

ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВАКУУМНОГО ИСПАРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2012 г. С. М. Тищенко, канд. техн. наук; А. Ф. Голота, доктор хим. наук

ЗАО «НПФ «Люминофор», г. Ставрополь

E-mail: lumin@mail.stv.ru

Проведена работа по поиску способов безвакуумного прокаливания таблетированных оптических материалов на основе оксидов металлов. Показано, что диоксид кремния имеет наилучшую спекаемость в атмосфере паров воды при оптимальной температуре 1200–1250 °С. При этом плотность полученных таблеток составляла порядка 2 г/см³. Показаны положительные результаты по коалесценции диоксида циркония в атмосфере галогенидов аммония. При этом разница между образцами, полученными при температуре 900–1300 °С, незначительна. Плотность материала в изделии составляет 3,6 г/см³.

Ключевые слова: оптические материалы, вакуумное прокаливание, спекание, коалесценция, оксиды металлов.

Коды OCIS: 160.4670.

Поступила в редакцию

Из всего многообразия материалов для вакуумного испарения оксиды занимают особое положение, поскольку обладают, как правило, высокой температурой плавления, что накладывает ряд технологических трудностей при получении материалов для вакуумного испарения на основе оксидов.

Целью данной работы является разработка методов производства материалов для вакуумного испарения на основе оксидов металлов, исключая вакуумную термообработку. В упрощенном виде технология производства таких материалов включает в себя прессование порошков оксидов металлов и последовательное трехстадийное прокаливание:

- 1) прокаливание на воздухе,
- 2) термическая обработка в вакууме,

3) доокисление частично обескислороженного при вакуумном прокаливании нестехиометричного оксида, если этот оксид подвержен потере кислорода. Полученный таким способом таблетированный материал представляет собой плотные, хорошо спеченные брикеты, которые стабильны при их испарении в вакуумных напылительных установках, не пылят и имеют минимальное газовыделение при нагревании в вакууме. Однако высокотемпературные вакуумные печи могут оказывать негативное воздействие на чистоту обрабатываемых мате-

риалов, поскольку конструкционные элементы и нагреватели, разогретые до высоких температур (порядка 1400–2000 °С), частично испаряются и, оседая на поверхности таблеток или мишеней, загрязняют их, в основном соединениями молибдена или вольфрама. Следствием является снижение качества оптических покрытий, поскольку наличие в материалах для тонкослойной оптики примесей даже в малой концентрации приводит к изменению оптических свойств, в частности пропускания, как в видимой, так и в УФ и ИК областях спектра.

В данном сообщении приводятся результаты работы по поиску способов безвакуумного прокаливания таблетированных материалов для вакуумного испарения на основе оксидов металлов. Актуальность и необходимость такой работы обусловлена тем, что, во-первых, это приведет к повышению качества материалов для оптики (за счет снижения количества посторонних примесей) и, во-вторых, снизит себестоимость материалов (за счет упрощения технологии и увеличения производительности труда).

Существует ряд способов, с помощью которых имеется возможность добиться удовлетворительного спекания оксидных оптических материалов при безвакуумном прокаливании. Выбор того или иного способа воздействия во

многим определяется химической природой оксида, из которого формируется материал. При этом необходимо учитывать тот факт, что вспомогательные вещества, вводимые в систему, должны полностью ее покинуть, а в системе должен остаться чистый оксид. Это весьма непростая задача. Технологически более предпочтительно было бы вводить вспомогательные вещества в состав шихты, но, исходя из необходимости получить чистый оксид, более рационально проводить спекание в особой газовой атмосфере.

Нами была проведена серия экспериментов по изучению спекаемости таблетированных оксидов кремния и циркония в различных условиях. В качестве вспомогательных веществ были выбраны добавки дистиллированной воды и галогенидов аммония, как наиболее доступные и не требующие специальной аппаратуры, и проведен подбор оптимальных режимов термообработки. В ходе выполнения исследований было показано, что диоксид кремния имеет наилучшую спекаемость в атмосфере паров воды, особенно если в составе исходной шихты присутствуют частицы SiO_2 , сильно отличающиеся друг от друга по размерам. Такое отличие должно составлять 100–200 крат, что резко инициирует коалесценцию. Температура в этом случае также имеет большое значение. Наиболее оптимальной является температура 1200–1250 °С. При более низкой температуре скорость коалесценции материала значительно снижается, а при более высокой происходит деформация таблеток и их взаимное спекание в агломерат. “Геометрическая” плотность полученных таблеток составляла порядка 2 г/см³, в то время как пикнометрическая плотность таблеток лишь незначительно отличается от теоретической и составляет 2,5 г/см³ (β-кварц). Удельная поверхность полученных материалов составляла 110–120 м²/г, гидроемкость 1,13–1,16 см³/г.

Это указывает на то, что подавляющее большинство пор в материале открытые, а значит, при откачке вакуума из них свободно выходит воздух. На практике падение вакуума составляет всего половину порядка, что вполне допускается.

В отношении химической чистоты полученный материал не отличается от исходного оксида кремния квалификации “ОСЧ”, из которого изготовлены таблетки, в то время как ранее, при вакуумном способе производства, для лучшего спекания в состав материала вводили до 2% оксида бора, что не лучшим образом сказывалось на оптических характеристиках материала.

Галогениды аммония, напротив, не оказывают положительного воздействия на спекаемость диоксида кремния. Существенного различия в спекаемости таблеток диоксида кремния в атмосфере галогенидов аммония и просто на воздухе замечено не было.

В то же время спекаемость диоксида циркония в атмосфере галогенидов аммония гораздо выше, чем просто на воздухе или в парах воды. При этом температура процесса не является определяющим фактором и разница между образцами, полученными при температуре 900–1300 °С, несущественна. Однако плотность материала в изделии, составляющая 3,6 г/см³, остается пока еще ниже таковой при вакуумном способе прокаливания, которая при температуре 1400–1500 °С составляет 4,2 г/см³.

Таким образом, нам удалось наметить пути получения более совершенных, чистых и технологичных материалов для тонкослойной оптики без применения высокотемпературной вакуумной техники. Более детальное исследование процессов, происходящих при прокаливании оптических материалов в присутствии сопутствующих веществ, позволит подобрать наиболее оптимальные режимы термообработки для каждого из оксидов.