (немногими!) межузловыми расстояниями [4]; могут проявляться в виде незанятого узла решетки (*вакансия*), в виде атома, внедренного в междоузлие (*атом внедрения*), в виде чужеродного атома, замещающего собственный атом (*атом замещения*). Вакансии могут объединяться в дивакансии, тривакансии, вакансионные тетраэдры. Скопления многих вакансий – **кластеры** (cluster (англ.) – пучок, гроздь) – образуют поры, пустоты. Точечные дефекты играют определенную роль в проводимости металлов. Однако значительное влияние они оказывают на электрические и оптические свойства полупроводников и диэлектриков, а также на магнитные свойства магнитных материалов. Например, тысячные доли атомного процента некоторых, так называемых, мелких активных примесей могут изменять электрическое сопротивление чистых полупроводниковых кристаллов в  $10^5$ – $10^6$  раз.

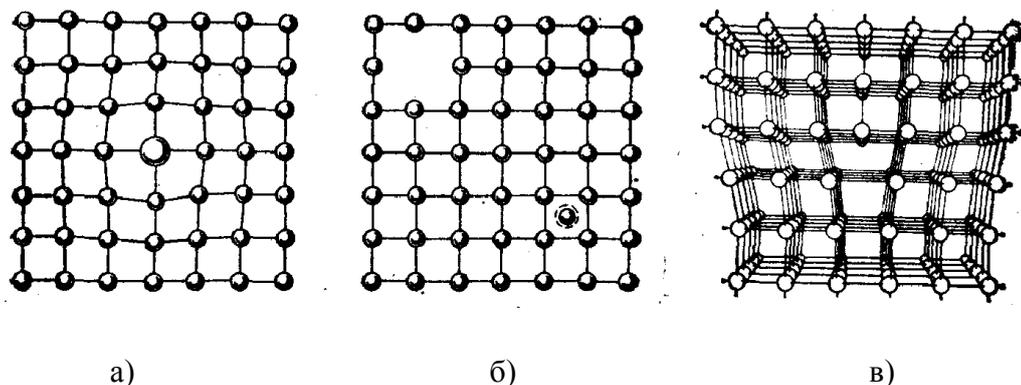


Рисунок 7.8 - Дефекты кристаллической решетки (а атом замещения; б вакансия и собственный атом в междоузлии; в краевая дислокация).

Точечные дефекты могут взаимодействовать друг с другом, образуя различные нейтральные сочетания. В диэлектриках и полупроводниках такие взаимодействия приводят к образованию парных дефектов – дефектов Френкеля или дефектов Шоттки.

### **Дефект Френкеля.**

*Дефект Френкеля* – вакансия и противоположно заряженный ион в междоузлии. Изучением таких дефектов занимался Френкель. Чрезвычайно поучительно проследить за ходом мыслей, приведших Френкеля к ясной картине перемещения атомов в твердых телах. Вот как описывает это сам Френкель в статье «О тепловом движении в твердых и жидких телах», опубликованной в 1926 г. Приведем длинную цитату из этой статьи с некоторыми сокращениями, которая взята из.

Френкель начинает с аналогии между «внешним» и «внутренним» испарением, т.е. переходом из узла в пространство между узлами. Читаем: «...принципиального отличия между характером теплового движения атомов на поверхности тела и внутри него не существует. Если возможен отрыв атомов металла от его поверхности, то мыслим также срыв их из положения равновесия внутри тела. Однако мы должны считаться с тем, что в нормальных условиях атомы образуют в основном правильную кристаллическую решетку, и что «внутренне испарение» может сопровождаться нарушением правильности в их расположении.

Предположим, что какой-нибудь атом, набравший случайно избыточную энергию, вырывается из клетки, образованной его соседями, как бы раздвигая «прутья» этой клетки, и вылетает из исходного положения равновесия в какую-то внутреннюю полость. Атомы не занимают всего объема тела; между ними остаются еще свободные промежутки (междоузлия), благодаря которым они оказываются способными совершать колебания. Конечно, если атом внедряется в одно из междоузлий, то он должен несколько раздвинуть своих новых соседей. Узлы решетки вблизи такого «дислоцированного» атома окажутся смещенными; однако на небольшом расстоянии от этого места восстанавливается правильная структура.

Мы видим, таким образом, что в результате внутреннего испарения один из узлов, именно тот, где ранее находился рассматриваемый атом, окажется вакантным, зато одно из междоузлий окажется занятым. Такой процесс может многократно повторяться с тем же самым атомом. Переходя из одного междоузлия в соседнее, дислоцированный атом может странствовать по всему внутреннему пространству кристалла.

Таким образом, в результате теплового движения некоторые узлы обнажаются, оставаясь вакантными, а некоторые междоузлия заполняются сорвавшимися атомами. Реальный кристалл представляет собой как бы двойной раствор, в котором наряду с основным компонентом, находящимся в узлах, имеются два типа растворенных частиц — дислоцированные атомы и свободные узлы или, попросту, дырки. Дислоцированные атомы расположены так же, как располагаются посторонние атомы в случае их внедрения в междоузлия. Что же касается дырок, то они занимают место реальных атомов, т.е. располагаются, подобно чужеродным атомам, по принципу замещения. Так как эти нарушения правильности обусловлены тепловым движением, то количество их, т.е. число дислоцированных атомов и дырок, должно быть тем больше, чем выше температура, достигая максимума около температуры плавления.

Не только дислоцированный атом может путешествовать по междоузлиям, но и вакантное место, которое он оставляет в решетке, также должно обладать

подвижностью и странствовать по всему объему кристалла, причем перемещение его имеет эстафетный характер. Отдельные элементарные перемещения осуществляются разными атомами, в то время как в случае дислоцированного состояния перемещение осуществляется одним и тем же атомом.

Не обязательно, чтобы число свободных вакансий в точности равнялось числу дислоцированных атомов. Если избыточная энергия недостаточна для испарения (полного отрыва от кристалла), то возможно «неполное» испарение, при котором атом, вырвавшись из своего окружения, может перейти в новое положение, еще «более поверхностное». Вероятность такого перехода больше, чем полного отрыва. При этом на исходном месте образуется дырка, глубже лежащий атом может занять ее место. Другими словами, дырка может перейти глубже и продолжать свое странствие по всему объему тела. Таким образом, дырка может возникнуть и проникнуть внутрь кристалла без одновременного внедрения одного из атомов в междоузлие, а путем перехода одного из атомов в поверхностное положение. В том случае, когда внедрение атома в междоузлие является очень невыгодным (например, в компактных структурах), дырки образуются преимущественно таким механизмом. Этот механизм можно рассматривать как растворение в кристалле окружающей пустоты.

При повышении температуры дырки постепенно внедряются в кристалл через его поверхность; наоборот, при понижении температуры лишние дырки должны уходить изнутри на наружную поверхность. Около температуры плавления число дырок может достигать примерно одного процента по отношению к числу атомов. Наличие в кристалле дырок обеспечивает его атомам подвижность, возможность перемещаться по всему его объему, при низких температурах эта подвижность мала, а при высоких становится значительной».

Точечные *дефекты по Шоттки* в основном встречаются в кристаллах с плотной упаковкой, где образование межузельных атомов затруднено или энергетически невыгодно. Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения могут выйти из кристалла на поверхность (рис. 7.8). Вакансия в освободившемся узле может затем мигрировать в объем кристалла.

Вакансии, возникшие за счет ухода атома из узла на поверхность кристалла или какую-либо границу внутри кристалла, называют *дефектами Шоттки*. В кристаллах элементов (в частности в металлах) ими являются одиночные вакансии, в ионных кристаллах дефект Шоттки это пара из катионной и анионной вакансий. Этот дефект часто встречается в щелочно-галогидных кристаллах (например, в NaCl) – пара из катионной и анионной вакансии.

Наличие дефектов Шоттки уменьшает плотность кристалла, поскольку атом, образовавший вакансию, диффундирует на его поверхность.

В общем случае в кристалле могут быть и дефекты Френкеля, и дефекты Шоттки, причем преобладают те, для образования которых требуется меньшая энергия.

Структурные точечные дефекты, как правило, вызывают отклонения в распределении электронных зарядов от распределения, соответствующего идеальному, периодическому кристаллу. Эти отклонения называют электронными дефектами твердого тела.

Если разрешенные энергетические состояния электронов и дырок, обусловленных наличием дефектов, располагаются в запрещенных участках энергетического спектра электронов основного вещества, то оптические и электрические свойства материалов существенно изменяются: переходы между такими состояниями, а также переходы между ними и состояниями в зонах приводят к появлению новых полос поглощения и люминесценции, то есть дефекты выступают в качестве центров окраски и люминесценции.

Комплексы точечных дефектов, обладающие собственной частотой поглощения света и вследствие этого изменяющие окраску кристалла называются центрами окраски [10]. Впервые понятие центров окраски было введено для щелочно-галоидных кристаллов.

### **Центры окраски**

Центрами окраски называются комплексы точечных дефектов, обладающие собственной частотой поглощения света и соответственно изменяющие окраску кристалла. Влияние центра окраски в кристаллической решетке можно наглядно рассматривать как подсоединение маятника, отличающегося по массе и жесткости пружины, к системе колеблющихся связанных маятников. Собственные частоты и частоты связанных колебаний гармонически колеблющихся частиц определяют спектр поглощения кристалла. Возникновение в решетке дефекта приводит к появлению добавочных уровней в запрещенной зоне и соответственно к появлению в спектре поглощения кристалла добавочных полос поглощения света в видимой, инфракрасной или ультрафиолетовой областях, характерных для кристалла и для данного типа центра окраски.

Центры окраски различаются по длине волны собственного поглощения и положению их собственного уровня в запрещенной зоне: электронные центры дают уровни выше середины запрещенной зоны, дырочные центры – ниже. Электронные центры могут отдавать избыточный электрон, т. е. они являются донорами, дырочные

центры могут захватывать электрон и являются акцепторами. Энергия образования центра окраски оценивается по положению и интенсивности полосы поглощения. Если полоса поглощения попадает в область видимого света, меняется видимая окраска кристалла. Так, в результате нагревания щелочно-галоидного кристалла в парах щелочного металла заметно меняется его окраска: например, бесцветные кристаллы NaCl, KCl в парах Na приобретают ярко-синюю окраску. Появляющиеся спектральные полосы поглощения характерны для кристалла и не зависят от того, какой щелочной металл использован для испарения. Этим подтверждается предположение, что центр окраски создается при взаимодействии собственного точечного дефекта кристалла с электроном или дыркой, поставляемыми из щелочных паров.

Простейший из центров окраски, F-центр (от нем. Farbe – цвет, окраска) (рис. 7.9), состоит из анионной вакансии, которая, действуя как эффективный положительный заряд, удерживает при себе

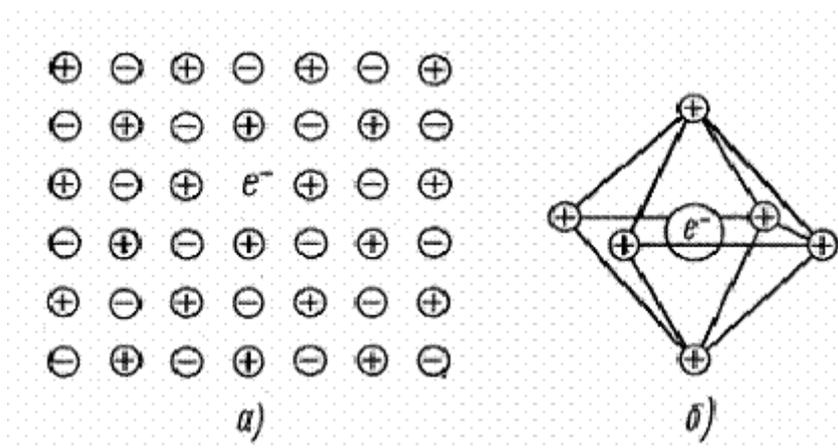


Рис. 7.9. Схема (а) и модель (б) F-центра

свободный электрон, поставляемый, например, избыточным атомом щелочного металла в результате его ионизации или же введенным в решетку примесным атомом. F-центр вызывает появление полос поглощения в видимой области спектра, в результате чего бесцветный щелочно-галоидный кристалл становится окрашенным. Приведем длины волн (нм) для F-полос поглощения нескольких кристаллов:

NaCl	NaBr	KCl	KI	RbCl
465	540	563	685	624

На рис. 7.10 показаны модели некоторых центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах: V-центр, состоящий из катионной вакансии и дырки; R1-центр, представляющий собой F-центр + анионная вакансия, или, что то же самое, две анионные вакансии + электрон; M-центр, т. е. F-центр + анионная и катионная вакансии.

Еще сложнее комплексы, составленные из точечных дефектов и примесных атомов, отличающихся, по валентности от атомов основного кристалла; так, в структуре типа NaCl двухвалентный ион катионной примеси и вакансия образуют комплекс, существенно искажающий решетку. Взаимодействие этих дефектов с дислокациями вызывает упрочнение кристалла.

Введение в кристалл примесей, отличающихся по своей валентности от атомов основного кристалла, меняет также и концентрацию собственных точечных дефектов кристалла.

Простейший из центров окраски F-центр образуется в результате захвата электрона одиночной вакансией. Электроны поставляются либо избыточными атомами одного из компонентов, которые вводятся в образец путем отжига его в парах этого компонента, либо они появляются как результат ионизации при облучении образца. Кроме F-центров к электронным центрам окрашивания относится еще целый ряд дефектов.

### Линейные дефекты

*Линейный дефект* — это нарушение правильности структуры вдоль линии (не обязательно прямой) [4]. К элементарным *линейным дефектам* относятся *дислокации* и *дисклинации*. Их поперечные размеры соизмеримы с размерами атомов, в то время как продольные размеры могут быть весьма велики. Простейшими видами дислокаций являются *краевая* и *винтовая дислокации*. Краевую дислокацию можно представить как край одной из атомных плоскостей, обрывающейся внутри кристалла (рисунок 7.8, в). Винтовую дислокацию можно представить как результат частичного разреза кристалла со смещенными друг относительно друга берегами. В общем случае, дислокации являются *смешанными*, то есть, не принадлежащими к какой-либо конкретной категории. Изгиб дислокации, как правило, связан с переходами от краевой структуры к винтовой или обратно, то есть дислокация может быть «разложена» на винтовую и краевую компоненты.

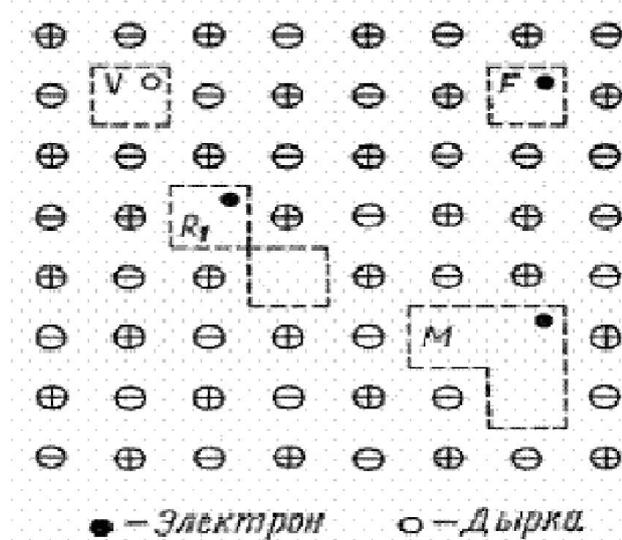


Рис. 7.10. Схема нескольких центров окраски в структуре типа NaCl

При химическом травлении выход дислокаций на исследуемую поверхность выявляется в виде дислокационной ямки травления, форма которой определяется ориентацией поверхности. На плоскости (111) дислокационные ямки в светлом поле микроскопа выявляются в виде темных равносторонних или равнобедренных треугольников (Рис. 7.11).

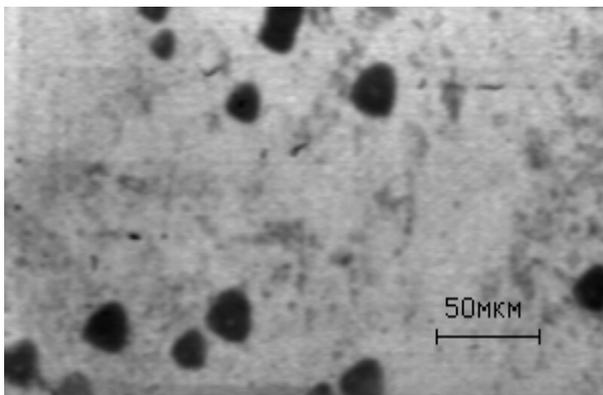


Рис. 7.11. Дислокационные ямки травления на поверхности германия, параллельной кристаллографической плоскости (111).

Для флюорита ориентации (111) наблюдаются в виде ярко выраженных треугольников (рис. 3.12).

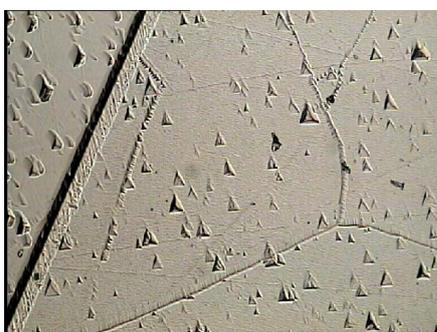


Рис. 7.12. Дислокационные ямки травления на поверхности флюорита, параллельной кристаллографической плоскости (111).

*Дисклинация* - граница области незавершенного поворота в кристалле. Распределение и состояние линейных дефектов определяют важнейшие механические свойства, в частности, такие как прочность, пластичность и др. К нестабильным линейным дефектам кристалла относятся цепочки точечных дефектов — вакансий или междоузельных атомов; длительно

существовать они не могут.

### **Поверхностные дефекты**

*Поверхностные дефекты* малы только в одном из пространственных направлений и имеют плоскую форму - это границы зерен, блоков и двойников, границы электрических и магнитных доменов. *Граница зерен* - это поверхность, по обе стороны от которой кристаллические решетки различаются пространственной ориентацией (рисунок 7.13). Эта поверхность является двумерным дефектом, имеющим

значительные размеры в двух измерениях, а в третьем - его размер порядка размера атомов. Границы зерен - это области высокой дислокационной плотности и несогласованности строения граничащих кристаллов. Атомы на границе зерен имеют повышенную энергию по сравнению с атомами внутри зерен и, как следствие этого, более склонны вступать в различные взаимодействия и реакции. На границах зерен отсутствует упорядоченное расположение атомов. Поликристаллическое (многозеренное) строение характерно для металлов. Каждое из зерен состоит из отдельных фрагментов, а последние - из блоков, образующих мозаичную структуру. Зерна металла взаимно разориентированы на несколько градусов, фрагменты разориентированы на десятые доли градуса, а блоки, составляющие фрагмент, взаимно разориентированы всего лишь на сотые - тысячные доли градуса (рисунок 3.13). На границах зерен в процессе кристаллизации металла скапливаются различные примеси, образуются дефекты, неметаллические включения, оксидные пленки. В результате металлическая связь между зернами, как правило, нарушается, и прочность металла снижается.

Поверхность всего кристалла можно считать частным случаем поверхностного дефекта. Она играет особую роль в электрофизических свойствах вещества, так как является местом обрыва атомно-периодической структуры вещества.

*Объемные дефекты* имеют во всех трех измерениях относительно большие размеры - это поры, трещины и включения инородных фаз .

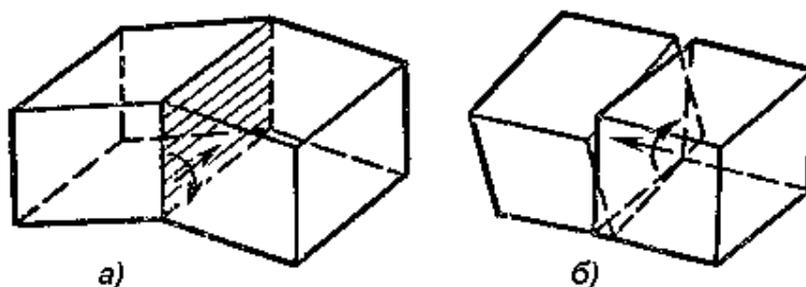


Рисунок 7.13. Схема взаимного расположения зерен металла: а - граница между взаимно наклоненными зернами; б - граница между взаимно смещенными (скрученными) зернами;

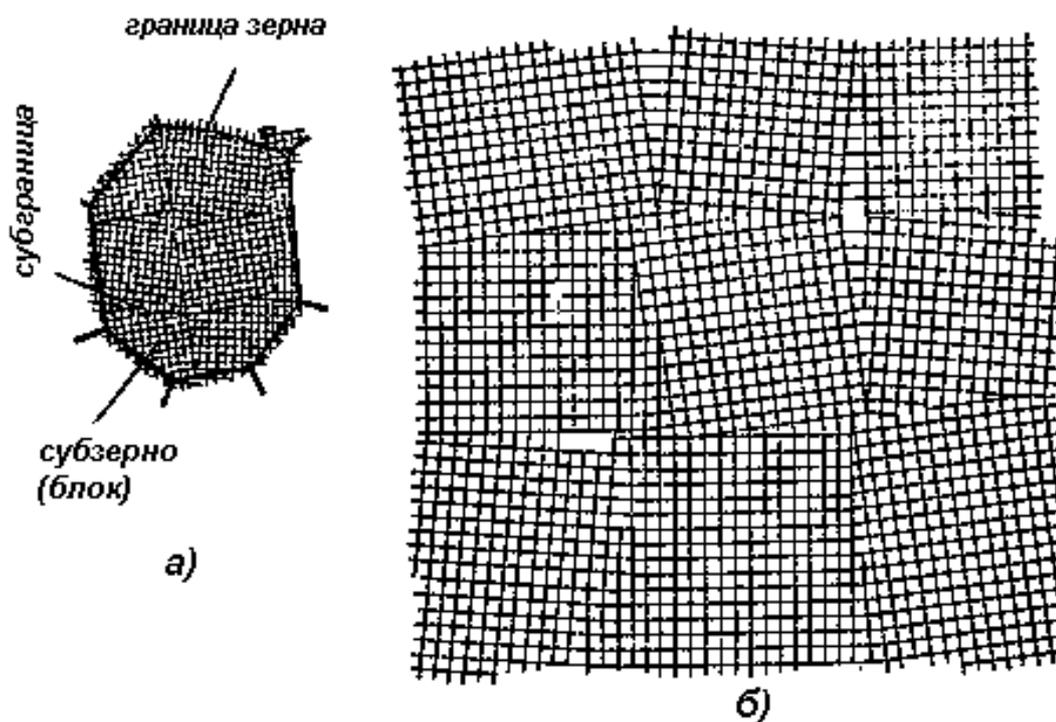


Рисунок 7.14. Схема кристалла (зерна) металла с его границами (ширина границ 5-10 межатомных расстояний): а - общий вид; б – блочная (мозаичная) структура внутри зерна.

Но, нельзя ли получить идеальный кристалл и удостовериться, что прочность кристалла без дислокаций будет, действительно, примерно в 100 раз больше прочности обычного кристалла? Несколько десятков лет назад случайно были найдены такие кристаллы. Это были тончайшие (толщиной меньше микрометра) монокристаллические нити олова. Они росли чрезвычайно медленно в идеальных условиях. Кроме того, и маленький размер их не давал места для дислокации. Прочность этих кристаллов превосходила почти в 100 раз прочность обычных больших кристаллов олова.

Это открытие было настолько интересным, что начались усиленные поиски других идеальных кристаллов. И что же – оказалось, что если потрудиться, то из очень многих, а вероятнее всего, что из всех веществ можно получить тоненькие идеальные кристаллические иголки.

Пока никому еще не удалось вырастить больших бездефектных кристаллов. Возможно, идеальность есть свойство лишь таких нитевидных образований. Еще трудно дать ответ на этот вопрос. Известно лишь, что при сравнении кристаллических ниточек разной толщины наиболее прочными оказываются тончайшие.

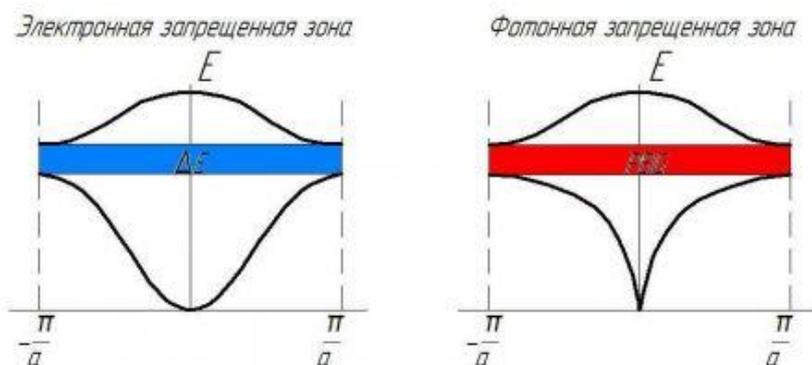
## 8. Фотонные кристаллы

Что такое фотонные кристаллы? Это расхожий перевод термина Photonic Crystals. Термин был введен в конце 1980-х годов для обозначения оптического аналога полупроводников.

*Фотонный кристалл* — это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях. В ряде работ встречается расширенное определение фотонных кристаллов — «*фотонными кристаллами принято называть среды, у которых диэлектрическая проницаемость периодически меняется в пространстве с периодом, допускающим брэгговскую дифракцию света*».

Фотонным кристаллом является сверхрешетка (crystal superlattice), в котором искусственно создано дополнительное поле с периодом, на порядки превышающим период основной решетки. Другими словами, это такая пространственно упорядоченная система со строгим периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Благодаря этому такие решетки позволяют получать разрешенные и запрещенные зоны для энергии фотонов.

В целом энергетический спектр фотона, движущийся в фотонном кристалле, аналогичен спектру электронов в реальном кристалле, например, в полупроводнике. Здесь так же образуются запрещенные зоны, в определенной области частот, в которой запрещено свободное распространение фотонов. Период модуляции диэлектрической проницаемости определяет энергетическое положение запрещенной зоны, длину волны отражаемого излучения. А ширина запрещенных зон определяется контрастом диэлектрической проницаемости.



Исследование фотонных кристаллов началось с 1987 года и очень быстро стало модным для многих ведущих лабораторий мира. Первый фотонный кристалл был создан в начале 1990-х годов сотрудником Bell Labs Эли Яблоновичем, который ныне работает в Университете Калифорния. Для получения 3-х мерной периодической решетки в электрическом материале через маску Эли Яблонович высверливал цилиндрические отверстия таким образом, чтобы их сеть в объеме материала формировала гранецентрированную кубическую решетку пустот, при этом диэлектрическая проницаемость была модулирована с периодом в 1 сантиметр во всех 3-х измерениях.

Рассмотрим фотон, падающий на фотонный кристалл. Если этот фотон обладает энергией, которая соответствует запрещенной зоне фотонного кристалла, то он не сможет распространяться в кристалле и отразится от него. И наоборот, если фотон будет обладать энергией, соответствующей энергии разрешенной зоны кристалла, то он сможет распространяться в кристалле. Таким образом, фотонный кристалл имеет функцию оптического фильтра, пропускающие или отражающие фотоны с определенными энергиями.

В природе таким свойством обладают крылья африканской бабочки-парусника, павлины и полудрагоценные камни, такие как опал и перламутр.

Фотонные кристаллы классифицируют по направлениям периодического изменения коэффициента преломления в измерении:

1. Одномерные фотонные кристаллы. В таких кристаллах коэффициент преломления изменяется в одном пространственном направлении (рис. 1). Одномерные фотонные кристаллы состоят из параллельных друг другу слоев материалов с разными коэффициентами преломления. Такие кристаллы проявляют свойства только в одном пространственном направлении перпендикулярном слоям.

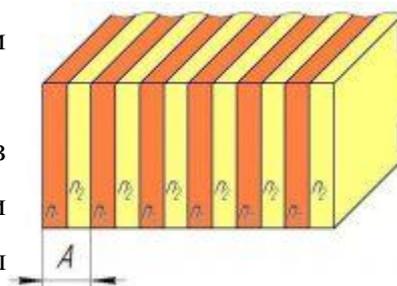
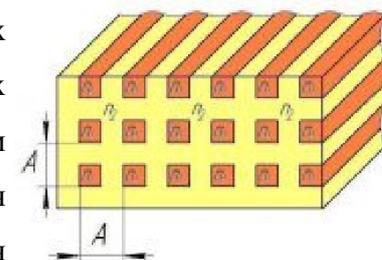


Рис. 8.1. Одномерный фотонный кристалл

2. Двумерные фотонные кристаллы. В таких кристаллах коэффициент преломления изменяется в двух пространственных направлениях (рис. 8.2). В таком кристалле области с одним коэффициентом преломления ( $n_1$ ) находятся в среде другого коэффициента преломления



( $n_2$ ). Форма областей с коэффициентом преломления Рис. 8.2. Двумерный фотонный кристалл может быть любой, как и сама кристаллическая решетка.

Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в двух пространственных направлениях.

3. Трехмерные фотонные кристаллы. В таких кристаллах коэффициент преломления изменяется в трех пространственных направлениях (рис. 8.3). Такие кристаллы могут проявлять свои свойства в трех пространственных направлениях.

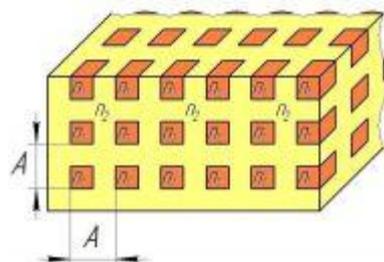


Рис. 8.3. Трехмерный фотонный кристалл

*Классификация фотонных кристаллов по ширине запрещенной зоны:*

Фотонные кристаллы можно разделить на проводники, изоляторы, полупроводники и сверхпроводники.

1. Проводники – способные проводить свет на большие расстояния с малыми потерями. Фотонные проводники обладают широкими разрешенными зонами. Это прозрачные тела, в которых свет пробегает большое расстояние, практически не поглощаясь.

2. Полупроводники – способные отражать фотоны с определенной энергией (длиной волны), и не отражать фотоны с другой энергией. Что же касается фотонных полупроводников, то они обладают более узкими по сравнению с изоляторами запрещенными зонами.

3. Изоляторы – способные почти полностью отражать все фотоны, падающие на фотонный кристалл. Фотонные изоляторы - обладает широкими запрещенными зонами. Такому условию удовлетворяют, например, широкодиапазонные многослойные диэлектрические зеркала. В отличие от обычных непрозрачных сред, в которых свет быстро затухает, превращаясь в тепло, фотонные изоляторы свет не поглощают.

На рис. 8.4 показано соотношение разрешенных и запрещенных энергетических зон, соответствующих различным случаям: фотонного проводника (а), фотонного изолятора (б), фотонного полупроводника (в), подавителя спонтанного излучения (г) и фотонного идеального проводника (сверхпроводника) (д). Здесь  $E_b$  - ширина разрешенной фотонной зоны,  $E_g$  - ширина запрещенной фотонной зоны,  $E_e$  - ширина

запрещенной электронной зоны, голубым цветом показаны фотонные зоны, красным - электронные.

Использование фотонных полупроводников удобно для организации управления световыми потоками. Это можно делать, например, влияя на положение и ширину запрещенной зоны. Поэтому фотонные кристаллы представляют огромный интерес для построения лазеров нового типа, оптических компьютеров, хранения и передачи информации.

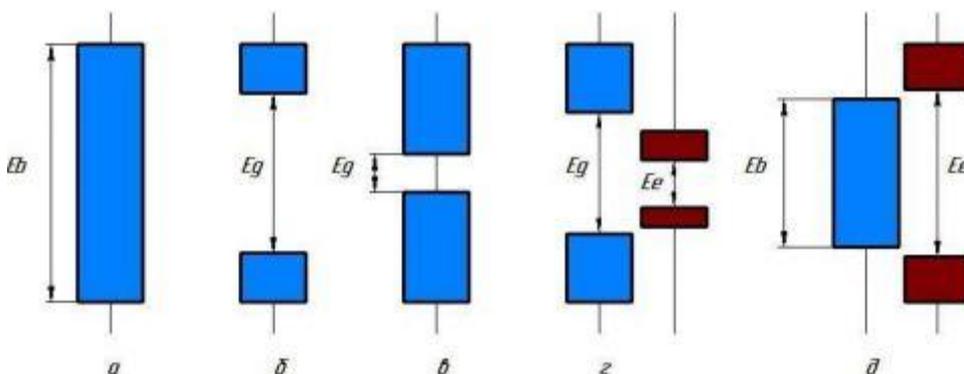


Рисунок 8.4. Соотношение разрешенных и запрещенных энергетических зон. а - фотонный проводник, б - фотонный изолятор, в - фотонный полупроводник, г - подавитель спонтанного излучения, д - фотонный идеальный проводник (сверхпроводник). Синий – фотонные зоны, красный – электронные зоны.

$E_b$  – ширина разрешенной фотонной зоны;

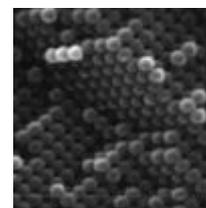
$E_g$  – ширина запрещенной фотонной зоны;

$E_e$  – ширина запрещенной электронной зоны.

#### *Изготовление фотонных кристаллов*

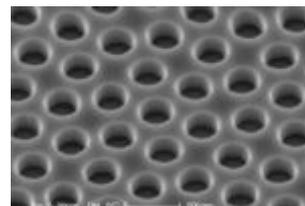
Наиболее часто применяемые методы изготовления фотонных кристаллов:

1. Методы, использующие самопроизвольное формирование фотонных кристаллов. В данных методах используются коллоидные частицы, такие как монодисперсные силиконовые или полистереновые частицы, а так же другие материалы. Такие частицы, находясь в жидкости во время испарения, осаждаются в некотором объеме. По мере осаждения частиц друг на друга, они формируют трехмерный фотонный кристалл, и упорядочиваются преимущественно в гранецентрированную или гексагональную кристаллические решетки.



Также возможен сотовый метод, в основу которого входит фильтрование жидкости, в которой находятся частицы через маленькие поры. Хотя сотовый метод и позволяет формировать кристалл со скоростью, определенной скоростью течения жидкости через поры, однако, в таких кристаллах при высыхании образуются дефекты. Существуют и другие методы, использующие самопроизвольное формирование фотонных кристаллов, но в каждом методе существуют как свои преимущества, так и недостатки. Чаще всего данные методы применяют для осаждения сферических коллоидальных частиц силикона, однако, при этом мал контраст коэффициентов преломления.

2. Методы травления. В данных методах применяется маска из фоторезиста, осажденная на поверхности полупроводника, которая задает геометрию области травления. С помощью такой маски формируется простейший фотонный кристалл, путем травления поверхности фоторезиста в области с фоторезистом, и травления полупроводника в области без фоторезиста. Недостатком данного метода является применение фотолитографии с наиболее распространенным разрешением порядка одного микрометра, а фотонные кристаллы имеют характерные размеры порядка сотен нанометров. Также для изготовления фотонных кристаллов методом травления применяют пучки сфокусированных ионов, таких как Ga. Такие пучки ионов позволяют удалять часть материалов без использования фотолитографии и дополнительных травлений. Для большей скорости травления, повышения качества травления или же для осаждения материалов внутри вытравленных областей используют дополнительные газы.



3. Голографические методы. Такие методы основаны на применении принципов голографии. С помощью голографии формируются периодические изменения коэффициента преломления в пространственных направлениях. Для этого используют интерференцию двух или более когерентных волн, которая создает периодическое распределение интенсивности электрического поля. Одномерные фотонные кристаллы создаются интерференцией двух волн. Двухмерные и трехмерные фотонные кристаллы создаются интерференцией трех и более волн.

4. Другие методы. Помимо перечисленных предыдущих методов, существуют другие методы создания фотонных кристаллов. Для создания трехмерных фотонных кристаллов с разрешением 200 нм используется метод основанный на применении однофотонной и двухфотонной фотолитографий. В методе, основанном на литографии при помощи пучка электронов, фоторезист, меняющий свои свойства под действием

пучка электронов, облучается пучком в определенных местах для формирования пространственной маски. Далее после облучения часть фоторезиста смывается, а оставшаяся часть применяется для дальнейшего травления, образуя при этом фотонные кристаллы с максимальным разрешением 10 нм. Данный метод высокоточный, однако дорогостоящий.

Метод, основанный на литографии при помощи пучка ионов, похож на предыдущий метод, однако вместо электронов используются ионы. Фоторезист более чувствителен к пучкам ионов, чем электронов.

#### *Области применения фотонных кристаллов*

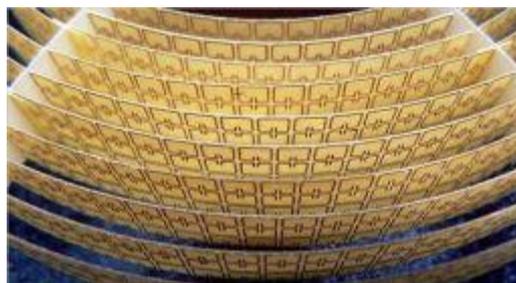
1. Лазеры с фотонными кристаллами. Получение малосигнальной лазерной генерации – низкопороговые и беспороговые лазеры;
2. Волноводы, основанные на фотонных кристаллах. Более компактны и обладают меньшими потерями;
3. Создание сред с отрицательным показателем преломления. Возможность фокусировать свет в точку, размерами меньше длины волны;
4. Создание суперпризмы;
5. Создание оптических запоминающих и логических устройств;
6. Создание дисплеев на основе фотонных кристаллов. Фотонные кристаллы будут осуществлять манипуляцию цветом. Уже разработан гнущийся крупноформатный дисплей на фотонных кристаллах с высоким спектральным диапазоном – от инфракрасного излучения до ультрафиолетового, в котором каждый пиксель представляет собой фотонный кристалл – массив кремневых микросфер, располагающихся в пространстве строго определенным образом;
7. Создание фотонных суперпроводников. Такие суперпроводники могут применяться для создания оптических датчиков температуры, которые в свою очередь будут работать с большими частотами и совмещаться с фотонными изоляторами и полупроводниками.

## **9. Материалы с отрицательным показателем преломления**

Метаматериалы («мета» – по латыни «над») – искусственные композитные структурированные среды, электрический и магнитный отклик которых существенно отличается от отклика составляющих метаматериал сред – дают возможность создания сред со свойствами, недостижимыми в природе. Эти материалы представляют собой

неоднородные среды, состоящие из поляризуемых частиц, расположенных регулярным или хаотическим образом в матрице, которая обеспечивает механическую целостность системы. Свое название они получили вследствие необыкновенно широких возможностей управления электрофизическими параметрами и присущих им уникальным электродинамическим свойствам. Отклик метаматериалов на воздействие электромагнитной волны можно представить, как отклик однородной среды (с помощью эффективных проницаемостей), если размеры поляризуемых частиц и расстояния между ними существенно меньше, чем длина волны. Эффективные проницаемости метаматериала могут принимать значения, неосуществимые в природных однородных веществах. Если частицы образуют регулярную решетку, а их размеры и расстояния между ними сравнимы с длиной волны, такие (мета) материалы называют фотонными кристаллами. Отличительной особенностью фотонных кристаллов является наличие чередующихся спектральных полос прозрачности и непропускания.

Метаматериалы состоят не из атомов и молекул, как обычные вещества, а из микроструктур: крошечных, меньше микрона, искусственных металлических резонаторов. Если размеры резонаторов намного меньше длины волны используемого излучения, электромагнитная волна распространяется в такой среде как в веществе с определенными диэлектрической и магнитной проницаемостями.



Метаматериалы уже позволили существенно расширить область частот, на которых проявляются магнитные свойства материала, и сейчас речь идет о серьезном пересмотре основных представлений оптики: появились сообщения об изготовлении материалов с отрицательным показателем преломления, и линзах, позволяющих получать изображение с неограниченным разрешением. Метаматериалы позволяют преодолеть дифракционный предел при создании и обработке изображений и открывают невиданные до сих пор возможности манипуляций со светом. Кроме того, очень перспективно применение устройств с использованием таких материалов в качестве сенсоров, имеющих большое прикладное значение в медицине, фармакологии, биологии и химии.

В 1967 году Виктор Георгиевич Веселаго высказал гипотезу о существовании материалов с отрицательным значением показателя преломления. Существование подобных материалов было практически доказано в 2000 г. Дэвидом

Смитом (*David R. Smith*) из Калифорнийского университета в Сан-Диего и Джоном Педри из Имперского колледжа в Лондоне. Подобные метаматериалы обладают рядом интересных свойств.

Отношение скорости света  $c$  в вакууме к фазовой скорости  $v$  света в среде:

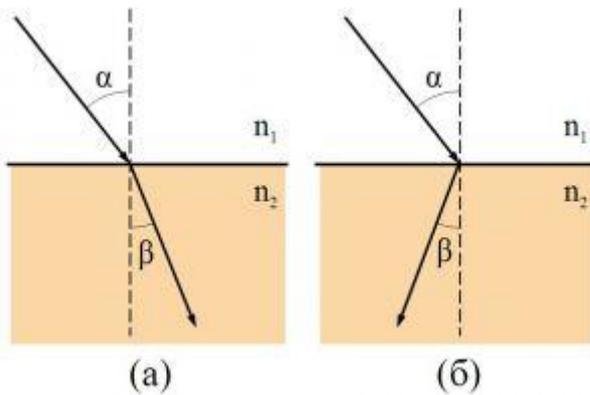
$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon \cdot \mu} \approx \sqrt{\varepsilon}$$

называется *абсолютным показателем преломления* этой среды.

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,

$\mu$  – относительная магнитная проницаемость.

Для любой среды, кроме вакуума, величина  $n$  зависит от частоты света и состояния среды (её температуры, плотности и т.д.). Для разреженных сред (например, газов при нормальных условиях). Чаще всего о коэффициенте преломления материала вспоминают тогда, когда рассматривают эффект преломлении света на границе раздела двух оптических сред.



Данное явление описывается *законом Снеллиуса*:

$$n_1 \cdot \sin \alpha = n_2 \cdot \sin \beta$$

где  $\alpha$  – угол падения света, пришедшего из среды с показателем преломления  $n_1$ , а  $\beta$  – угол преломления света в среде с показателем преломления  $n_2$ .

Для всех сред, которые могут быть найдены в природе, лучи падающего и преломленного света находятся по разные стороны от нормали, восстановленной к границе раздела сред в точке преломления. Однако если формально подставить в закон Снеллиуса  $n_2 < 0$ , реализуется следующая ситуация: лучи падающего и преломленного света находятся по одну сторону от нормали.

На теоретическую возможность существования уникальных материалов с отрицательным показателем преломления указал советский физик В.Веселаго почти 40 лет назад. Дело в том, что коэффициент преломления связан с двумя другими фундаментальными характеристиками вещества, диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и

магнитной проницаемостью  $\mu$ , простым соотношением:  $n^2 = \varepsilon \cdot \mu$ . Несмотря на то, что данному уравнению удовлетворяют как положительные, так и отрицательные значения  $n$ , ученые долго отказывались верить в физический смысл последних – до тех пор, пока Веселаго не показал, что  $n < 0$  в том случае, если одновременно  $\varepsilon < 0$  и  $\mu < 0$ .

Природные материалы с отрицательной диэлектрической проницаемостью хорошо известны – это любой металл при частотах выше плазменной частоты (при которой металл становится прозрачным). В этом случае  $\varepsilon < 0$  достигается за счет того, что свободные электроны в металле экранируют внешнее электромагнитное поле. Гораздо сложнее создать материал с  $\mu < 0$ , в природе такие материалы не существуют.

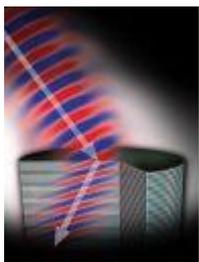
Прошло 30 лет, прежде чем английский ученый Д.Пендри (John Pendry) в 1999 г. показал, что отрицательная магнитная проницаемость может быть получена для проводящего кольца с зазором. Если поместить такое кольцо в переменное магнитное поле, в кольце возникнет электрический ток, а на месте зазора возникнет дуговой разряд. Поскольку металлическому кольцу можно приписать индуктивность  $L$ , а зазору соответствует эффективная емкость  $C$ , систему можно рассматривать как простейший колебательный контур с резонансной частотой  $\omega_0 \sim 1/(LC)^{1/2}$ . При этом система создает собственное магнитное поле, которое будет положительным при частотах переменного магнитного поля  $\omega < \omega_0$  и отрицательным при  $\omega > \omega_0$ .

Таким образом, возможны системы с отрицательным откликом как на электрическую, так и на магнитную компоненту электромагнитного излучения. Объединить обе системы в одном материале впервые удалось американским исследователям под руководством Д.Смита (David Smith) в 2000г. Созданный метаматериал состоял из металлических стержней, ответственных за  $\varepsilon < 0$ , и медных кольцевых резонаторов, благодаря которым удалось добиться  $\mu < 0$ .



Несомненно, такую структуру сложно назвать материалом в традиционном смысле этого слова, поскольку она состоит из отдельных макроскопических объектов. Между тем, данная структура «оптимизирована» для микроволнового излучения, длина волны которого значительно больше отдельных структурных элементов метаматериала. Поэтому с точки зрения микроволн последний также однороден, как например, оптическое стекло для видимого света. Последовательно уменьшая размеры структурных элементов можно создавать метаматериалы с отрицательным показателем преломления для терагерцового (от 300 ГГц до 3 ТГц) и инфракрасного (от 1,5 ТГц до 400 ТГц) диапазонов спектра. Ученые

ожидают, что благодаря достижениям современных нанотехнологий в самое ближайшее время будут созданы метаматериалы и для видимого диапазона спектра.



Практическое использование таких материалов, в первую очередь, связано с возможностью создания на их основе терагерцовой оптики, что, в свою очередь, приведет к развитию метеорологии и океанографии, появлению радаров с новыми свойствами и средств всепогодной навигации, устройств дистанционной диагностики качества деталей и систем безопасности, позволяющих обнаружить под одеждой оружие, а также уникальных медицинских приборов.

## Список использованной литературы

1. Вильчинская С.С. Оптические материалы и технологии: учебное пособие / С.С. Вильчинская, В.М. Лисицын; Томский политехнический университет – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. – 107 с. URL: [http://portal.tpu.ru/departments/otdel/publish/catalog/2011/departments/ifvt/metod/avt/or/ifvt\\_vilchinskaya\\_Opticheskie\\_materialy\\_i\\_tehnologii.pdf](http://portal.tpu.ru/departments/otdel/publish/catalog/2011/departments/ifvt/metod/avt/or/ifvt_vilchinskaya_Opticheskie_materialy_i_tehnologii.pdf)
2. А.М. Ефимов. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования//[http://pstu.ru/files/file/FPMM/of/opticheskoe\\_materialovedenie/efimov\\_am\\_opticheskie\\_svoystva\\_materialov.pdf](http://pstu.ru/files/file/FPMM/of/opticheskoe_materialovedenie/efimov_am_opticheskie_svoystva_materialov.pdf)
3. М.Н. Либенсон. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Конспект лекций под редакцией В.П. Вейко. Часть I. Поглощение лазерного излучения в веществе / М.Н. Либенсон, Е.Б. Яковлев, Г.Д. Шандыбина // <http://books.ifmo.ru/file/pdf/335.pdf>
4. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов; ред.: В. М. Тучкевич. - М.: Наука, 1977. - 366[2] с.
5. Немилев С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла: Учебное пособие, курс лекций // СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с. URL: <http://books.ifmo.ru/book/pdf/831.pdf>.
6. Никоноров Н.В. Оптическое материаловедение. Ч.1: Оптические свойства и дефекты кристаллов: Учебное пособие к выполнению лабораторных работ по курсу «Оптическое материаловедение» / Никоноров Н.В., Пржеvusкий А.К., Асеев В.А., Игнатъев А.И., Каева Е.С., Маколкина Е.Н., Рохмин А.С., Уляшенко А.М.// СПб: СПбГУ ИТМО, 2005. – 73 с. URL: <http://books.ifmo.ru/book/pdf/87.pdf>.
7. Современная кристаллография, Т.4. Физические свойства кристаллов. Шувалов П.А. и др. – М.: Наука, 1981.
8. Качалов Н.Н. Стекло /М.:Изд. Академии Наук СССР, 1959. – 465 с.
9. Половцев И.Г., Симонова Г.В. Оптическое приборостроение; Учебное пособие/ Под ред. И.В. Самохвалова. – Томск: Томский государственный университет, 2004. - 400с.
10. Справочник технолога-оптика/ М.А. Окатов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др.; Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. СПб.; Политехника, 2004. – 790 с.

11. Технология оптических деталей: Учебник для студентов оптических специальностей вузов/ В.Г. Зубаков, М.П. Семибратов, С.К. Штандель; Под ред. М.П. Семибратова, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1985. – 368 с.
12. Барачевский В.А., Дашков Г.И., Цехомский В.А., Фотохромизм и его применение, М., 1977; Фотохимические процессы в слоях, под ред. А.В. Ельцова, Л., 1978; Органические фотохромы, под ред. А.В. Ельцова, Л., 1982; Photochromism: molecules and systems, eds. H. Durr, T.H. Bouas-Lauren, Amst., 1990. А.В. Ельцов.
13. ГОСТ 23136-93. Материалы оптические. Параметры.
14. ГОСТ 3514-94. Стекло оптическое бесцветное. Технические условия.