

Стекла. Структура и свойства.

Стекло—аморфное твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов.

Ближний порядок -упорядоченность на расстояниях, сравнимых с межатомными,

Дальний порядок - упорядоченность, повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях.

Стекло— твердое тело, полученное охлаждением расплава без его кристаллизации. Следствия: аморфность, температурный диапазон размягчения.

Склонность к стеклообразованию

Низкая $T_{пл}$ - высокая вязкость

SiO_2	1715^0	$10^{7.7}$
B_2O_3	450^0	10^5
LiCl	613^0	$2 \cdot 10^{-2}$
H_2O	0	$2 \cdot 10^{-2}$

- Ломоносов М.В. – основы научного подхода к исследованию стекол. Представление об оксидных стеклах как о сложных химических соединениях.
- Менделеев Д.И. – силикатные стекла являются неопределённой смесью определённых силикатов. Предвидение полимерного строения силикатных стекол.
- Две группы гипотез строения стекол – кристаллитная, непрерывной сетки.

Кристаллитная модель

1921 г.- 1971 г.

Лебедев А.А.: наличие в стекле микрокристаллических образований – кристаллитов. Структура химически однородна.

1972 г. – Коннерт Дж., квазикристаллическая модель строения стекол. В стекле сохраняются черты ближнего порядка, характерного для твердого тела вблизи температуры плавления (Френкель, 20-гг, квазикристаллическая модель строения жидкостей).

Моделирование процессов диффузии (расчет коэффициентов диффузии), расчет термодинамических параметров (энтропия плавления)

Модель неупорядоченной сетки

1931 г., Захариасен

структура стекла представляет собой непрерывную структурную сетку, подобно соответствующей кристаллической сетке, с той разницей, что кристаллическая сетка является закономерно правильной, в то время как сетка стеклообразных тел является неправильной.

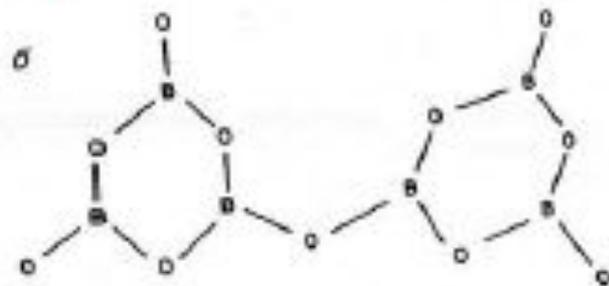
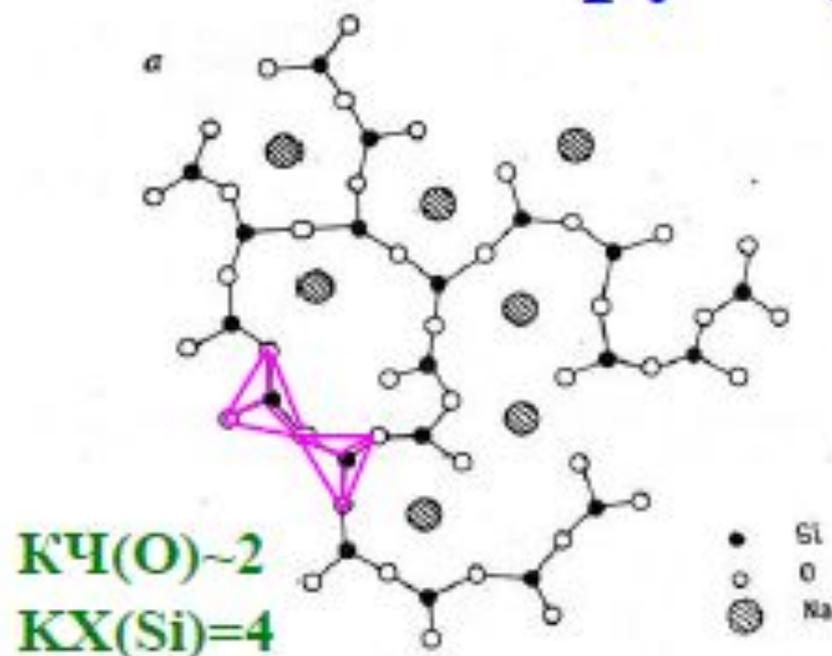
Структура стекла – гибкий каркас из связанных по вершинам полиэдров, аналогичных полиэдрам в кристаллах.

Модель используется при объяснении механических свойств стекол.

- Агрегатная гипотеза- при понижении температуры происходят реакции структурирования, образуются молекулярные агрегаты и комплексы (Ботвинкин).
- Полимерная концепция (Тарасов, Бартенев и др.) - стеклообразователи – линейные, разветвлённые или сеточные полимеры. В отличие от органических полимеров – структурные единицы имеют заряд.
- Концепция о микронеоднородной структуре, развитая Порай-Кошицем, исходя из структурных данных.

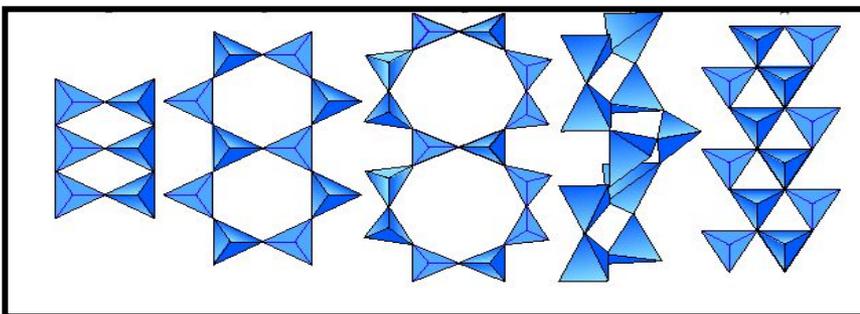
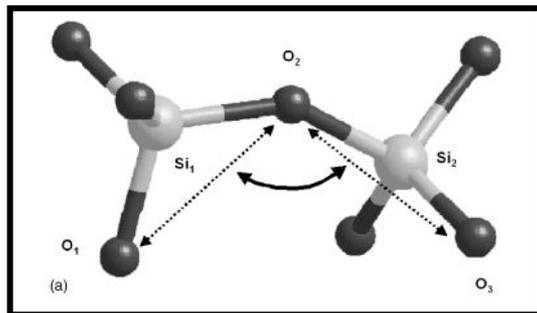
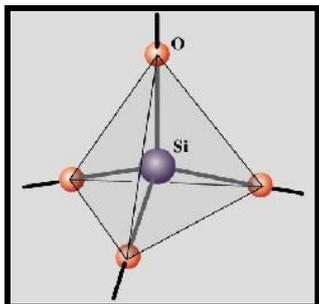
- **Элементарные стекла** способны образовывать лишь небольшое число элементов □ сера, селен, мышьяк, фосфор, углерод.
- **Галогенидные** стекла получают на основе стеклообразующего компонента BeF_2 . Многокомпонентные составы фторбериллатных стекол содержат также фториды алюминия, кальция, магния, стронция, бария.
- **Халькогенидные стекла** получают в бескислородных системах типа $\text{As} \square \text{J}$ (где $\text{Z} \square \text{S, Se, Te}$), $\text{Ge} \square \text{As} \square \text{X}$, $\text{Ge} \square \text{Sb} \square$
- **Оксидные стекла**

Структура стекла



Структура силикатных стекол (а) и две боросодержащие группы, связанные мостиковым аморфным атомом (б). В структуре силикатов изображены только по три кислородных атома вокруг каждого атома кремния.

- Халькогениды (1D) – линейные полимерные **цепи**
– дефекты: разветвление цепей
- Бораты (2D) – треугольные боросодержащие группы **BO₃**
– дефекты: полиэдры BO₄
- Силикаты (3D) – тетраэдры **SiO₄**
– дефекты: немостиковый кислород

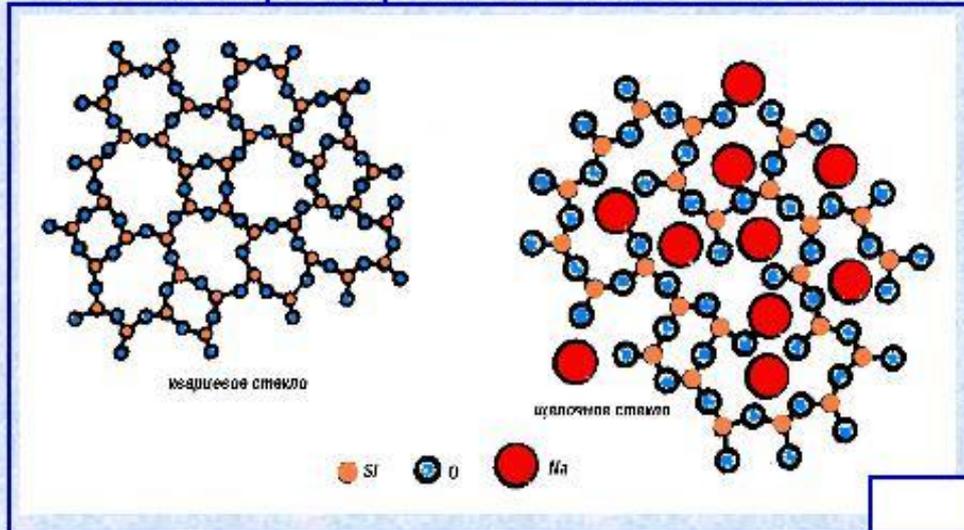


Структура	\angle (Si-O-Si)*	$r(\text{Si-O})$, Å
$[\text{SiO}_4]_2$	$\sim 90^\circ$	1.73
$[\text{SiO}_4]_3$	134 °	1.70
$[\text{SiO}_4]_4$	138 °	1.68
$[\text{SiO}_4]_{5+6}$ [α-кварц]	144 °	1.62
$[\text{SiO}_4]_{5+7}$ [коэсит]	151 °	1.60

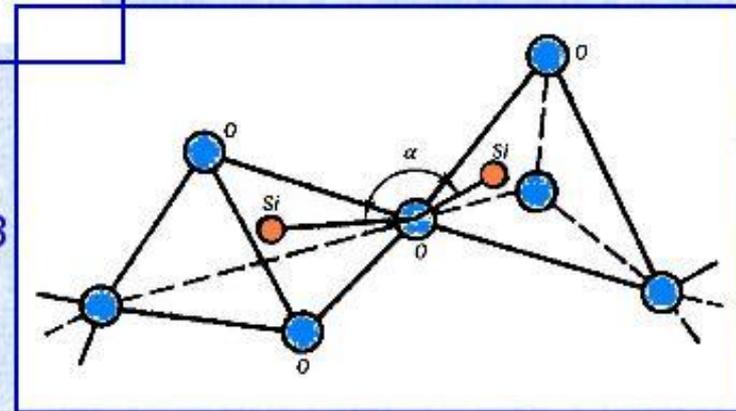
Образец	Доля малочлен. структур, %	Плотность, г/см ³	Темп. разм., К	Коэфф. прелом.
α- кварц	5	2.6	1470	1.499
стекло	23	2.2	1350	1.486

Структура стекла

Схема пространственной сетки стекла



Расположение тетраэдров
в кварцевом стекле



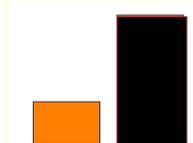
Кварцевое стекло

- 1 тип – безгидроксильные кварцевые стекла, выплавленные в вакууме электротермически из крупки крмнезема (КИ)
- 2 тип – газонаплавленные кварцевые стекла – плавка крупки в водородно-кислородной пламени (КУ, КВ)
- 3 тип – особо чистые газонаплавленные кварцевые стекла, полученные высокотемпературным гидролизом SiCl_4 в водородно-кислородном пламени или в пламени природного газа (КУ)
- 4 тип – особо чистые кварцевые стекла, полученные высокотемпературным гидролизом или в факеле высокочастотной плазмы (КУВИ).

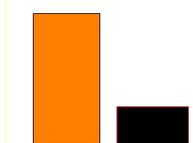
Строение тонких силикатных пленок

Напыленные пленки

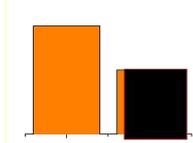
Скол



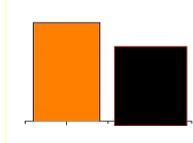
300 нм



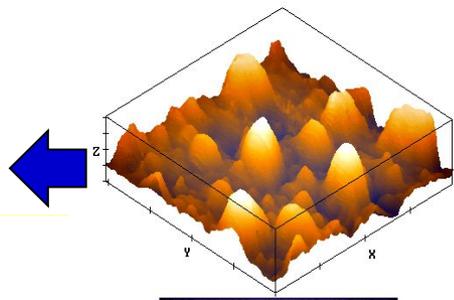
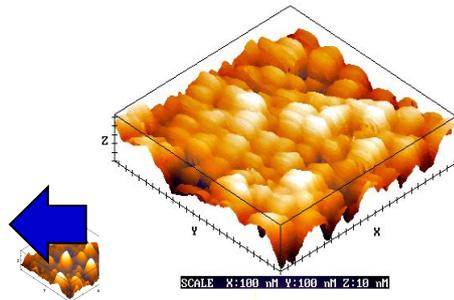
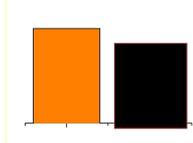
150 нм



50 нм



20 нм

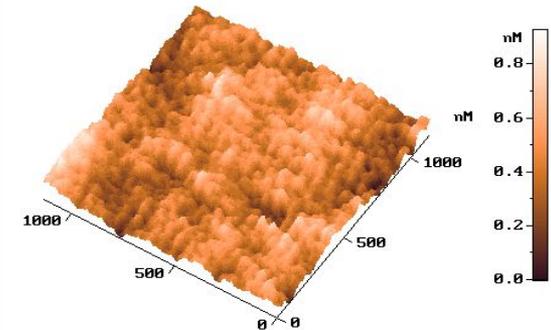


$h = 10 \div 15 \text{ нм}$;
 $d = 40 \div 200 \text{ нм}$;
 $S_q = 6.2 \text{ нм}$;
 600 зерен/мкм .

$h = 8 \div 30 \text{ нм}$;
 $d = 300 \div 1000 \text{ нм}$;
 $S_q = 7.6 \text{ нм}$;
 100 зерен/мкм .

Золь-гель пленка

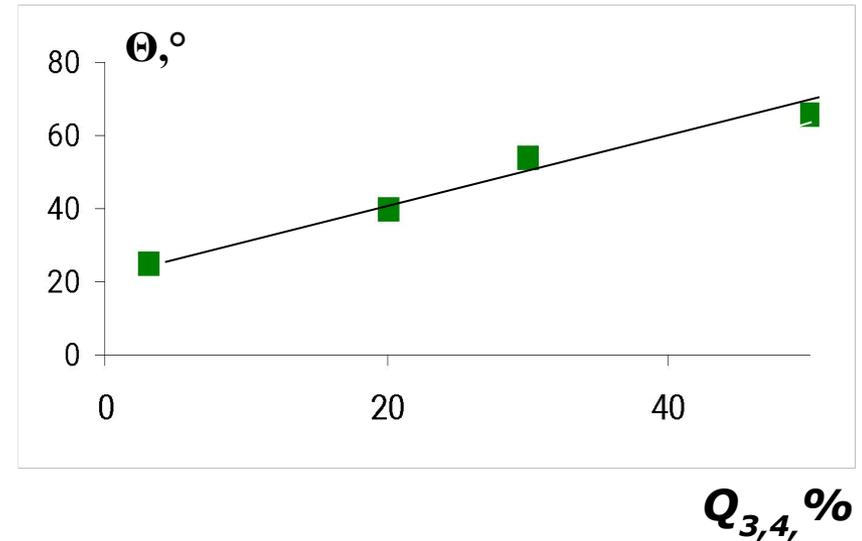
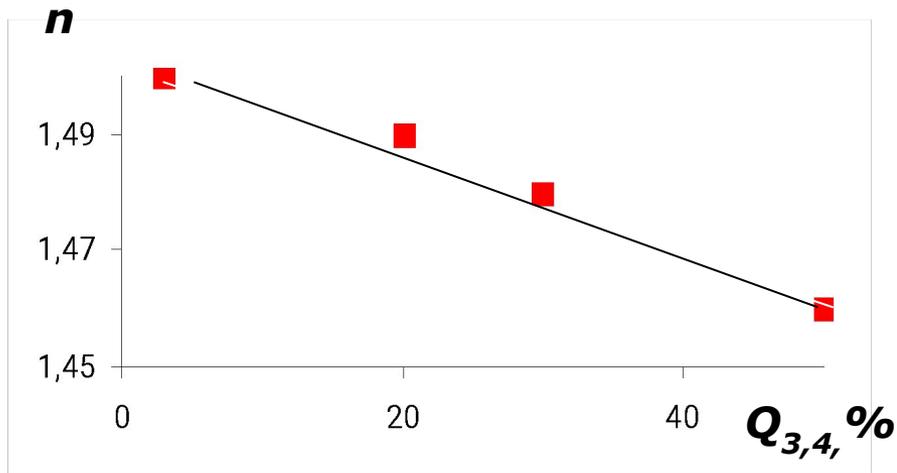
100 нм



$h = 1 \div 3 \text{ нм}$;
 $S_q = 0.5 \text{ нм}$.

 Малочленные структуры

 Многочленные структуры



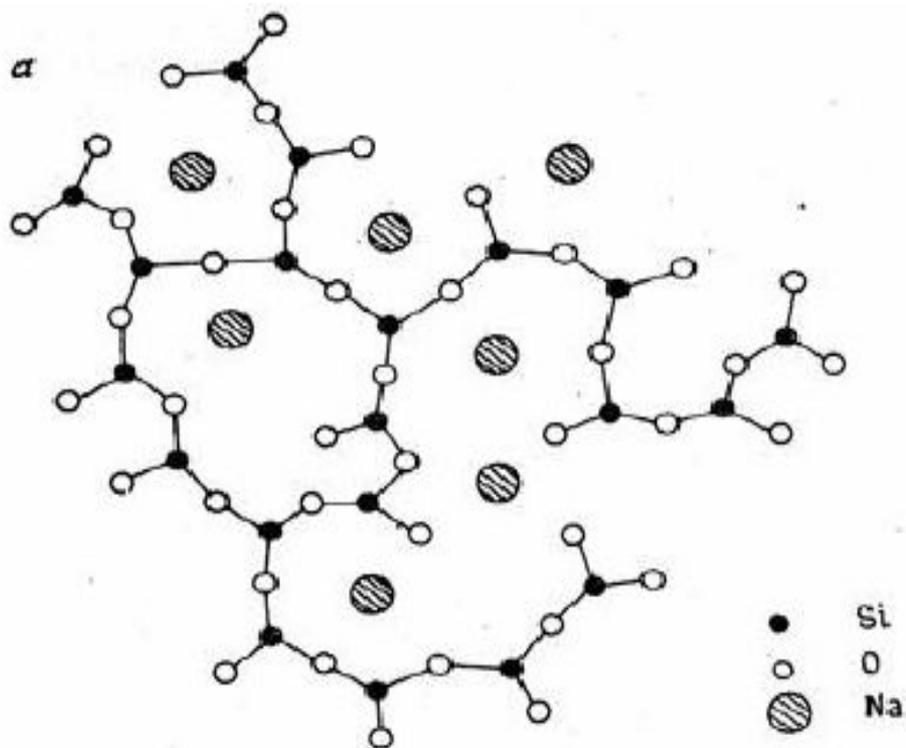
n – коэффициент преломления;

Θ – краевой угол смачивания;

$Q_{3,4}$ – доля малочленных кремнийкислородных структур

Увеличение доли малочленных кремнийкислородных структур приводит к уменьшению коэффициента преломления и влияет на гидрофильные свойства поверхности нелегированных силикатных материалов.

Многокомпонентные оксидные стекла



Стеклообразователи

Сеткообразователи

Модификаторы

Модификаторы: оксиды щелочных,щелочноземельных металлов и других металлов с валентностью I – III:

- уменьшение вязкости расплава,
- уменьшение температуры размягчения / стеклования,
- модификация коэффициента преломления (PbO),
- изменение механических, электрических, химических свойств и пр.
- светочувствительность (AgCl),
- изменение цвета (Fe_2O_3 – бутылочное стекло, Co – синий цвет, Cr_2O_3 -зеленый, Mn-фиолетовый).

Коэффициенты вторично-электронной эмиссии свинцово-силикатных стекол

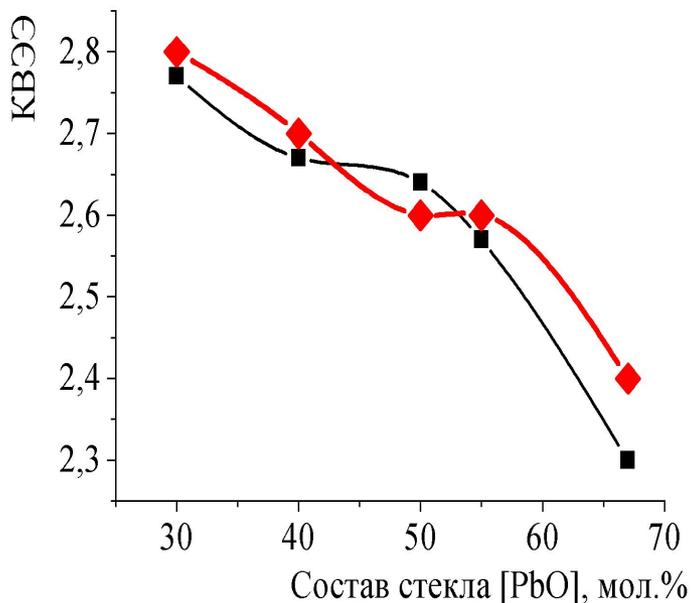
$$\frac{\sigma(x)}{\sigma(0)} = \frac{hw(x) \cdot \ln(\ln E_p / hw(x))}{hw(0) \cdot \ln(E_p / hw(0))}$$

$\sigma(0)$ - коэффициент вторично-электронной эмиссии SiO_2 ;
 $\sigma(x)$ - коэффициент вторично-электронной эмиссии стекла, с содержанием PbO x мол.%;
 E_p - энергия первичных электронов, при которой наблюдается максимум $\sigma(x)$.

$$hw^2(x) = hw^2(0) \left\{ \frac{N(x) [\rho(x)/\mu(x)]}{N(0) [\rho(0)/\mu(0)]} \right\}$$

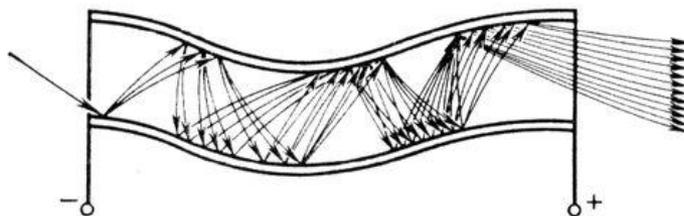
$\rho(0)$ - плотность кварца; $\rho(x)$ - плотность стекла; $\mu(0)$ - молекулярный вес кварца; $\mu(x)$ - молекулярный вес стекла;
 $hw(0) = 22,5$.

$$N(x) = N(Si) + N(O_{Si-O-Si}) + N(O_{Pb-O-Pb}) + N(O_{Pb \text{ мод.}}) + N(Pb)$$

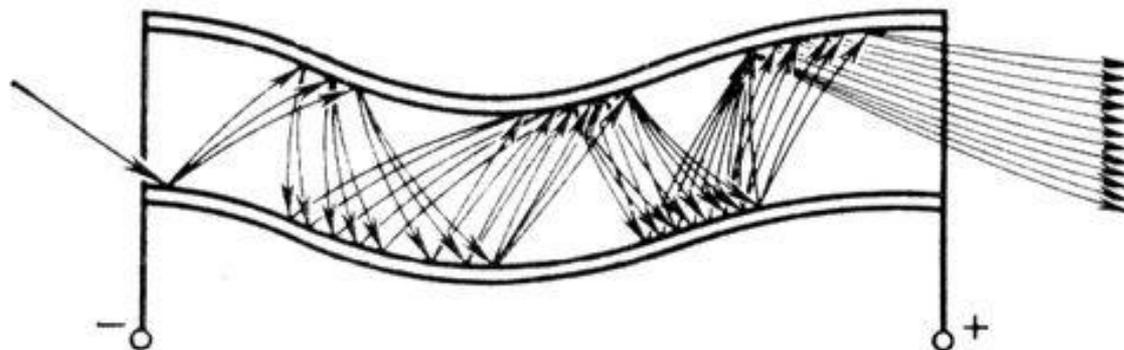


- - экспериментальные данные;
- ◊ - расчет по данным рентгеноэлектронного анализа.

Микроканальные пластины (МКП)



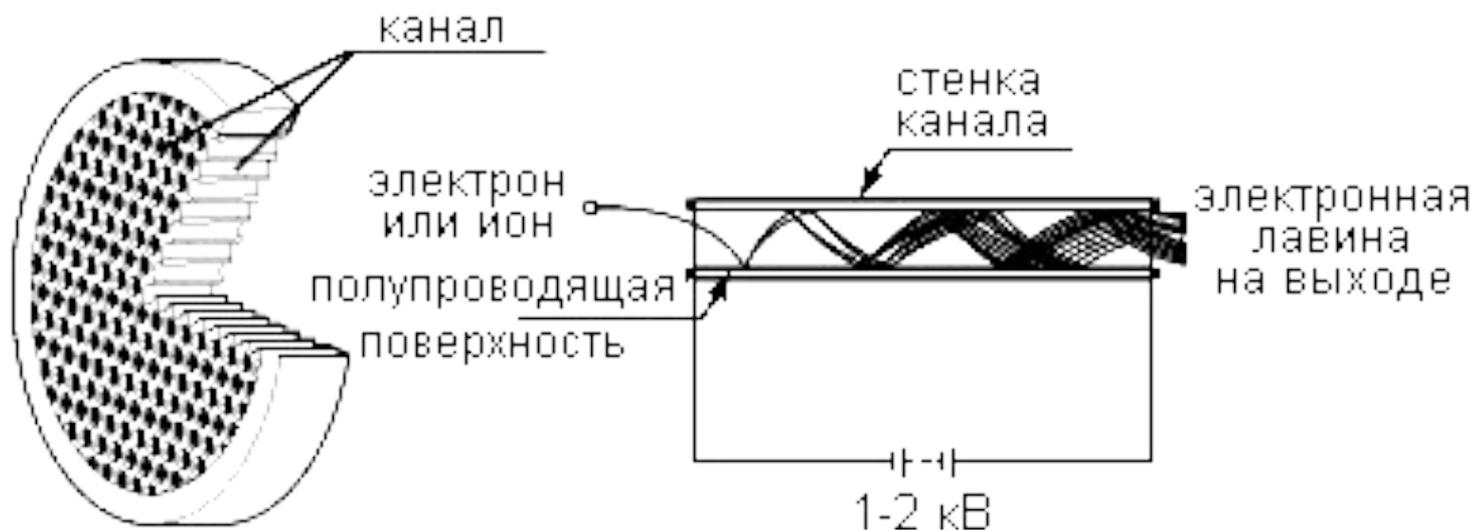
Канальный электронный умножитель представляет собой тонкую трубку из свинцово-силикатного стекла диаметром \sim мм, изогнутую в виде полукольца радиусом несколько сантиметров. В результате термического активирования при изготовлении КЭУ поверхность трубки приобретает высокое удельное сопротивление, так что полное сопротивление между концами трубки становится \sim ГОм (10^9 Ом). На вход трубки, куда поступают заряженные частицы, подается отрицательный потенциал $U = 2-3$ кВ, второй конец – выход – заземляется. За счет этого получается электрическое поле, плавно спадающее вдоль длины трубки.



Заряженная частица (это может быть электрон или ион), попадая в КЭУ и ударяясь о стенку трубки, вызывает вторичную электронную эмиссию.

Электроны электрон-электронной эмиссии, ускоряясь в электрическом поле, ударяясь о стенку трубки, материал которой имеет коэффициент электрон-электронной эмиссии $\sigma > 1$, вызывают увеличение числа электронов, летящих внутри КЭУ.

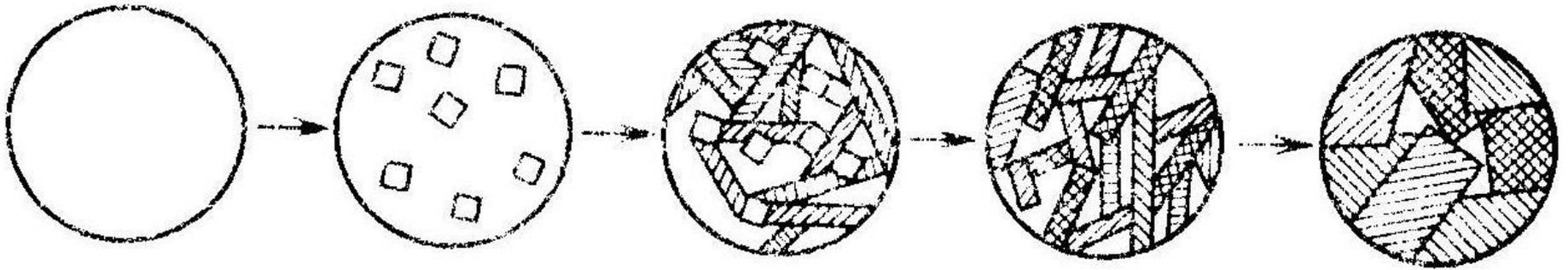
Коэффициент усиления – отношение количества электронов на выходе КЭУ к количеству электронов на входе – составляет 10^8 - 10^9 .



Микроканальные пластины представляют собой сотовые структуры, образованные большим числом стеклянных трубок (каналов) диаметром 5-15 мкм с внутренней полупроводящей поверхностью, имеющей сопротивление от 20 до 1000 МОм. Другими словами МКП представляет собой сборку большого (несколько миллионов) количества канальных электронных умножителей.

Ситаллы

стеклокристаллические (микроструктурные) материалы, получаемые путем направленной (катализируемой) кристаллизации стекол специальных составов, протекающей в объеме заранее отформованного изделия.



Стекольная технология :

- варка стекла из шихты
- термическая обработка

Керамическая технология

- гранулят из расплава стекла
- измельчение и сушка гранулята
- добавление термопластической связки
- прессование и спекание

Химическая технология – золь-гель технология