

## **Krystalické materiály ZNM2 2019**

Moderní technologie nabízí k využití materiály, které přírodní zdroje neposkytují anebo jsou jejich přirozené zdroje velmi omezené. Uměle vyrobené monokrystalické i polykrystalické materiály ve formě v prostoru dokonale uspořádaných monokrystalů anebo tenkých vrstev jsou příkladem technických materiálů, jejichž aplikace nás již běžně obklopují, před několika desítkami let byly technicky nemožné a jejich budoucnost zatím často jen tušíme. V následujícím textu se budeme věnovat příkladům několika krystalických materiálů, které jsou nepostradatelné pro současnou elektroniku, optiku, optoelektroniku nebo strojírenství.

### **Uspořádání v prostoru hmoty**

Hmota se v přírodě obvykle vyskytuje ve třech základních skupenstvích.

**Pevné skupenství** je charakteristické tvarovou pružností a určitou mírou schopnosti vracet se po zatížení do původního stavu.

**Kapaliny** nezachovávají tvar, ale objem ano.

**Plyny** jsou stlačitelné.

Obecně rozeznáváme základní tři stupně uspořádání látky. Soubory **neuspořádané, uspořádané na krátkou vzdálenost** a soubory **uspořádané na velkou vzdálenost**. Různé objemy volných prostorů v okolí částic hmoty v různých skupenských uspořádáních ovlivňují možnost volného přemísťování částic a obecně jejich pohyblivost (translaci, rotaci, vibrace okolo neutrálních poloh). Příkladem neuspořádané látky je inertní plyn v uzavřeném objemu. Volná vodní pára je příkladem látky uspořádané na krátkou vzdálenost, uspořádané atomy nebo molekuly jsou v nejtěsnějším okolí v přesných polohách. Malé volné prostory, kdy jsou molekuly a atomy v menších vzdálenostech než je dvojnásobek jejich poloměrů jsou typické pro **kondenzované látky** a jsou důvodem pro vysoký stupeň vzájemného silového ovlivňování částic a koordinaci jejich pohybů. Pokud je pevná látka v náhodném krátkodosahovém uspořádání, jedná se o látku **amorfní**. **Krystalické** kondenzované látky ve stabilním stavu s definovanými vazbami, které jsou předmětem našeho zájmu, se vyznačují vysokým stupněm vzájemné koordinace a uspořádanosti částic. Soustava uspořádaná na velkou vzdálenost při zachování prostorové symetrie i v makroskopickém měřítku je reprezentována **krystalem**. Krystaly existují díky prostorově orientovaným silám navzájem přitahujících jednotlivé částice, které se nacházejí v periodicky rozmístěných uzlových bodech. Na stavbě krystalové mřížky se podílí následujících pět typů vazebných sil:

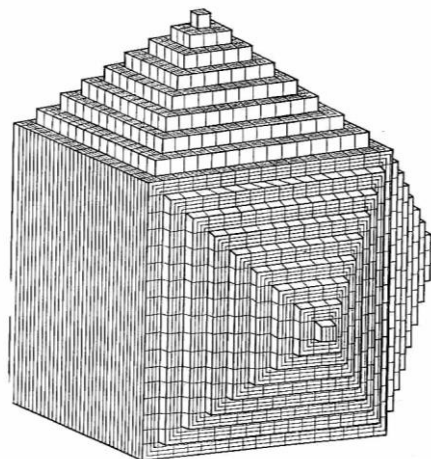
**iontové, kovalentní, kovové, van der Waalsovy a vodíkové.**

Poznání zákonitostí stavby a růstu krystalové struktury jsou nutnou podmínkou pro vývoj technologií umožňujících výrobu krystalických materiálů s extrémně pravidelným uspořádáním.

Příklady využití monokrystalů ve vybraných praktických aplikacích jsou v dále uvedené tabulce ( str.8 ).

## Krystalické materiály

**Krystal** je pevná část hmoty, jejíž atomy, molekuly případně ionty jsou v prostoru periodicky uspořádány do pravidelné objemové struktury nazývané krystalová mřížka, podle opakujícího se vzoru. Uvážíme-li výše uvedenou definici krystalu, zjistím, že takový útvar nemůže existovat, protože jeho stěny musí nutně porušovat podmínku prostorové periodicity. Definici můžeme precizovat zavedením termínu elementární buňka. **Elementární buňka** krystalu je základní stavební a jednotkou ucelené struktury krystalu. Krystal je pak definován jako homogenní anizotropní struktura vytvořená prostorovou replikací elementární buňky. Základní parametr struktury je **mřížková konstanta**. Mřížková konstanta má v různých směrech různou velikost což je příčinou toho, že krystaly jsou obecně **anizotropní**.

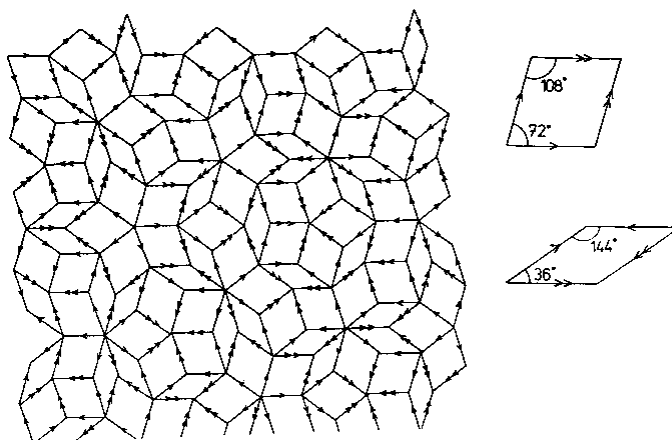


Obrázek č. 1: Rovnoběžnostěny jako základ pro vytvoření představy o stavbě monokrystalu (původní zobrazení)

### **Neperiodické krystaly**

Původní definice krystalu byla platná do doby, kdy Roger Penrose (1974) našel příklad neperiodického členění roviny při zachování pětičetné symetrie a tak položil základ objevu neperiodických krystalů - struktury ve 3D prostoru neperiodické a přesto makroskopicky uspořádané. Dan Shechtman publikoval ve své práci v roce 1982 elektronový difraktogram kvazikrystalu slitiny  $Mn_{14}Al_{86}$  s desetičetnou osou symetrie, následně byl ze svého pracoviště na univerzitě Technion v Izraeli propuštěn, aby za totéž v roce 2011 dostal Nobelovu cenu (D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn; Physical Review Letters 53 (1984), p.1951).

Obrázek č.2: Příkladem uspořádání bez periodického opakování motivu (obrazce se neopakují) v trojrozměrném prostoru je pětičetné Penroseovo dláždění, které je vystavěno z dvou různých kosočtverců a jeho konstrukce postrádá translační symetrii.



(Kříž, D.: Úvod do krystalografie a strukturní analýzy., UK, Matematicko-fyzikální fakulta, 2000)



V roce 2013 byl předložen důkaz neexistence časových krystalů, který byl sice správně provedený, ale týkal se jen látky v termodynamické rovnováze, konstrukci časového krystalu u nerovnovážného systému nevyloučil.

V roce 2016 publikoval Norman Yao z Kalifornské univerzity v Berkeley článek, detailně popisující časový krystal a obsahující návod jak jej vyrobit i následně změřit. Autor poslal rukopis před zveřejněním na dvě nezávislá pracoviště. Týmy z Marylandské univerzity a z Harvardu přesto, že použily odlišné postupy, pak oba úspěšně vytvořily časové krystaly.

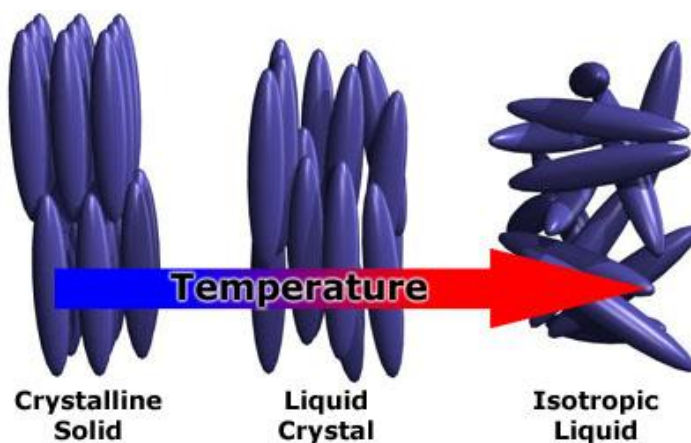
## Tekuté krystaly

Pojem *tekuté krystaly* přináší do textu věnovaného tématu krystalů zdánlivý paradox (tekutina x krystal). Na úvod poznamenejme, že tekuté nebo jinak kapalně krystaly byly objeveny botanikem F.Reinitzerem v roce 1988 na tehdejší Německé univerzitě v Praze, který u syntetizovaného cholesterylbenzonatu pozoroval teplotně závislou **optickou anizotropii** ( v závislosti na teplotě tavenina propouští nebo nepropouští světlo). G.Freidel v roce 1922 zjistil, že lze strukturu některých tekutých krystalů orientovat pomocí působení elektrického pole. Moderní elektronické přístroje využívají materiálů z tekutých krystalů především pro výrobu LCD panelů.

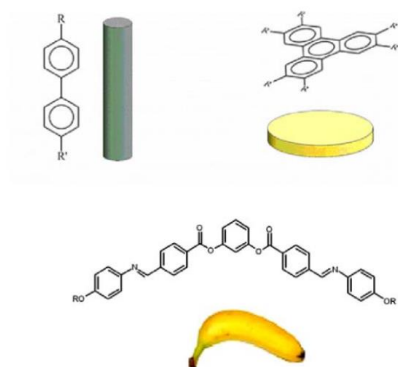
Sousloví tekutý krystal vzniklo spojením termínů pro dvě charakteristické vlastnosti tohoto typu materiálů. Tekuté krystaly skutečně **tečou**, protože jsou to buď polymerní roztoky (*lyotropní tekuté krystaly*, jejich uspořádání je závislé na koncentraci v roztoku) anebo taveniny (*termotropní kapalně krystalické fáze* v taveninách některých organických látek) a jejich vnitřní strukturu lze proto modifikovat vhodně volenými vlastnostmi povrchu nádob, kde jsou umístěny.

S **krystalickými materiály** mají tekuté krystaly podobné chování v elektrických, magnetických anebo optických polích, lze orientovat jejich molekuly působením vnějšího pole.

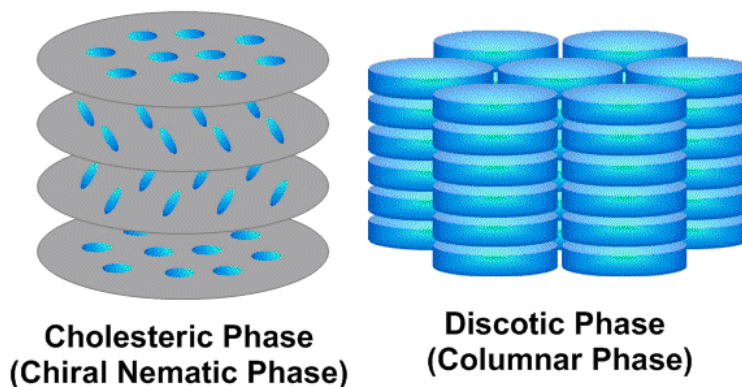
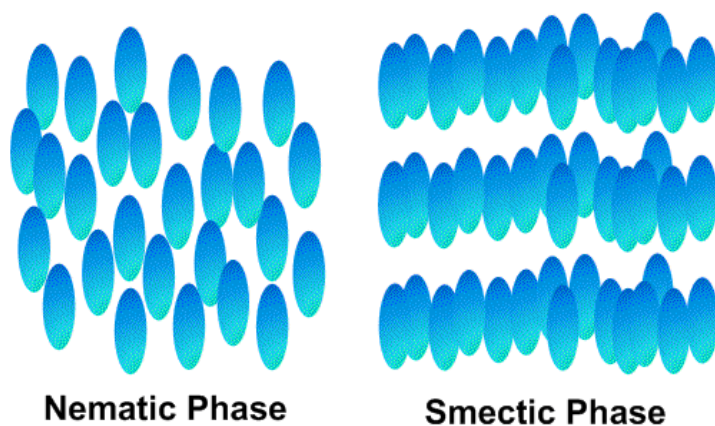
V dnešních displejích jsou nejvíce používány termotropní tekuté krystaly, které mění uspořádání molekul v závislosti na teplotě. Pokud je teplota příliš nízká, ztuhnou tekuté krystaly na krystalickou pevnou látku. Naopak s příliš vysokými teplotami se tekuté krystaly přemění na izotropní kapalinu (mající ve všech směrech stejné vlastnosti). V rozsahu teplot odpovídajících tuhé látce a tavenině kde dochází k přeměně skupenství, existují tekuté krystaly v rozličných mezofázích, které mají různou strukturu.



V kapalně krystalických mezofázích mohou být molekuly tekutých krystalů odlišně uspořádány a natočeny. Podle tvaru molekul jsou pak buď **tyčovité** – **kalamitické** (*nematika a smektika*) nebo **sloupcového, miskovitého nebo diskového tvaru**.



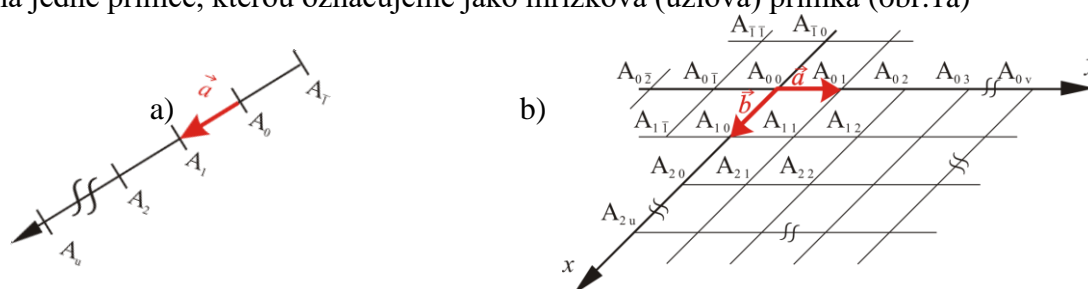
**Nematika** - osy protáhlých molekul jsou navzájem rovnoběžné, ale jinak nejsou molekuly orientované. **Smektika** - molekuly jsou opět protáhlé doutníkového tvaru s rovnoběžně orientovanými osami, ale jsou uspořádány ve snadno pohyblivých vrstvách. V případě tečení se na rozdíl od nematických kapalně krystalických fází posouvají po vrstvách. Vrstevnaté uspořádání mezofází, kde jsou molekuly v jednotlivých vrstvách uspořádány rovnoběžně, ale každá z vrstev má vlastní orientaci molekul, se nazývá tekutý krystal v **cholesterické fázi**.



## Krystalová mřížka a její konstrukce

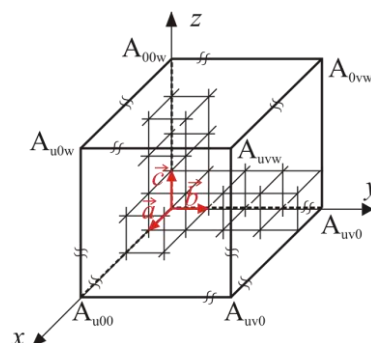
Pro materiály v krystalovém uspořádání je typické pravidelné opakování základní strukturní jednotky – *elementární buňky*, kterým vznikne *krystalová mřížka*. Hlavní zásadou při uspořádávání stavebních částic (atomy, ionty nebo molekuly) v krystalu je snaha, co nejhospodárněji vyplnit prostor a současně docílit co nejpravidelnější struktury.

Nejjednodušší příklad *lineární mřížky* (mřížkovou přímkou) lze sestavit následovně. Libovolný bod  $A_0$  je možné podrobit z prostorové geometrie známé transformaci – *translací*, tedy posunutí v přímce o úsek  $a$ . Dostaneme tak bod  $A_1$ , který je s bodem  $A_0$  *translačně identický*. Operace translace je jednoznačně určena směrem translace (označme tento směr jako směr osy  $x$ ), smyslem posunutí vůči počátečnímu bodu (do kladných nebo záporných hodnot) a velikostí posunutí  $a$ , které definují *vektor translace*  $\vec{a}$ . Postupným opakováním translace dané vektorem  $\vec{a}$ , a také vektorem  $-\vec{a}$ , získáme množinu translačně identických bodů  $A_{-u}, \dots, A_{-1}, A_0, A_1, \dots, A_u$ , kde pruh nad číslem značí záporné číslo. Všechny tyto body leží na jedné přímce, kterou označujeme jako mřížková (uzlová) přímka (obr. 1a)



Obr. č.7 : Lineární (a) a rovinná (b) mřížka.

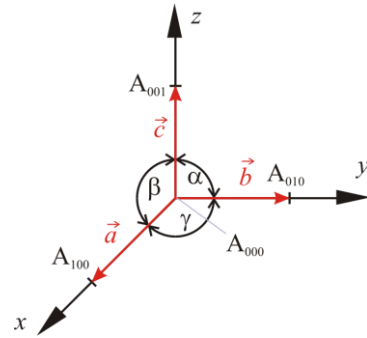
*Rovinnou mřížku* (obr. 1.b) získáme translací lineární mřížky ve směru osy  $y$  odlišném od směru osy  $x$  o obecně jiný úsek  $b$  v kladném i záporném směru. tj. s translačním vektorem  $\vec{b}$  a  $-\vec{b}$ . Získáme tak uzlové body s obecným označením  $A_{xy}$ . Translaci lze opakovat bez omezení. Vektory  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  a úhel, který svírají, definují *základní buňku* rovinné mřížky. *Základní prostorovou mřížku* ( Obr. ) získáme opakováním translací v kladném i záporném směru osy  $z$ , odlišném od směrů os  $x$  a  $y$ . Velikost posunutí je dána translačním vektorem  $\vec{c}$  o velikosti  $c$ . Uzlové body takto získané mřížky označené  $A_{xyz}$  jsou translačně identické s výchozím bodem  $A_{000}$ .



Obr. č.8 : Prostorová mřížka.

Vektory  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  spolu s úhly  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ , které svírají, definují *základní (elementární) buňku* prostorové mřížky (obr. 9). Je to tedy rovnoběžnostěn, jehož hrany mají délky  $a$ ,  $b$  a  $c$  a svírají úhly  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ . Délky hran  $a$ ,  $b$ ,  $c$  označujeme jako *mřížkové konstanty (parametry)* ve směrech os  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Vyjadřují vzdálenost středů sousedních atomů a obecně mohou být různé v závislosti na typu mřížky. Vektorové součty elementárních posunutí nebo jejich celočíselných ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ) násobků  $R_{abc} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  nazýváme *periody identity* (vzdálenost dvou identických bodů).





Obr. č.9 : Základní parametry definující elementární buňku.

Většina technických kovů krystalizuje v kubické nebo hexagonální soustavě. V případě kubické soustavy je elementární buňka plošně nebo prostorově centrovaná. Prostá kubická soustava se v přírodě až na Niob nevyskytuje.

Soustava	Parametry	Prostá (primitivní)	Bazálně centrovaná	Plošně centrovaná	Prostorově centrovaná
Krychlová (kubická)	$a = b = c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		-		
Šesterečná (hexagonální)	$a = b \neq c$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$		-	-	-
Čtverečná (tetragonální)	$a = b \neq c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		-	-	
Kosočtverečná (ortorombická)	$a \neq b \neq c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Klencová (romboedrická)	$a = b = c$ , $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		-	-	-
Jednoklonná (monoklinická)	$a \neq b \neq c$ , $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$			-	-
Trojklonná (triklinická)	$a \neq b \neq c$ , $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		-	-	-

Obr. č. 10: Přehled typů krystalografických soustav.

Podrobně byla problematika geometrického popisu krystalů a jejich poruch rozebrána v předcházejícím textu.

Polovodičové	Si, GaAs, JnP, GaSb, struktury na bázi GaAlAs a GaInAsP/InP, HgCdTe, CdTe, Ge, HgJ <sub>2</sub> , C (diamant), SiC
Laserové	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Cr, Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Nd, BeAl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :Cr, LiNdP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> , MoF <sub>3</sub> , LiErF <sub>4</sub> , MgF <sub>2</sub> :Ni(Co), Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Nd, Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :Nd (UV a rtg lasery, lasery pro velké energie, lasery s laditelnou frekvencí, mikrolasery)
Detekční	Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Hg <sub>2</sub> , CdTe (γ, rtg), Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , (elektrony) NaJ: Tl (γ, rtg), ZnO (neutrony)
Fotochromní	SrTiO <sub>3</sub> , Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F)
Doménové	Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Gd <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
Fotorefraktivní	LiNbO <sub>3</sub> , (BaSr)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Bi <sub>12</sub> (SiGe)O <sub>20</sub>
Magnetické	Feromagnetické granáty a orthoferity vzácných zemin, železoytritý granát Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YIG)
Dvojlomné	MgF <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (X = Cl, Br, J), ADP
Elektrooptické	DKDP, DCDA, Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , LiTeO <sub>3</sub> , Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub>
Nelineární	DKDP, LiNbO <sub>3</sub> , LiJO <sub>3</sub> , KB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> .H <sub>2</sub> O, Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> , K(Nb, Te)O <sub>3</sub>
Akusto-optické	Hg <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (X = Cl, Br, J), PbCl <sub>2</sub> , Bi <sub>12</sub> GEO <sub>20</sub> , LiF, NaCl, KBr, CaF <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Tl(BrJ), SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , YVO <sub>4</sub> , CaVO <sub>4</sub> , PbMoO <sub>4</sub> , PbMoO <sub>5</sub> , CsCO <sub>3</sub> M, Hg <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
Pyroelektrické	DTGS, TGS, Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , (SrBa)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Piezoelektrické	LiNbO <sub>3</sub> , LiTaO <sub>3</sub> , Bi <sub>12</sub> GEO <sub>20</sub>
Superiontové vodiče	Na bázi směrově utužilých eutektit halogenidových systémů (argyrodity, YF <sub>3</sub> , AgI, Ag <sub>3</sub> Si, Nb <sub>3</sub> Sr, Nb <sub>3</sub> Ge, PbAg <sub>4</sub> J <sub>5</sub> , Li <sub>3</sub> N)
Monochromátorové	SiO <sub>2</sub> , Cu, Al, Si, LiF, EDT, Bi
Supertvrdé	C (diamant), BN (boazen), SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Substrátové	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si, Gd <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>12</sub> , MgO, Ca <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>1</sub> Ca-Sr germanáty, Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Izolační	Slída, asbest, MgO
Polovodič/kov	Vo <sub>x</sub> , TiO <sub>x</sub> , CdZn <sub>y</sub> S <sub>x</sub>

Tabulka č.1: přehled některých aplikací monokrystalů

Z hlediska oblastí využití v technice a moderních technologiích najdeme monokrystal v podstatě všude. Strojírenství (otěr – safír a rubín, řezné hrany - diamant), energetika (povlaky v reaktorech), optika (nelineární a dvojlomné krystaly KDP, LiNbO<sub>3</sub>, ...KBr, KCl,...), lasery - rezonátory pevnolátkových a iontových l. Nd:YAG, safír, rubín ...), elektronika a



mikroelektronika (podložky polovodičů Si), fotovoltaika (Si), optoelektronika (polovodiče – laserové diody, supravodiče, dielektrika, LED.)

## Technologie přípravy monokrystalů

Předcházející část textu jsme věnovali definicím základních pojmů potřebných k vytvoření teoretické představy o stavbě monokrystalů. V této části se zaměříme na technologii výroby krystalu koncipovanou tak, aby vedla k dosažení požadovaných vlastností určitého typu technických materiálů.

Optoelektronika a elektronika nejčastěji využívají krystaly vyrobené technologií homoepitaxního růstu krystalů. Tato technologie vychází z nejjednoduššího modelu růstu krystalu, který je realizován postupným připojováním elementárních jednotek na existující matici. Výsledná mřížka monokrystalu je totožná s mřížkou matrice. Pro mechanismus umožňující orientovaný růst krystalové struktury na podložce (substrát, matrice) je obvykle používán termín epitaxe (epitaxní růst) a ať už se jedná o pěstování objemových monokrystalů a nebo tenkých monokrystalických vrstev.

Obecně lze cílený epitaxní růst monokrystalu označit za kontrolovanou změnu fáze. Epitaxe může fungovat na základě tří principů:

1. růst na rozhraní pevná fáze – pevná fáze,
2. růst na rozhraní pevná fáze – tavenina nebo roztok,
3. růst na rozhraní pevná fáze – plyn.

Snadno odhadneme, že vznik krystalové struktury na základě prvního principu je vzhledem k požadavku na hromadnou výrobu nevýhodný. Čas potřebný pro vytvoření vrstvy tímto způsobem je velmi dlouhý a vlastní proces lze jen velmi těžko ovlivňovat.

Druhý princip epitaxe je nejužívanějším postupem výroby monokrystalů pro elektronický průmysl.

Třetí varianta epitaxního procesu je typická zejména pro přípravu tenkých krystalických vrstev pro optoelektronické a elektronické aplikace.

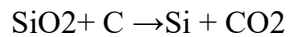
## Epitaxní růst na rozhraní pevná fáze – tavenina

Tento princip epitaxního růstu ( LPE – liquid phase epitaxy) je využíván pro výrobu objemových monokrystalů a je rozhodující pro přípravu monokrystalického křemíku pro elektroniku a mikroelektroniku.

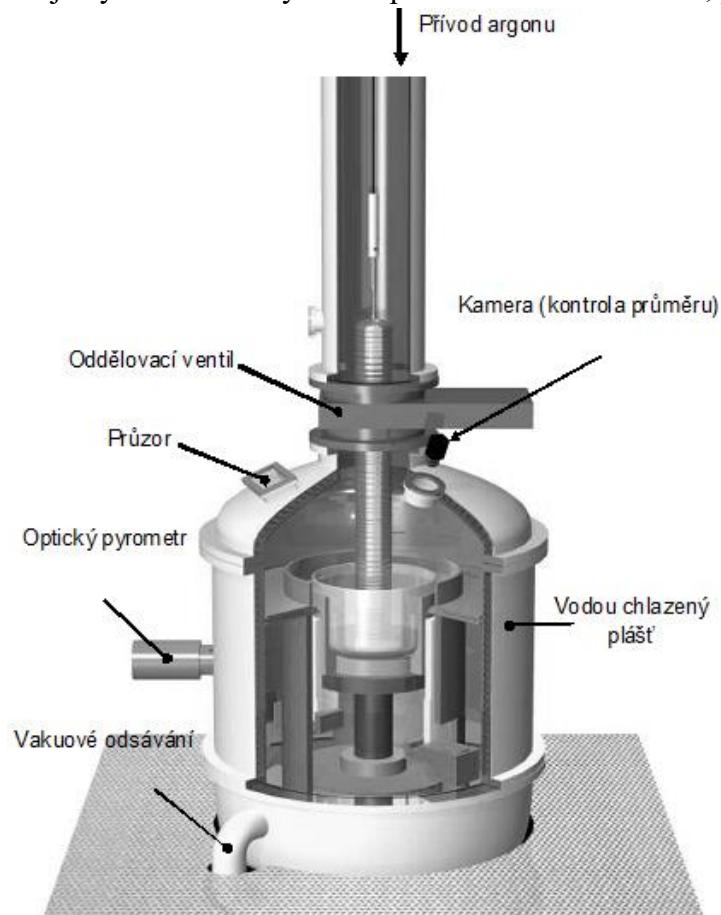
Nejběžnější jsou tři varianty pěstování krystalů z taveniny (Si, GaAs, GaP, InP, ..):

1. Czochralského metoda
2. Bridgmanova metoda
3. metoda pásmového tavení.

**Czochralského metodu** přípravy monokrystalů křemíku. Výchozí surovinou je polykrystalický křemík, který se získává redukcí SiO<sub>2</sub> uhlíkem (koks).

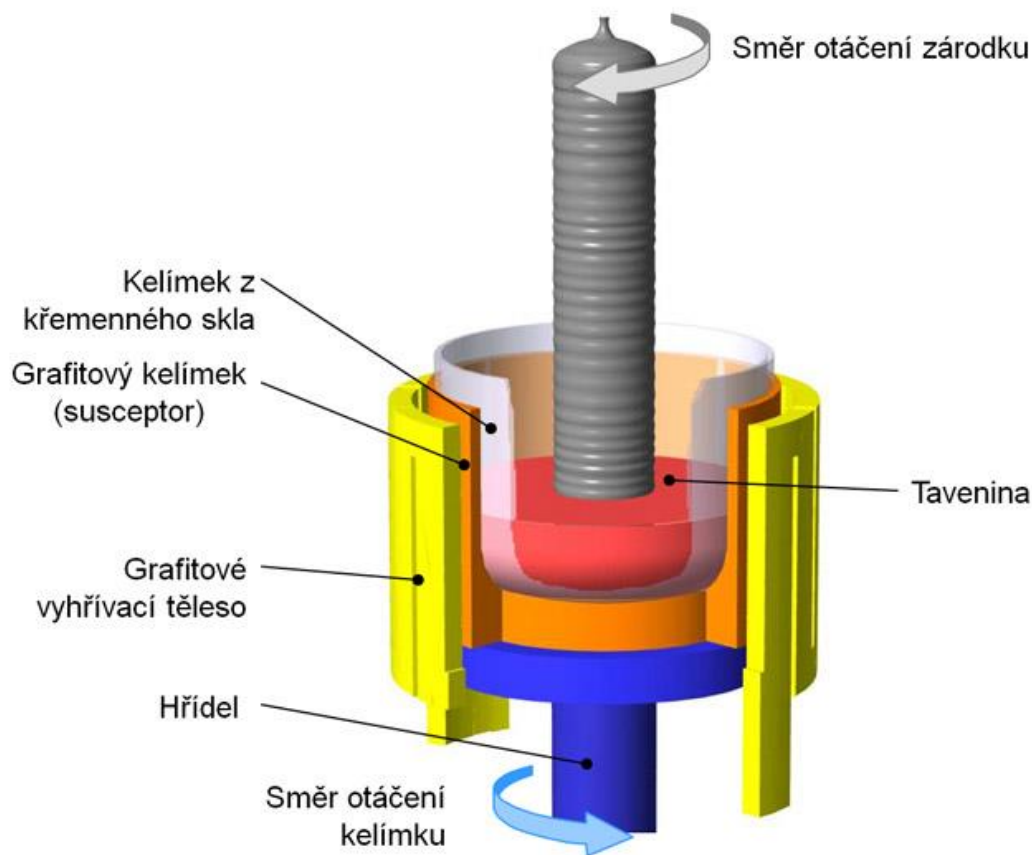


Před použitím v *tažičkách* (*puller*) musí být surovina ještě chemicky vyčištěna. Technologický proces klade důraz zejména na čistotu suroviny (ppm) dodržení teploty taveniny (až 2000 °C při tavení a 1410°C při tažení), rychlosti tažení monokrystalu (v milimetrech za hodinu), rychlosti otáčení, tlaku a koncentrace ochranné plynové atmosféry v autoklávu. Doba tažení monokrystalu z taveniny je několik desítek hodin. Současná úroveň technologie umožňuje výrobu monokrystalů o průměru 300 až 450 mm, při délce do 1 m.



Řízení procesu tažení má 7 stupňů volnosti (v závorkách uvádíme pro představu obvykle používané rozsahy s tím, že jejich konkrétní hodnoty silně závisejí na konstrukci dané topné zóny a na fázi tavby):

- rychlost tažení krystalu (0,4 - 2 mm/min)
- otáčky krystalu (5 - 25 otáček/min)
- otáčky kelímku (5 - 15 otáček/min)
- posuv kelímku (0,1 mm/min)
- tlak argonu v komoře (15 - 50mbar)
- průtok argonu (30 – 90 l/min)
- příkon topidla (50 – 100 kW) .



Obrázek č.12 : tažení monokrystalu křemíku

[http://webs.zcu.cz/fel/kev/SOV/Text/ON\\_Semiconductor/SiW\\_Cz.pps](http://webs.zcu.cz/fel/kev/SOV/Text/ON_Semiconductor/SiW_Cz.pps).

Proces růstu monokrystalu začíná po roztavení polykrystalického materiálu ze *zárodku*, který je určující pro orientaci mřížky taženého monokrystalu. Zárodek je zavěšen na rotující tyči a nebo lanku. V první fázi je zárodek vnořen do taveniny, kde je také roztaven tím vznikne *seed*, následně je vytahován z taveniny za vzniku *krčku*. Vytažení úzkého krčku a relativně dlouhého krčku zamezí šíření dislokací, které se na začátku růstu monokrystalu ze *semínka* mohou objevit. Další fází je růst hlavy nebo koruny krystalu, kdy je zpomalen vertikální posuv a výrazně se zvětšuje příčný rozměr monokrystalu.

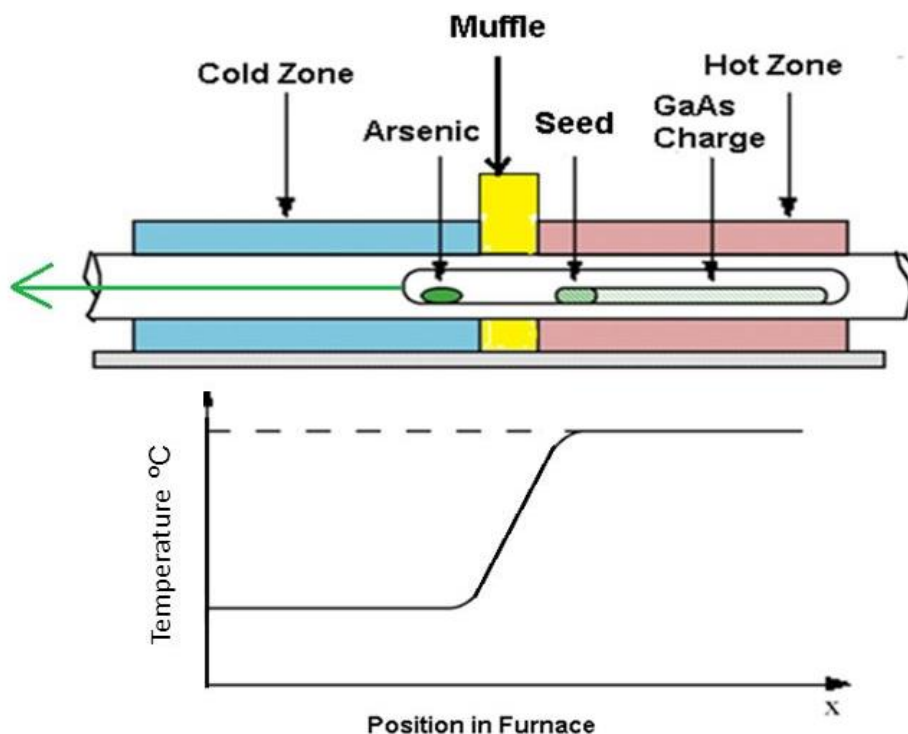
[http://www.youtube.com/watch?feature=player\\_embedded&v=g26vMMHjPeQ&noredirect=1](http://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=g26vMMHjPeQ&noredirect=1)

Monokrystalické materiály jsou velmi důležité pro moderní fyzikálně orientované průmyslové obory jako je elektronika nebo optika. Monokrystalický křemík nás provází doslova na každém kroku, je základní surovinou při produkci elektronických čipů nebo fotovoltaických článků. Kmitající destičky monokrystalů slouží jako frekvenční normály. Optické přístroje využívají speciálních fyzikálních vlastností monokrystalů jako například polarizačních schopností, dvojlomu etc.



Obrázek č. 13: Syntetické monokrystaly křemíku – materiál pro výrobu elektronických čipů

**Bridgmanova metoda** je založena na využití dvojzónové (dvoj zónové) pece v horizontálním nebo ve vertikálním provedení. Princip si přiblížíme na přípravě monokrystalu GaAs. Tvar pěstovaného krystalu je dán epitaxní zárodkem, materiálem a tvarem kelímku. Pro GaAs je vhodným materiálem kelímku Si. Metoda je relativně jednoduchá, při použití konvexního tvaru kelímku rostou nežádoucí krystaly směrem od středu a neznehodnotí tím centrální monokrystal. Jen minimálně se projeví změny teplotního režimu v peci.

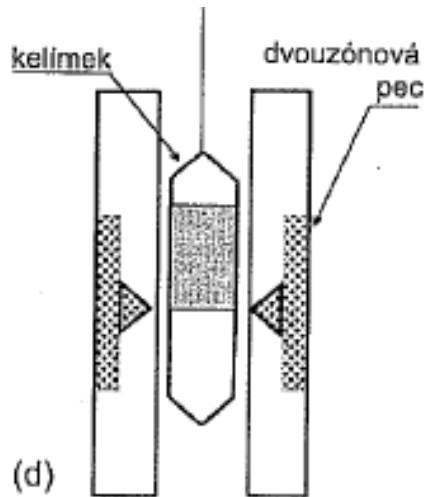


Schematics of the furnace and crucible used for GaAs growth.

Obrázek č.14 : Horizontální Bridgmanova metoda - korundová trubice je vložena do dvoj zónové pece ( elektrické).

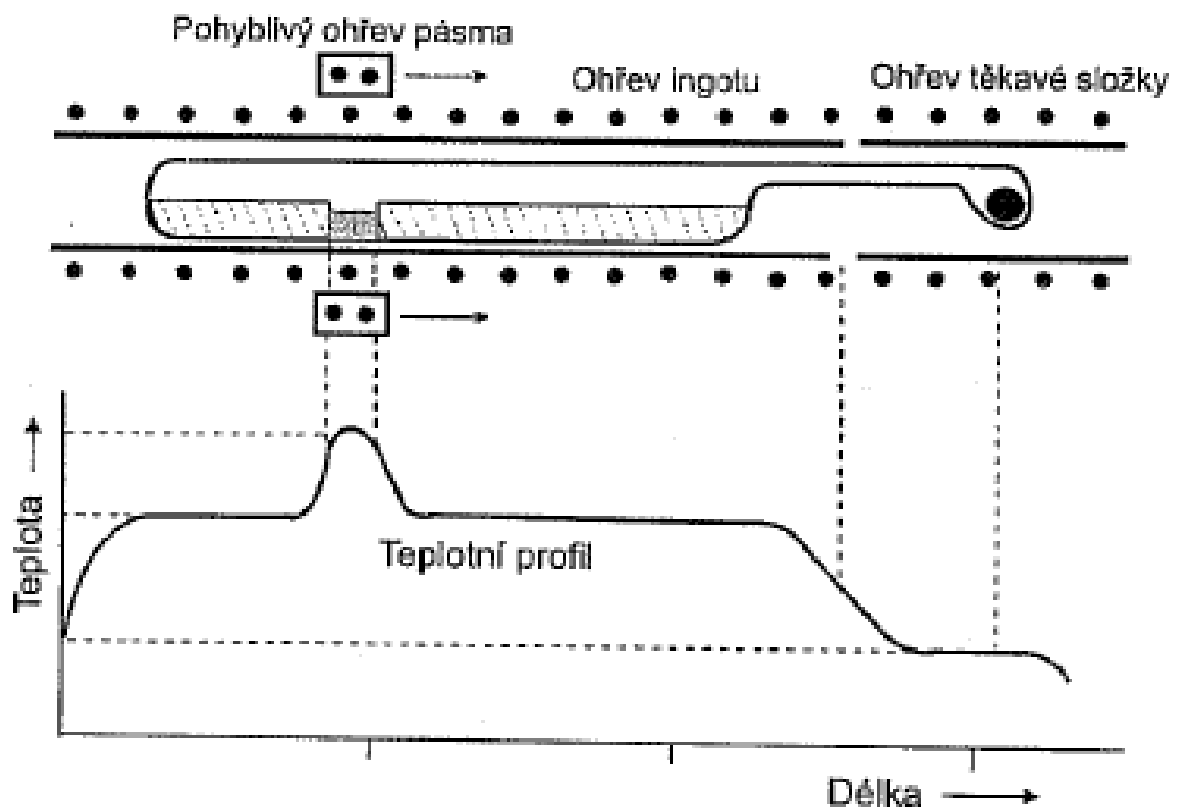
Do vnitřního prostoru je umístěna ampule s inertním plynem a se substrátem připraveným pro epitaxi. V pravé části je zóna pro ohřev galiumarsenidu a v levé části je vsázka arsén. Při pomalém posuvu zatavené ampule roste monokrystal GaAs. Korundovou trubicí může protékat chladicí plyn (nejčastěji Ar).

Jiná varianta Bridgmanovy metoda využívá vertikálního uspořádání



Obrázek č.15 : Uzavřená ampule s taveninou v ochranné atmosféře prochází dvoj zónovou indukční pecí (horní zóna tavení, dolní zóna pomalé chlazení) a z kelímku na dně ampule postupně vyrůstá monokrystal

### Metody pásmového (zonálního) tavení



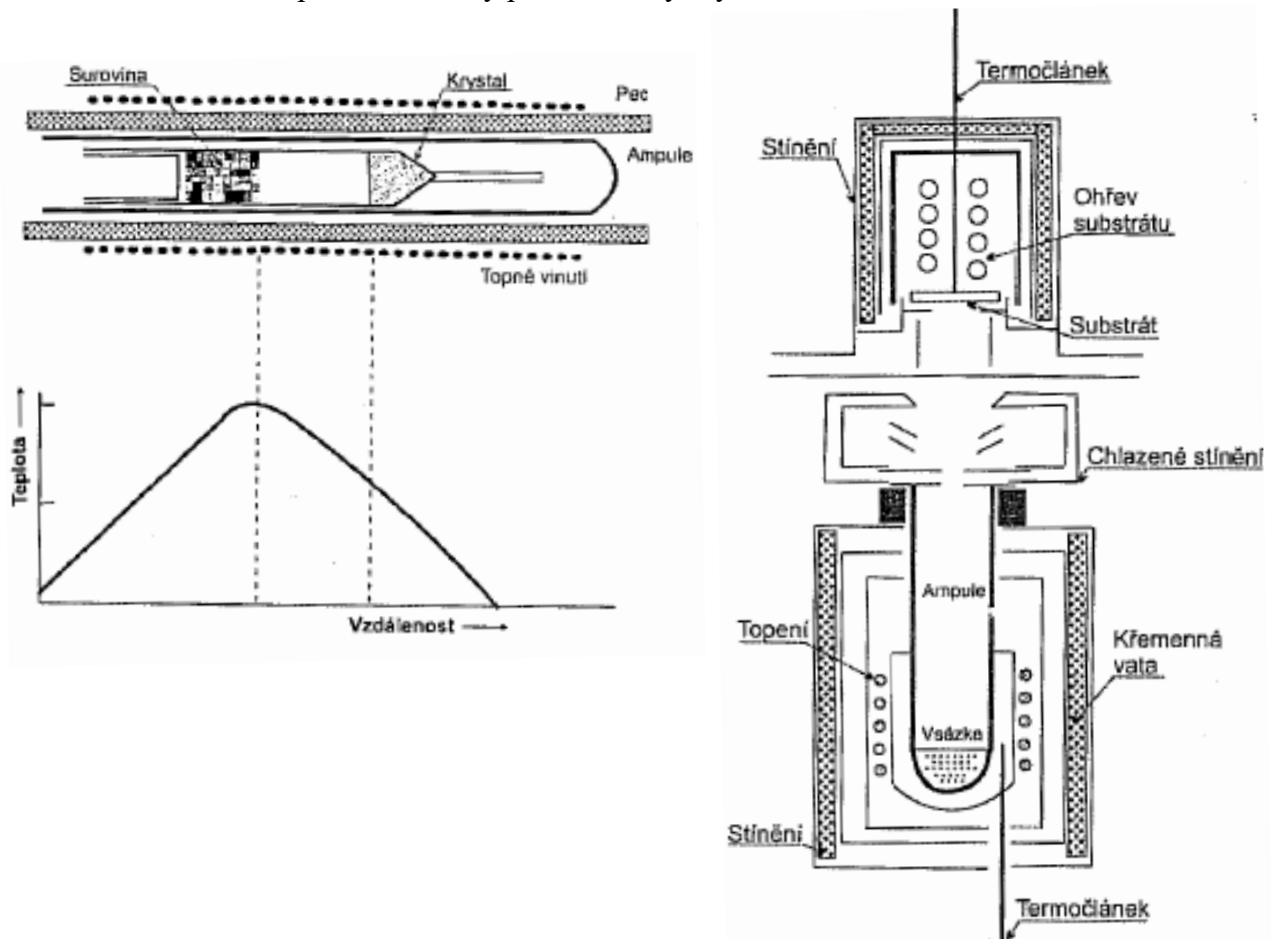
## Růst na rozhraní pevná fáze – plyn

Nejdříve stanovme, že z metod, které budeme komentovat, vyjmete sublimační techniky růstu krystalů. Argumentem je to, že sublimační metoda by vedla k úspěšnému pěstování krystalů, které spontánně přecházejí přímo z plynné fáze do tuhé a obráceně, tedy pouze výjimečně. Za tohoto předpokladu se budeme zabývat třemi skupinami metod vhodných pro pěstování krystalů z plynné fáze (VPE – vapour phase epitaxy):

1. metody s plynným transportem
2. metody založené na chemických reakcích
3. metody růstu za vysokého vakua

## Metody pěstování monokrystalů a monokrystalických vrstev pomocí plynného transportu hmoty

Tyto metody jsou založeny na přímém transportu konkrétního materiálu v plynném stavu na fázové rozhraní, kde probíhá růstový proces hmoty krystalu.



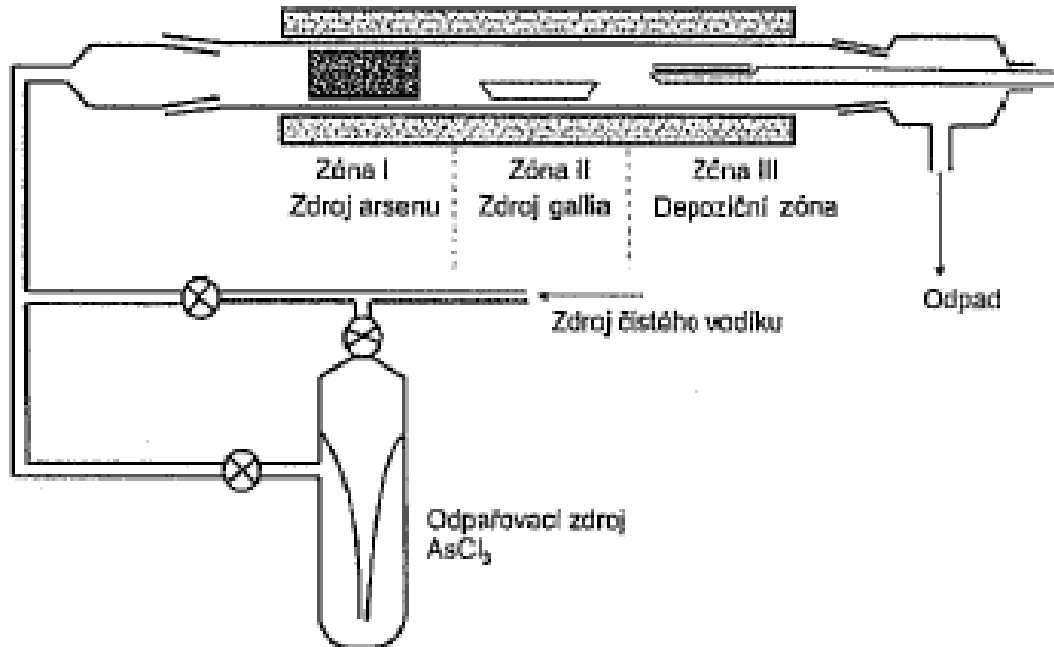
Obrázek č.17 : Aparatura pro horizontální metodu pěstování monokrystalu pomocí transportu výchozích složek (levá část)

Vpravo vertikální uspořádání zařízení za využití stejné metody.

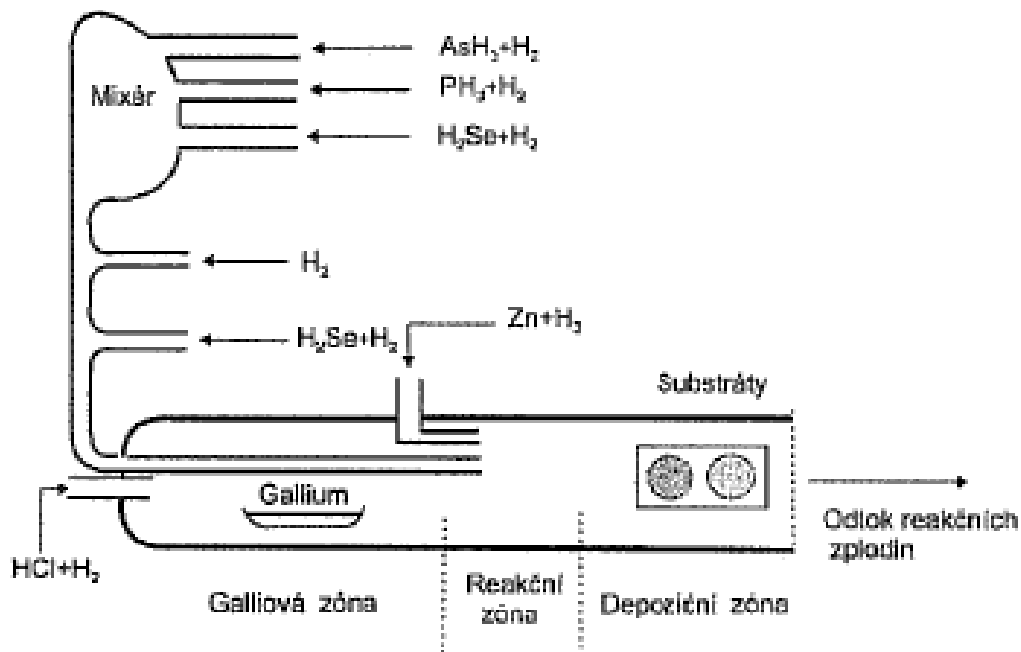


### Metody pěstování krystalů a krystalových vrstev založené na chemických reakcích

Tyto metody pracují na principu reakce materiálů v plynné fázi před jejich ukládáním do struktury krystalu rostoucího na fázovém rozhraní. V oblasti mikroelektroniky a elektroniky je tato metoda nejčastěji využívanou pro pěstování krystalů polovodičů a jejich vrstev.



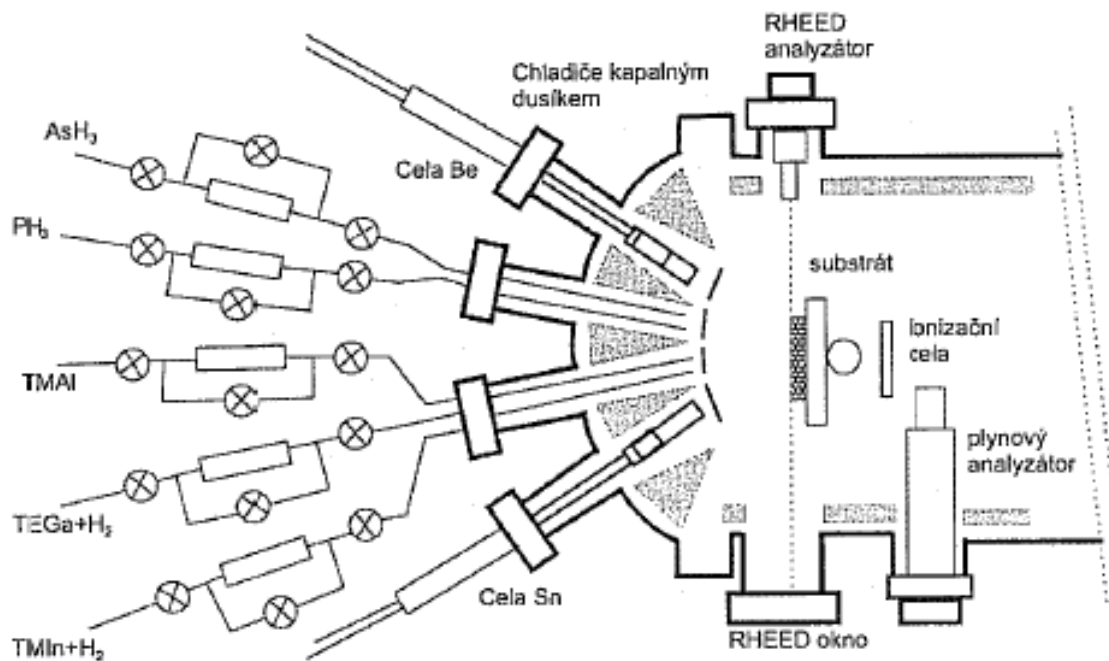
Obrázek č.18 : Horizontální uspořádání metody využívající pro pěstování vrstev GaAs chloridy



Obrázek č. 19: Horizontální uspořádání metody využívající pro pěstování vrstev GaAs hydridy

### Metody růstu monokrystalických vrstev za vysokého vakua

Do této skupiny metod pro depozici speciálních velmi homogenních monokrystalických vrstev s využitím organokovových plynů patří mimo jiných **MO VPE** metal-organic vapour phase epitaxy **MBE** – molecular beam epitaxy nebo **CBE** – chemical beam epitaxy. Tyto technologie umožňují připravit monokrystalické vrstvy s nejvyšší homogenitou a dokonalou strukturou na bázi různých sloučenin a případně tvořit kombinace vrstev. V nejmodernějších variantách jsou tato zařízení provozována zcela automaticky s přímou vazbou na tloušťku nebo jiný parametr deponované vrstvy při depoziční rychlosti až v řádu desetim mm za hodinu. V nerezových reakčních komorách regulují přesně dávkované procesní plyny a na substrátech, které jsou zpravidla umístěny na rotujícím susceptoru.



Obrázek č.20 : Schéma zařízení pro vysokovakuovou depozici monokrystalických vrstev epitaxy z molekulárních svazků MBE.

MBE metoda je jednou z variant **PVD** – Physical vapour depositon. Atomární nebo molekulární svazky vycházejí z efúzních komor přímo směřovaných na substrát. V jednotlivých komorách jsou umístěny různé materiály určené k depozici v kalíšcích z nereaktivních a teplotně odolných materiálů, kde jsou taveny buď odporově a nebo elektronovým svazkem. Odpařované atomy nebo ionty jsou kolimatory směřovány na povrch substrátu.

## Abrazivní materiály

Základní dělení brousicích a leštících materiálů

- přírodní abraziva
- syntetická abraziva
- diamant

Abraziva jsou jedním ze základních technologických materiálů ve strojírenství, optickém průmyslu nebo v některých moderních technologiích jako je řezání vodním svazkem nebo tryskání povrchů.

Optické výrobní technologie vyžadují řadu technologických materiálů, které jsou často v konkrétním procesu nenahraditelné a bez využití jejich specifických vlastností by výrobní operace nebyla uskutečnitelná. Klasické optické technologické postupy využívají pro výrobu optických ploch z relativně tvrdého a křehkého skla volná abraziva (nejčastěji ve vodních suspenzích). Abraziva jsou charakteristická vyšší tvrdostí než materiály optických prvků (tvrdost můžeme definovat jako odolnost materiálu proti vnikání cizího tělesa). Tvrdost materiálu je pro potřeby optické technologie nejčastěji klasifikována na základě Mohsovy stupnice tvrdosti:

- mastek
- sůl kamenná
- kalcit
- kazivec
- apatit
- živec
- křemen
- topaz
- korund
- diamant

Tvarování optických ploch probíhá na principu kopírování tvaru nástroje (negativ) na vyráběnou plochu. Nástrojem způsobujícím odebrání materiálu z opracovávaného povrchu není jediný břit, jak je tomu například při soustružení, ale je to množství břitů abrazivních zrn v suspenzi. Brusivo je tlačeno nástrojem na tvarovaný povrch, vzájemným pohybem mezi nástrojem a obrobkem dochází k unášení abraziva, které zároveň odebrá materiál z obrobku. Abrazivo nemusí mít nutně formu suspenze, ale existují pevné nástroje ve kterých je abrazivo vázáno. Pevný nástroj v takovémto případě přímo tvaruje vyráběný prvek. Proces mnohabřitového obrábění můžeme podle počtu a velikosti zrn a zároveň podle přesnosti a kvality vyrobeného povrchu rozdělit na:

- čistě mechanický proces - broušení
- mechanicko-chemický proces - leštění

Pro broušení je žádoucí, aby abrazivní materiál byl nejen dostatečně tvrdý, ale jednotlivá zrna se musí drtit a třístit tak, aby byl úběr materiálu dostatečný a současně musí být opracovaná plocha bez škrábanců a jiných mechanických poškození. Klasický leštící proces ve výrobě optických prvků je spojen s využitím měkčích a pružných materiálů na povrchu nástroje k unášení jemné leštící suspenze. Leštící proces je založen jednak na úběru materiálu velkým počtem hran jemných leštících zrn a jednak na chemické aktivitě leštící suspenze.

Primárně byly abrazivní materiály pouze přírodního původu, ale postupně jsou stále častěji nahrazovány materiály vyráběnými synteticky.

## PŘÍRODNÍ ABRAZIVA

Nejstarší přírodní brusivo (smirek) byl křemenný písek. Kvalita povrchů opracovaných pískem samozřejmě nesplňuje představu o povrchu kvalitního optického prvku.

Kvalitní brusiva přírodního původu jsou prášky z korundu a granátu. Samozřejmě, že výjimečné abrazivo je diamantový prášek. V přírodě těžené suroviny pro abraziva jsou průmyslově upravovány standardizovanými postupy, nicméně vzhledem k tomu, že suroviny v přírodě nevznikají za standardních podmínek, jsou mezi výslednými produkty přírodního původu rozdíly. Tyto materiály se podle místa těžby odlišují v detailech souvisejících s chemickým složením velikostí a pravidelností zrn. Zkušený optik – technolog dokáže volit pro každý druh opracovávaného materiálu, případně podle dalších speciálních požadavků, optimální druh abrazivního materiálu.

Výrazným zjednodušením výběru vhodného abraziva je výroba syntetických abraziv. Rozmanitost požadavků při výrobě optických prvků vyžaduje detailní znalost všech dostupných abrazivních materiálů.

### Smirek (emery)

Přírodní materiální produkt, který byl kdysi základem optické výroby.

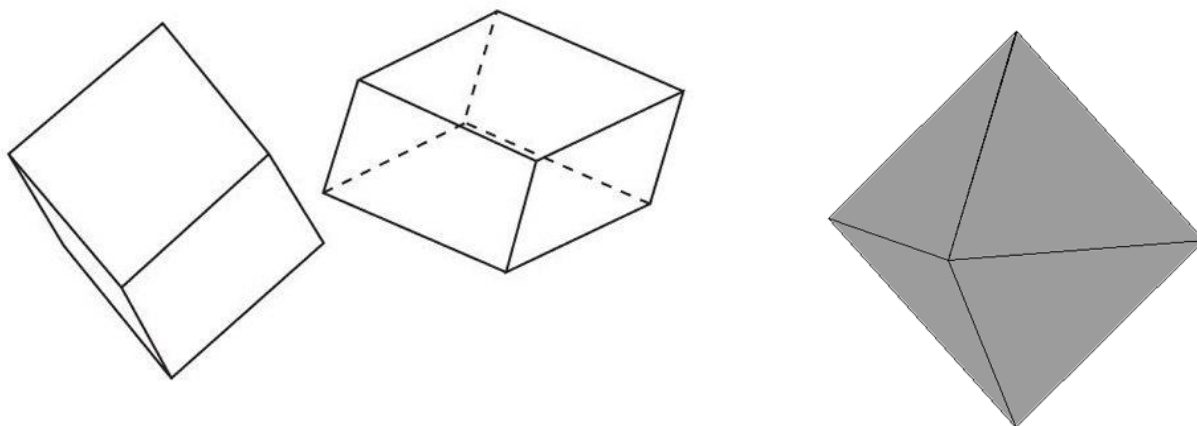
Těžba:

- Naxos (ostrov ve Středozezemním moři) – tzv. „turecký smirek“
- USA – „americký smirek“



Obr. č. 21 : Přírodní smirek <http://naturalemery.com/products.html>

Smirek je přírodní směs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aluminium oxid) +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit). ( Pozn. -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetit česky magnetovec je správně oxid železnato-železitý  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ) Barva smirku je světle šedá (americký) nebo tmavě šedá (turecký), který obsahuje méně  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Čím větší je obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tím je brusivo „ostřejší“ (má větší úběr). Sumární chemický vzorec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  současně reprezentuje několik existujících modifikací  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ , které se odlišují typem krystalové mřížky. Oxid hlinitý se v přírodě navíc vyskytuje v bezvodé nebo hydratované formě, proto může být materiálem řady známých minerálů (rubín - granát, safír). Jako abrazivum je využíván korund. Kvalitní čistý korund je  $\alpha$  modifikace aluminium oxidu, má formu bílého prášku, korund krystalizuje v trigonální (romboedrické, klencové) soustavě.



Směs krystalků korundu a magnetitu je z pohledu tvaru krystalů výhodná protože magnetit krystalizuje v krychlové soustavě <http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/magnetit.html>. Rhomboedrické a oktaedrické krystalky se při abrazivním opracování povrchů chovají podobně.



Obr. č. 22 : Hnědý korund

[http://www.alibaba.com/productgs/560035074/high\\_bulk\\_density\\_brown\\_corundum.html](http://www.alibaba.com/productgs/560035074/high_bulk_density_brown_corundum.html)

Magnetit <https://www.facebook.com/pages/Fe3O4/115268175157314?rf=175548162531332>

Tvrdoost je 8 až 9 na Mohsově stupnici tvrdosti (topaz – korund). Zrnitost smirku je od 54 až po střední hrubost 320 ( značení velikostí a způsobům třídění zrna abraziv se věnujeme jinde ). Tvar zrna je hranatý a zrno je ostré. Výsledný opracovávaný povrch prvku je po použití smirku pro většinu materiálů používaných na optické dílně relativně hrubý. Z toho plyne, že smirek je většinou používán pro neoptické broušení (kovy). Nicméně to neznamenaá, že optická dílna tento materiál nezná.

## KORUND

Je přirozeně vzniklý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Složení okolo 90 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s příměsí  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$  plus nějaká stopová množství dalších složek viz tabulka.



Obr. č. 23: Přírodní korund může mít různé formy (drahokamy safír, rubín)

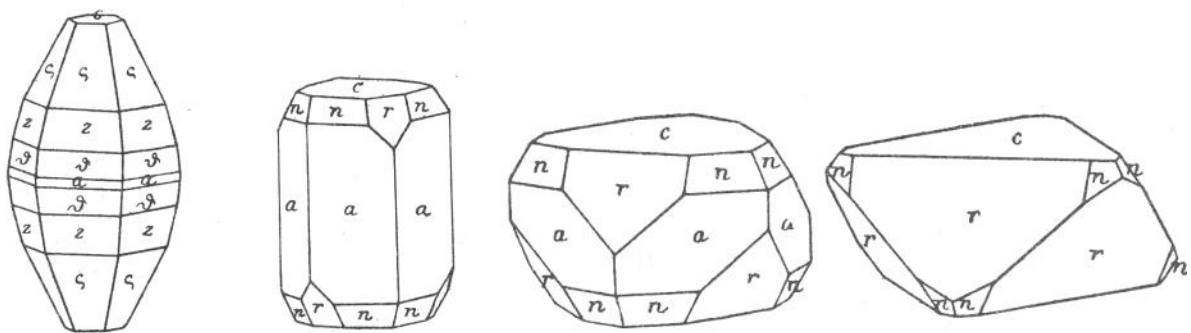
[http://www.silva-gabreta.cz/detail\\_mineraly.php?id\\_mineraly=380](http://www.silva-gabreta.cz/detail_mineraly.php?id_mineraly=380)

<http://www.mineral-metal.cz/produkty/rubin-krystaly-5-44>



Obr. č.24: Brusivo – hnědý přírodní korund

Krystaly korundu jsou buď rhomboedrické nebo hexagonální případně klencových tvarů. To znamená, že krystaly mají tendenci vypadat jako válečky se sklonem k štěpení ve směru kolmém k podélné ose.



Obr. č. 25: Charakteristické tvary krystalů

korundu <http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola7/5.html>

Abrazivní zrna jsou části přírodních krystalů, proto tento způsob štěpení vede k tomu, že zrno má výhodný hranatý tvar. Přírodní korundové abrazivo je typicky hnědé barvy. Zrnitost je dostupná v různých kategoriích od středních hrubostí velikosti sít 280 (42  $\mu\text{m}$ ) až po jemnozrnny materiály



označení 3600 (4,5 µm) tříděné ve vodě (elutrace). Korund je v optice používán déle než 100 let a je stále využíván velmi často. Pro jeho tvrdost a houževnatost je korund stále dobrou alternativou syntetických abraziv pro opracování (jemné broušení křemenného skla a ostatních tvrdých optických materiálů).

## GRANÁT

Abraziva z přírodního granátu jsou těžena v Adirondacks v USA ve státě New York. Chemické složení může být u granátu velice proměnlivé. Pro kvalitní abrazivní granát je typický vysoký obsah homogenního železato hlinitého oxidu křemičitého ve formě růžového až rudého minerálu (almadin), sumární vzorec  $\text{Fe}_3\text{Al}_2 \cdot 3(\text{SiO}_4)$ . Základem je obsah složek  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , důležitý je obsah  $\text{FeO}$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sloučeniny železa způsobují barvu).



Obr.č.26: Krstaly granátu (almadin girasol)

([http://www.colibriart.de/images/product\\_images/popup\\_images/820\\_1.JPG](http://www.colibriart.de/images/product_images/popup_images/820_1.JPG))

Nejnámější naleziště granátů pro technické účely jsou v Indii, Turecku a v Austrálii. Vzhledem k variabilitě složení jsou vlastnosti abraziv často odlišné. Granát je mírně měkčí brusivo. 7 – 8 Mohsovy škály. Zrno je ostré špičaté a silně nepravidelné a drobivé. Z toho důvodu se brusivo rozpadá na jemnější zrnitost relativně rychle i při nízkém přítlaku. Menší tvrdost a rozpadavost abraziva vytváří předpoklad pro dobré výsledky při jemném broušení měkčích optických materiálů. Zkušení optik umí využít vlastností granátu k výrobě precizních jemně broušených ploch. Granát je dostupný ve standardních hrubostech a může být tříděn na velikost pod 1 µm zrna. Abraziva na bázi granátu jsou velmi důležitá pro řezání vodním svazkem.

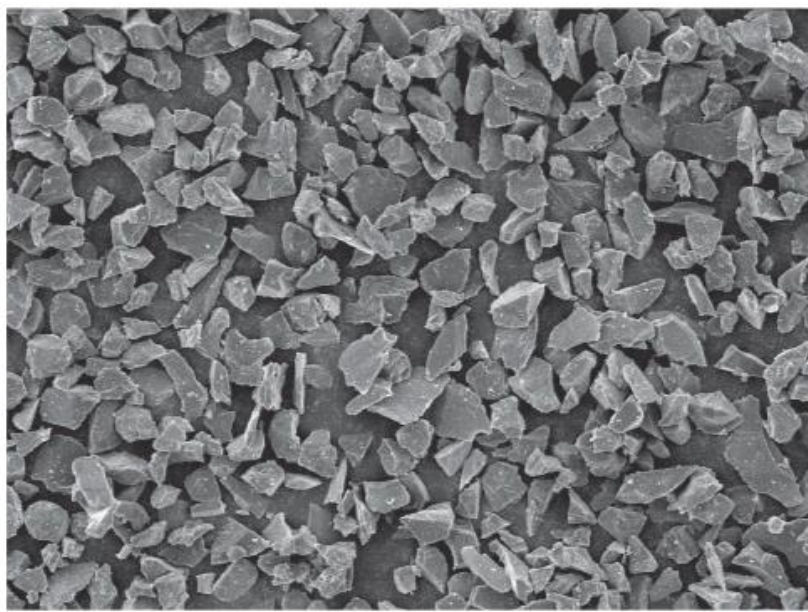


Obr. č. 27: Přírodní brusivo - granát

## UMĚLÁ ABRAZIVA BRUSIVA

### Optický smirek

V současnosti jsou oba typy přírodního smirku nahrazovány materiálem obsahujícím syntetický  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , který je při broušení účinnější než přírodní materiál. Syntetický smirek se obvykle nazývá OPTICKÝ SMIREK příkladem může být materiál firmy Fujimi Corp. [2], který neobsahuje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ale přibližně 33 % oxidu zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$  a asi 20% oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ . Uvedené koncentrace příměsí se mění v závislosti na zrnitosti abraziva. Vizuálně je od standardních přírodních druhů smirku odlišitelný na základě barvy, protože je světle hnědý. Primárně je toto brusivo určeno pro přesné, oboustranné lapování polovodičových (křemíkových) desek. Brusivo je upraveno tak, aby nezanechávalo škrábance – (tvar a tvrdost). Pro tyto vlastnosti je používáno jako lapovací prostředek na optické plochy. Lapování je termín používaný ve strojírenské technologii pro snížení drsnosti povrchu po předcházejícím jemném broušení. Volné abrazivo v olejové nebo vodní emulzi je nepravidelně unášeno pomocí měkkého lapovacího nástroje po povrchu, čímž je dosaženo snížení drsnosti povrchu. Lapování se principem neliší od technologie optického broušení, nicméně ve strojírenské technologii je broušením myšlena jiná operace.



Obr. č. 28 : Optický smirek F 1200 Fujimi Corp. černobílá fotografie nevystihuje reálnou

### ALUMINA

Syntetická abraziva jsou dostupná na trhu od poloviny 20. století, technologie jejich výroby byla vylepšována postupně a rozšiřována tak, že většina abrazivních materiálů je dnes syntetických. Typická je vysoká čistota a homogenita tvarů a velikosti zrn. Syntetické materiály jsou přesně tříděné. Nejčastěji využívaným syntetickým abrazivním materiálem je prášek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , který je v běžné praxi označován, jako ALUMINA u nás byl zaveden obchodní název ELEKTRIT. Podle obsahu příměsí má

barvu od světle hnědé po bílou. Téměř veškeré broušení volným brusivem v současné optické dílně je prováděno právě aluminou. Další důležitá volná abraziva jsou karbid křemíku SiC a karbid boru B<sub>4</sub>C. Obě brusiva jsou velmi tvrdá, přičemž B<sub>4</sub>C se tvrdostí blíží diamantu. SiC se občas používá na hrubé broušení tvrdých optických materiálů, zatímco B<sub>4</sub>C jen jako ekonomická náhrada diamantu.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je také někdy je nazýván safirový prášek, protože safír je chemickým složením také Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Surový materiál je získávaný z bauxitu, což je hlinitá hornina velmi podobná jílu. Bauxit je primárně složen z hydroxidu hlinitého Al(OH)<sub>3</sub>, vizuálně hodnoceno je to bílý prášek, který je v běžných podmínkách nejstabilnější sloučenina hliníku. Sumární chemický vzorec lze stanovit jen přibližně, obecně se jedná o vodnou sloučeninu zásadotvorných oxidů. Asi 60 % tvoří oxid hliníku s oxidem železa a titanu, vápník tvoří asi 25 %, zbytek jsou stopové prvky a voda.

Při výrobě abraziva je bauxit nejprve jemně rozemlet a následně podroben kalcinaci (čistící proces, při kterém je materiál zahřát až téměř k teplotě tavení, kdy se oddělí těkavé nečistoty jako např. organické zbytky a zejména zachycená voda. Následuje mletí kalcinovaného bauxitu na granulovitý prášek (hrubý). Hrubý prášek se míchá s železnými pilinami a jemně mletým koksem (uhlík). Získaná směs se za vysoké teploty taví v elektrické peci (2000 °C). Koks (z uhlí) funguje jako redukční činidlo k redukci kyslíku z oxidu železa, čímž vznikne čisté železo. Ostatní nežádoucí složky (Ti, Si, Ca) ze slitiny s železem se usadí ve formě krusty na dně pece. Surový Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je mlet na hrubý prášek (0,5 – 2,5 mm). V závislosti na průběhu procesu je zlepšována čistota a tvrdost abraziva, komerčně dostupný syntetický Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je ve formě kalcinované aluminy bez úprav anebo tavená alumina, která prošla dalším tepelným zpracováním. Základní Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je tvořen primárně z polykrystalického alfa oxidu hlinitého. Granulární Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prášek je rozemlet, drcen. Vytríděný produkt je pak používán na optické dílně.

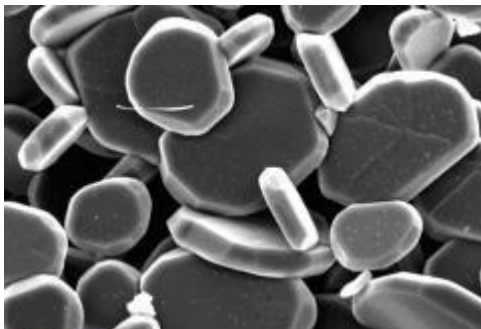
Barva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ukazuje na čistotu abraziva. Čistě bílá barva indikuje 100% čistotu. Jemné odstíny bílé jsou známkou reziduálních nečistot, žluto-hnědá barva brousícího prášku prozrazuje obsah příměsí již v jednotkách procent. V tabulce je uveden obsah příměsí u základních typů aluminy. Existuje několik kvalitativních stupňů syntetického Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V současnosti neexistuje standardizovaná metoda třídění různých brusiv na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, není vždy jasné, jaké třídy je konkrétní abrazivní materiál. Tato skutečnost vede často k záměnám. Když uvažme, že se alumina může vyskytovat s dvěma typy krystalové struktury  $\alpha$  a  $\gamma$ , navíc je rozdíl, zda je alumina tavená, kalcinovaná nebo hydratovaná, pak vidíme, že může existovat velká řada materiálů stejného základního složení s různými detailními vlastnostmi. Technické informace dostupné od různých výrobců nepoužívají stejnou terminologii a výsledkem je zmatek. Ačkoliv rozdíly v různých typech mohou být malé a někdy se neprojeví, neplatí to vždy. Je třeba mít tento problém na mysli a důsledně si vyjasnit informace a jejich interpretaci. Při nákupu materiálu pro optickou dílnu je vždy nezbytné před každou změnou brusiva provést kompletní testy.

Standardní Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je nejlacinější variantou mezi syntetickými abrazivy, je obvykle označován jako optický smírek (viz. předcházející odstavec). Jednotlivé typy smírků odlišíme pouze podle barvy, která se může měnit od hnědé po šedo-žluto-hnědou. Krystalová forma je primárně polykrystalická  $\alpha$  alumina. Rozemletá alumina se třídí na sítích do velikosti od 280 nebo je materiál rozemlet v kulovém mlýnu a tříděn procesem nazvaným ELUTRIACE. Elutriace je třídění podle velikosti zrna pomocí vzestupného proudu kapaliny (plavení), jako medium je nejčastěji používána voda nebo vzduch. Třídění probíhá podle hmotnosti, těžká zrna klesají proti proudu a lehčí jsou odplavena. Zároveň se projevuje efekt odplavování zrn s větší plochou, to znamená, že druhým parametrem třídění je měrná hmotnost.

Zrna polykrystalického materiálu jsou hranatá s mnoha ostrými hranami a vysokou tvrdostí. Třídící a elutriční procesy jsou modifikovány tak, aby eliminovali roztříštěná (ostrá) zrna, protože ta způsobují poškrábání broušených ploch. Různé druhy zrnitých abrazivních materiálů jsou charakteristické konkrétní vzlínavostí, která při správném provlhčení zvyšuje odolnost

aglomerovaných zrn ve vodných suspenzích. Abrazivní prvky jsou vhodné k recyklaci v zařízeních, která zajistí úplné rozptýlení brusiva a oddělí brusiva od odebraného materiálu. Použití separátorů snižuje spotřebu brusiva. Aluminy jsou téměř bez železa, což má za důsledek téměř neutrální chování v magnetických polích, to je důležité při opracování polovodičových materiálů. Standardní aluminy jsou vhodné pro běžné průmyslové použití a v optice pro nenáročné operace. Bílá forma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je velmi čistá varianta běžného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  brusiva. Bílý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je vyráběn z velmi čistého (více než 99 %) taveného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s hexagonální mřížkou v  $\alpha$  modifikaci. Abrazivní prášek je magneticky zbaven železitých příměsí. Navíc je chemicky čištěn, takže je brusivo používané v aplikacích, kde je obava z chemické kontaminace. Ačkoliv jsou vlastnosti bílého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v podstatě shodné s běžným  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zrna mají tendenci k vyšší drobnosti způsobené vyšší vlastní pórovitostí. Jednotlivá zrna jsou hranatá s množstvím ostrých hran. Drcený hrubý materiál je v kulových mlýnech zpracován na stejnou velikost zrna s malým rozptylem zrnitosti. Abrazivní prášek je pak tříděn elutriační metodou do standardních mikronových velikostí až po 0,6  $\mu\text{m}$ . Jemnější abrazivní účinek bílé aluminy je vhodný pro broušení kovů a měkkých nekovových optických materiálů.

Obr.č. 29: Diskovitý tvar zrn aluminy v modifikaci  $\alpha$



Precizní alumina je v některé literatuře označována jako Microgrit [3]. Vzhled k častému využití a množství různých dodavatelů je nejčistší alumina také obchodována pod několika odlišnými názvy. Precizní alumina je vyráběna z kalcinovaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Je to vysoce čistá (více než 99 %) monokrystalická forma bílého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nejvýznačnější odlišující charakteristika precizní aluminy je nepravidelný hexagonální destičkový anebo diskovitý tvar zrn. Poměr

výšky a šířky destiček je 1:5, zrno je pětkrát delší než vyšší. Důsledkem je to, že zrno se při práci srovná rovnoběžně s plochou nástroje a obrobku viz obr. 8. Plochá zrna rozloží tlak na nástroj na větší plochu než zrna hranatá.

Zrno s plochým tvarem odolává rozdrčení mnohem déle než zrna jiných tvarů. Na rozdíl od běžného odstraňování materiálu odvalováním tlakového abraziva se odstraňování materiálu destičkovým abrazivem podobá spíš hoblování. Tento proces podstatně redukuje riziko poškrábání broušené plochy a používá se pro velmi kvalitní broušené povrchy.

Unikátní tvar abrazivních zrn jemné aluminy si vyžádal vývoj speciální elutriační metody třídění zrn a klasifikace brusných prášků.

Doporučená koncentrace abrazivní směsi je 25 % a 75 % objemu vody nebo jiného vhodného smáčedla, které vedle podávání abrazivních zrn na plochu napomáhá jejich homogennímu rozptýlení a optimalizuje chlazení. Nicméně řada uživatelů využívá nižší, asi 10% koncentraci s velmi dobrým výsledkem. Je zřejmé, že použití nižší koncentrace je ekonomicky výhodnější. Podobně jako většina ostatních abraziv je jemná alumina vhodná pro recirkulační systémy hospodaření s abrazivem. Často jsou vlastnosti vodných abrazivních suspenzí modifikovány přidáním několik kapek glycerínu nebo polyglycerolu, octa etc., smyslem je usnadnit chlazení, tření, usazování – oddělování kalů, případně navodit žádoucí nebo zabránit nechtěným chemickým reakcím. Přidání několik procent talku (talek je břidličnatá varianta mastku  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$  bílý šupinatý nerost, stupeň 1 na Mohsově stupnici tvrdosti – gymnastika, horolezci) je poměrně častou metodou vylepšení olejovitých brusných suspenzí.





## KARBID KŘEMÍKU SiC

Karbid křemíku je velmi tvrdý syntetický abrazivní materiál, což je základem pro široké použití v průmyslu. Někdy je označován obchodním názvem karborundum. Tento materiál se v přírodě přirozeně nevyskytuje. Karbid křemíku je vyráběn za vysoké teploty ze směsi velmi čistého křemenného písku a práškového koksu z ropy. Hlavní součást křemenného písku – křemík vytváří s uhlíkem z koksu karbid křemíku SiC. Ačkoliv má SiC vysokou teplotu tavení 2200 °C, projevuje tendenci k rozkládání oxidací za přítomnosti vzduchu již při teplotách nad 1600 °C.

Existují tři druhy SiC, které se liší barvou, hustotou a tvrdostí. Barevné varianty jsou černá, šedá a zelená ( Obr.10 ). Černá varianta je mírně tvrdší než zelená a šedá. Důvodem rozdílu v tvrdosti je mnohem menší porezita a tudíž vyšší hustota černé varianty. Nicméně ostatní fyzikální parametry jsou velmi podobné, není významný rozdíl v účinnosti broušení oběma druhy SiC za normálních podmínek.



Obr.č. 31: Barevné varianty karbidu křemíku

<http://www.ceramicmaterials.saint-gobain.com/landingimg.aspx?id=255318>

Výrobní postup je následující, surovina je rozdrčena a následně rozemleta v kulovém mlýnu. Třídění probíhá v elutričních zařízeních pomocí vody na požadovaný hranatý ostrohranný velikostně vytříděný materiál se zrn stejného tvaru. Ačkoliv krystalová struktura alfa SiC odpovídá modifikaci hexagonální mřížky, abrazivní fragmenty mají lasturovitý (conchoidální) tvar.



Obr. č. 32 : Lasturovitý lom



Komerční abrazivo SiC je tříděno na sítích 6 – 280 ok. V rozsahu velikostí zrn 270 (40 μm) až po 2600 (menší než 1 μm) je brusivo tříděno elutriací. SiC je často používán do brousících kotoučů na přesné broušení kovů a dalších tvrdých a křehkých materiálů. Jeho vysoká tepelná vodivost a nízká tepelná roztažnost poskytují kotoučům rozměrovou stabilitu i pod vysokým zatížením. SiC brusné kotouče jsou zřídka používány v optické výrobě, protože tam se obvykle používají nástroje s vázaným diamantem.



SiC brousící prášek je někdy používán v případech, kdy je třeba brousit tvrdý, křehký a teplotně senzitivní materiál. Je vhodné použít SiC jako součást řezacích suspenzí (vodní svazek) například pro řezání křemenných krystalů. V některých případech je také SiC používán v prvním kroku technologie broušení křemíkových prvků.

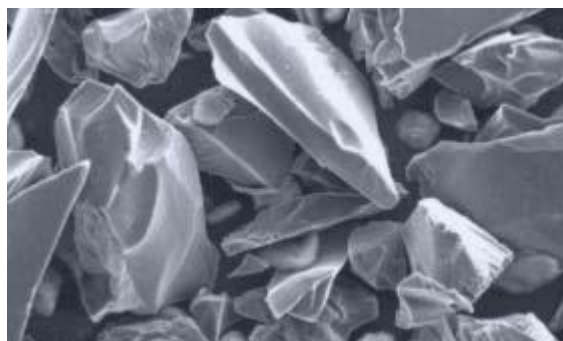
Výjimečná tvrdost SiC zrychluje řezání, odolává otupení a rozpadu brousících zrn. SiC brusná zrna se sice při velmi vysokém zatížení na brousící nástroj rozpadají, ale díky tomu, že se neustále tvoří nové hrany, a je udržována vysoká účinnost abraziva při broušení. V optické praxi se SiC používá jen v počátečních brousících operacích (hrubování), protože je velmi houževnatý a zrna se při běžném zatížení málo dělí na menší kousky.

#### KARBID BORU B<sub>4</sub>C

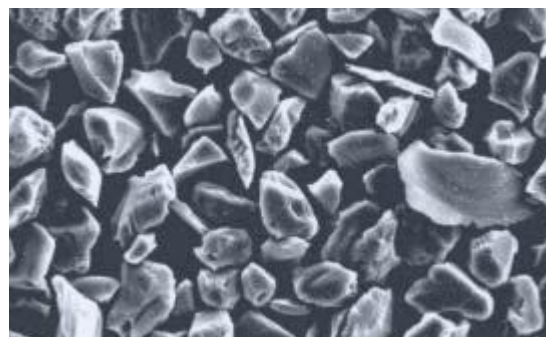
Karbid boru je dalším výjimečně tvrdým syntetickým abrazivem. Je dostatečně tvrdý na to, aby mohl fungovat jako ekonomicky přijatelná náhrada diamantového abraziva. Nicméně technologie výroby je několikrát finančně náročnější než v případě SiC.

Karbid bóru je vyráběn v elektrické peci současným tavením skla z kyseliny borité a petrolejového koksu. Výsledkem je velmi tvrdý černý materiál obsahující 97 – 99 % B<sub>4</sub>C a zbytek je uhlík. Další operace ve výrobním procesu jsou stejné jako u SiC. Hustota  $\rho = 2,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Tvrdost 9,5 Mohsovy škály, to je asi 2800 – 3000 kg · mm<sup>-2</sup> podle Knopa. To znamená, že po diamantu je to nejtvrďší materiál. Třídí se na sítích od 80 ok do 280 ok.

Nejčastěji je B<sub>4</sub>C používán pro ultrazvukové vrtání materiálu o tvrdosti 8 Mohsovy stupnice a vyšší. Jinak je vhodné použít B<sub>4</sub>C tam, kde nestačí SiC a diamant je příliš drahý.



TETRABOR® 300-45 μ 10mm – 50 μm



TETRABOR® FEPA 400 10mm – 20 μm

Obr. č. 34: TETRABOR je obchodní označení karbidu boru firmy Ceradyne, Inc.

## DIAMANTOVÉ PRÁŠKY A SMĚSI

Diamantová abraziva hrají stále významnější roli ve výrobě optiky a polovodičů. Diamant je buď ve formě prášku, v suspenzi, pastách nebo vázaný v kovových nebo pryskyřičných nosičích v nejrůznějších typech nástrojů. Doposud byl diamantový prášek součástí pevných nástrojů.

Používání suspenzí s diamantovým abrazivem se dosud omezovalo na lapování a leštění tvrdých a těžko opracovatelných materiálů (kovy, tvrdé krystaly – YAG, rubín, safír nebo keramiky). S narůstajícím počtem optických materiálů lze očekávat, že diamantové suspenze budou hrát největší roli, a to i vzhledem k novým technologiím v optice (CNC stroje). Většina optických materiálů je relativně měkčích a jsou proto s výhodou dobře opracovatelné standardními abrazivy a lešticími směsmi. Nejen proto, že jsou standardní materiály lacinější, ale generované plochy jsou po použití měkčích materiálů čistší. Přes uvedená omezení má diamantové abrazivo v optice významné místo a technolog potřebuje pro praxi detailní znalost diamantových abraziv a to i vzhledem k tomu, že diamant je základem pro pevné obráběcí nástroje v optice.



Obr. č. 35: diamant surový a opracovaný

## PŘÍRODNÍ DIAMANT

V přírodě se diamant utvářel za velmi vysokých teplot a tlaků v zemském plášti. Diamanty nacházíme na nejrůznějších lokalitách, nejvýznamnější naleziště je v JAR, kde těží DeBeers Ltd.

Diamant je specifická krystalická forma čistého uhlíku. Nejkrásnější krystaly jsou vybroušeny a uplatní se ve šperkařství nebo jako investiční kameny. Naprostá většina vytěžených diamantů je používána v různých průmyslových aplikacích.

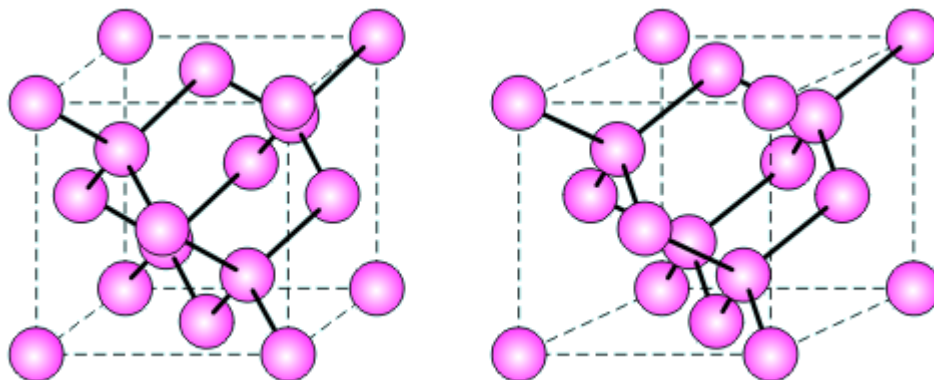
DIAMANT BORT (BOART) - typ speciálně upravených čištěných a tříděných průmyslových diamantů používaných v optice, v polovodičovém a metalurgickém průmyslu. BORT je společné označení diamantových zrn o velikosti v řádu mikronů s určitou strukturou krystalů a vysokou čistotou. BORT je výchozí surovina pro volné abrazivní materiály a pro pevné nástroje.

„CRUSHING BORT“ – tmavá nepravidelně formovaná zrna (Kongo 75 % těžby).



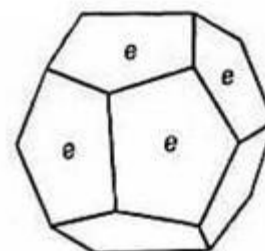
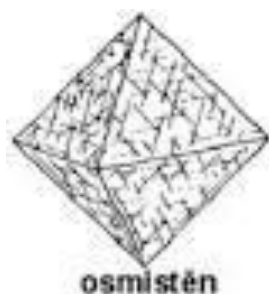
Obr. č. 36: Komerční balení průmyslových diamantů

Kvalitní přírodní diamantová zrna jsou v řadě vlastností unikátní materiál. Na Mohsově stupnici 10, což odpovídá tvrdosti  $8000 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$  podle Knopa. Diamant krystalizuje v kubické soustavě, což vede na osmistěn (OKTOEDR) a nebo dvanáctistěn (DODEKAEDR)



Obr.č. 37: Prostorové znázornění diamantové krystalové mříže, nejtěsnějšího možného uspořádání atomů se čtyřmi vazbami. Spojnice znázorněné silnou čarou propojují sousední atomy nacházející se v nejkratší vzdálenosti od sebe, čárkovaně je vyznačena hranice elementární buňky.

[http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004\\_25\\_uhl.html](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_25_uhl.html)



Obr. č. 38: Základní tvary diamantových krystalů osmistěn a dvanáctistěn

[http://mineraly.sci.muni.cz/prvky/diamant\\_101.html](http://mineraly.sci.muni.cz/prvky/diamant_101.html)

Je 140x tvrdší než korund, nejtvrdší jsou plošky na osmistěnném krystalu, proto lze diamant brousit diamantem.

Abrazivní vlastnosti a odolnost zrn je očekávána. Čistý diamant je průhledný, tepelnou vodivost má výrazně lepší než měď – chladič, snáší obrábění pod velmi vysokým tlakem. Pokud diamant přehřejeme nad  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  má tendenci měnit strukturu na grafit.

Diamant Bort není průhledný, může být bílý až šedý (nepravidelnost na povrchu). Pokud není perfektně vyříděný může škrábat, protože jediné defektní zrno může dlouho odolávat tlaku při obrábění.

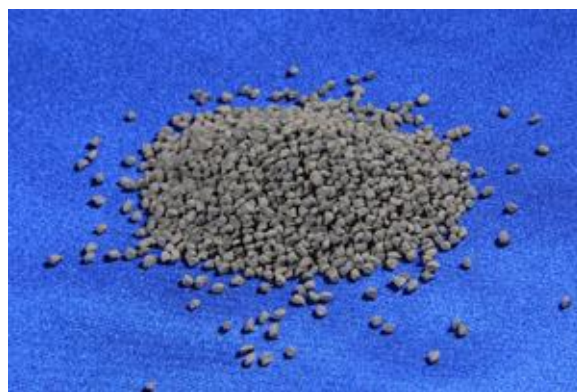
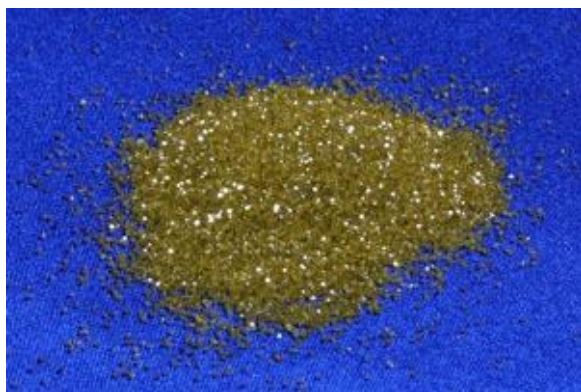
### SYNTETICKÉ DIAMANTY

Fyzikálně a chemicky jsou umělé diamanty totožné s přírodními. V roce 1950 (1954) byly vyrobeny ve firmách GE a (DuPont - Asea). Podle struktury jsou rozpoznatelné, uměle vyrobené kvalitní kameny jsou dražší než přírodní, ale jejich investiční hodnota odpovídá průmyslovým aplikacím diamantů. Většina průmyslových diamantů má syntetický původ, spotřeba je asi 200 tun za rok. Pro výrobu nástrojů jsou často využívány směsi obou typů diamantů. Z pohledu zákazníka není jasné, jaké to přináší výhody.



Většina diamantových nástrojů využívá různé směsi syntetických diamantů vázaných v syntetických pryskyřicích. Nástroje s diamantem vázaných v kovové matrici jsou obvykle vyráběny vysokoteplotním sintrováním. Přírodní diamanty snášejí při sintrování teploty bez problémů, sintrování umělých diamantů probíhá za teplot do 600 °C. Z tohoto důvodu nástroje s kovovou vazbou diamantových zrn využívají přírodní diamanty, což platí zejména pro nástroje na opracování tvrdých ocelí, slitin a v optice.

Metody pro výrobu syntetických diamantů byly vylepšovány po řadu let, můžeme říct, že se jedná o syntézu za vysokých teplot a tlaků. V současnosti je produktem vysoce kvalitní technický diamant. Nejen, že lze odlišit technické diamanty od přírodních, ale rozdílné jsou i syntetické diamanty od GE a DuPont. Syntetické diamanty od GE jsou typické pevnými zrny hranatého tvaru, napohled velmi podobnými kvalitním tříděným přírodním abrazivním diamantům. Rozdíl je v barvě, syntetické diamanty od GE jsou tmavě zelené. Složitým extrémně drahým procesem lze syntetické diamanty odbarvit, ale odborník stejně pozná rozdíl (viz podvody s diamanty na konci minulého století u nás). DuPont vyrábí diamanty černé, s nepravidelným tvarem a náhodnou orientací polykrystalických zrn. Zrna s mnoha ploškami mají mnoho ostrých hran. Drobnost vlastní tomuto druhu diamantů zajišťuje jeho samoostříací schopnost, která je velmi žádaná při opracování tvrdých materiálů jako je safír nebo některé druhy keramiky.



Obr.č. 39: Polykrystalická a monokrystalická forma syntetických diamantů

<http://www.terekalmaz.ru/katalog/razdel.php?id=20>

Diamantové prášky (bort) jsou dostupné v několika typech, tvarech a velikostech. Primárně jsou děleny na přírodní, syntetické, monokrystalické a polykrystalické. Další dělení je na surové a opracované, pevné nebo drobné anebo hranaté či tříštivé. Celkem existuje víc než 60 přesně určených velikostí a velikostní třídy byly uzpůsobeny použití ve formě volného brusiva nebo brusiva vázaného pro pevné nástroje. Pevná a hranatá zrna jsou obvykle využívána pro opracování s vysokým přtlakem. Tvrdé křehké materiály jako tavený křemen, safír a vypalované keramiky jsou s lepší efektivitou opracovány spíše křehkým zrnem se samoostříací schopností, pak je výhodnější použít syntetický diamant. Syntetické diamanty jsou k dispozici v různých velikostech a tvarech pro řezací, ostříací a jiné zejména epoxidem vázané nástroje. Existují tři základní stupně kvality diamantových prášků:

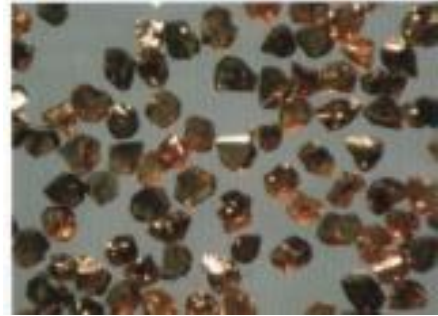
- přírodní nepoužitý – nový – čistý
- syntetický nepoužitý – nový – čistý
- recyklovaný – regenerovaný

Našemu překladu nepoužitý odpovídá termín virgin. Recyklovaný (regenerovaný) je nižší třída kvality abraziva a pro broušení a leštění optických prvků se nepoužívá. Jelikož jsou abrazivní prášky obvykle směsí přírodního a syntetického materiálu, je barevná škála široká a mění se od průsvitné přes bílou k zelené barvě. Nejúčinnější volná brusiva mají jednotnou velikost, hranatá zrna s ostrou hranou.

Tabulky pro třídění diamantových abrazivních materiálů jsou přílohou k textu.

### CBN – kubický nitrid boru KBN

BN – KBN – kubický nitrid boru je vyráběn podobně jako syntetický diamant, surovinou je hexagonální nitrid boru. CBN nemá sice tvrdost diamantu, ale v hodnotě přes 9 Mohsovy stupnice je velmi blízko. Oproti diamantu je velkou výhodou odolnost do vysokých teplot ( 1 200 °C ). CBN se používá jako velmi účinné volné abrazivo anebo v nástrojích s pevnou vazbou k opracování ocelí. CBN je materiál používaný na optické dílně jen ve zvláštních případech.



Obr.č. 40: Zvětšené krystalky KBN

<http://www.made-in-china.com/showroom/fd2333/product-detailpfuEHmrodJQt/China-CBN-Cubic-Boron-Nitride-.html>



Obr.č. 41: KBN je surovinou pro nástroje na obrábění kovů

### LEŠTICÍ ABRAZIVNÍ MATERIÁLY

Leštící směsné abrazivní materiály jsou používány s leštícími podložkami (vosky, smoly, syntetické podložky) na vyleštění jemně broušených povrchů transmisivních nebo reflexních prvků. Vzhledem k tomu, že je třeba dosáhnout nejen velmi nízké drsnosti povrchu, ale i přesného tvaru plochy je nezbytné, aby zrna leštící suspenze byla vysoce kvalitní (rozměr a tvar).

Leštiva jsou vyráběna na bázi různých rafinovaných oxidů vzácných zemin a dalších prvků. Oxid železitý  $Fe_2O_3$  s barvou od růžové po tmavě červenou tradičně označován jako „růž“ je příkladem mezi tradičními leštivy. Leštící schopnosti tohoto materiálu objevili staří Egypťané a používali jej k leštění kovů a drahých kamenů. Leštící růž se používá na všech pracovištích a v řadě aplikací, i když intenzivně do poloviny XX. století. Druhá světová válka zamezila obchodu s oxidem železitým, pro Německo to byla strategická surovina a ve spojených státech byla intenzivně hledána náhrada. V důsledku těchto aktivit byl testován zirkonium oxid, který je využíván jako lacinější náhrada růže i když není tak účinný. Jako efektivní náhrada růže se uplatňuje cerium oxid a další oxidy vzácných zemin.

Leštící směsi jsou připraveny buď jako čisté oxidy nebo ve formě směsi různých materiálů v různé čistotě, např. Ceru.

Nejnámější leštící směsí bylo rezavě zbarvené leštivo z barnesitu, které bylo až do roku 1970 standardem pro leštění v optice. Pomocí abraziva na bázi barnesitu lze dosáhnout nejvyšší kvality

leštěných ploch, nicméně z optických dílen tento materiál téměř vymizel. Při kontrolních měřeních radioaktivity abraziv ze vzácných hornin neprošly leštící směsí s barnesitem testování. Samotný čistý barnesit NENÍ radioaktivní, ale problém je v příměsích, které způsobují, že leštící směs vykazuje radioaktivitu. Náhraza tohoto leštiva nebyla úspěšně vyřešena,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (zelený) je vhodnější pro leštění kovů než pro optické účely (občas na krystaly).

V současnosti jsou nejčastějšími leštivy cerium oxid ( $\text{CeO}_2$  nebo  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) a předpřipravené směsi na bázi roztoku oxidu zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$ , Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nebo vysrážený koloidní oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ). V některých speciálních případech je vhodné k leštění použít oxid cínu ( $\text{SnO}$ ) a stále je využíván i oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

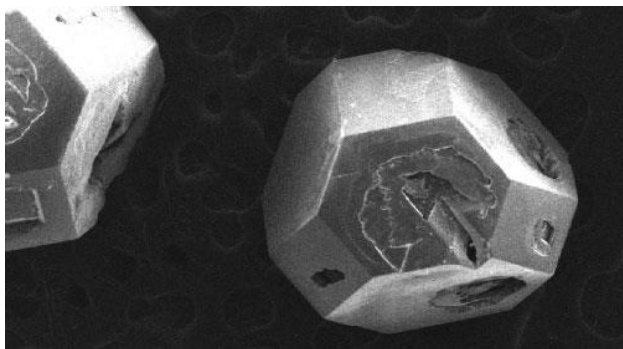
#### LEŠTICÍ ALUMINA

Leštící alumina je velmi jemný abrazivní prášek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se zrnitostí do 2  $\mu\text{m}$ . Složením se neliší od aluminy na broušení jen třídění je jemnější a pečlivější, také čistota materiálu je vyšší. Leštící suspenze je na vodní bázi případně může být ve speciálních případech modifikovaná různými přísadami. Leštící alumina je dodávána ve dvou základních modifikacích alfa a gama podle typu krystalové mřížky polymorfního materiálu. Tvrdost abraziva se odvíjí od stupně kalcinace  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . V pečlivě teplotně řízeném procesu se alumina zbavuje vázané vody. Při středním stupni kalcinace je alumina nastavena na relativně nižší tvrdost. Nejvyšší tvrdost vykazuje alumina při vysokém stupni kalcinace. Alfa modifikace obsahuje zrna s hexagonální mřížkou, rozdrčené krystalky mají diskovité tvary.

	<b>modifikace alfa</b>	<b>modifikace gama</b>
čistota ( % $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	>99,6	>99,9
tvrdost ( Mohs )	9	8
hustota ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,9	3,6
typ mřížky	hexagonální	kubická
<b>složení v %</b>		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,6	99,9
$\text{SiO}_2$	0,1	stopové množství
NaO	0,2	stopové množství
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,1	0
$\text{TiO}_2$	stopové množství	0
<b>rozměr (<math>\mu\text{m}</math> )</b>		
	1	0,05
	0,5	
	0,3	
	0,1	

Alumina je široce využívané leštivo vhodné k opracování materiálů do tvrdosti 8 Mohsovy škály.





Obr.č.42: Alumina k leštění optických prvků

Při opracování optických prvků určených pro UV oblast je výhodnější použít koloidní oxid křemičitý nebo  $ZrO_2$ . Tato abraziva nejsou sice tak efektivní jako alumina, ale dosahovaná kvalita leštěného povrchu je lepší.

### CERIUM OXID

Cerium je jedním z prvků ze skupiny „vzácných zemin“, což je sice tradiční, nicméně zavádějící označení. Výskyt těchto prvků je poměrně častý, řadíme k nim víc než 15% přirozeně se vyskytujících prvků. Cerium oxidy ( $CeO_2$  nebo  $Ce_2O_3$ ) jsou nejčastěji se vyskytující sloučeninou prvků ze vzácných zemin. V přírodě se cerium oxid a ostatní běžné oxidy prvků vzácných zemin jako například oxid lanthanu ( $La_2O_3$ ) nacházejí nejčastěji v monazitu a bastnasitu. Původně se cerium oxid vyráběl právě z monazitu. Komerčně dostupný cerium oxid byl dlouho vedlejším produktem při získávání thoria, což mělo za následek, že dostupnost leštiva byla dána momentální poptávkou po thoriu. V současnosti, kdy jsou známá rozsáhlá ložiska bastnasitu na řadě míst ve světě je na trhu dostatek leštiv obsahujících cerium oxid. Samotný výrobní proces je velmi komplikovaný, pro naše potřeby stačí vědět, že rozemletá surovina prochází za vysoké teploty a tlaku „krakováním“, při kterém jsou odstraněny nežádoucí příměsi. Odstranění železitých a křemičitých nečistot je podmínkou pro zvýšení kvality abrazivního prášku. Dalším důležitým výrobním postupem je kalcinace, kdy je materiál zbaven vázané vody. Na závěr je leštivo pečlivě roztříděno podle velikosti a kvality zrn.



Obr.č.43: Bílá a růžová varianta leštiva na bázi  $Ce_2O_3$

[http://web.tradekorea.com/upload\\_file2/sell/12/S00027512/Cerium\\_Oxide\\_Polishing\\_Powder.jpg](http://web.tradekorea.com/upload_file2/sell/12/S00027512/Cerium_Oxide_Polishing_Powder.jpg)  
<https://hisglassworks.com/cart/images/products/151.jpg>

Většina leštících abraziv na bázi prvků vzácných zemin obsahuje minimálně 50 % cerium oxidů, zbytek obvykle tvoří  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{BaO}$  nebo  $\text{SrO}$ . Tyto příměsi dávají jednotlivým leštivům charakteristické fyzikální vlastnosti a různé barvy v podstatě přes celé spektrum. Ve velmi omezeném počtu existují leštiva se 100 % obsahem oxidů ceru, tyto materiály jsou čistě bílé. U leštiv na bázi oxidů ceru je častý problém s přesnou specifikací fyzikálních vlastností podle obchodních názvů používaných jednotlivými dodavateli. Koncem XX. století bylo na trhu více než 50 různě označených typů leštiv s oxidy ceru, což způsobovalo značné obtíže a bylo zdrojem řady nedopatření.

Existují tři základní skupiny komerčních leštiv s oxidy ceru.

1. *Superior kvalita* – v této skupině jsou materiály určené pro leštění přesných optických prvků s nejvyšším požadavkem na drsnost povrchu. Leštivo je nanášeno buď ručně pomocí štetce anebo obíhá v recirkulačním zařízení s odstředivým čištěním. Velikost zrn je v rozmezí 0,5 až 1  $\mu\text{m}$ , barva materiálu je bílá nebo růžová.
2. *Premium kvalita* – sem patří materiály používané pro vysokorychlostní leštění v kvalitě odpovídající průměrné optice. Velikost zrn leštiv se pohybuje v rozmezí 1 až 3  $\mu\text{m}$ , barva materiálu je od rezavě červené po růžovou, obsah oxidu ceru se mění od středních hodnot až po vyšší. Cena je přibližně 2,5 nižší než u superior kvality a zároveň asi pětkrát vyšší než u základního stupně kvality.
3. *Komerční (ekonomy) kvalita* – použití této třídy leštiv odpovídá low-end kvalitě masově produkovaných optických prvků. Zrno je ve velikostech od 1 do 10  $\mu\text{m}$ , barva materiálu je od světle po tmavě hnědou.

#### OXID ZIRKONU

Historicky byl  $\text{ZrO}_2$  používán na výrobu brýlových skel. Mimo tuto oblast je oxid zirkoničitý používán jako přídavný materiál do směsných leštiv s aluminou a cerium oxidy pro velmi kvalitní leštění.

1. Nejlacinější leštiva na bázi  $\text{ZrO}_2$  mají zrnitost mezi 5 až 8  $\mu\text{m}$  a jsou využívána v systémech s recirkulací abrazivní suspenze pro leštění na smole nebo polyuretanech.
2. Středně kvalitní leštivo obsahuje okolo 90 % zrn z taveného  $\text{ZrO}_2$  o velikosti mezi 1 a 5  $\mu\text{m}$ . S tímto typem leštiva se pracuje na tvrdých leštících podložkách.
3. Nejvyšší kvalita leštiv z oxidu zirkoničitého má střední zrnitost 0,3  $\mu\text{m}$ , jedná se o téměř čistý materiál s obsahem příměsí pod 0,5 %. Jedná se o chemicky vyráběné krystaly drcené metodou suchého mletí. Zrna netvoří aglomeráty a mají stejné tvary.. Leštiva v této kvalitě jsou vhodná pro leštění prvků z germania, křemene, kovů, keramických materiálů a plastů.



Obr.č.44: Bílý leštící prášek  $\text{ZrO}$

China Changsha Zhonglong Chemical Co., Ltd.

## OXID ŽELEZITÝ

Lešticí růž  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je tradiční lešticí prostředek, který je v současné době vyráběn synteticky přesně řízenou oxidací  $\text{FeSO}_4$ . Existuje několik typů, které se odlišují vlastnostmi a barevným odstínem. Růžová varianta obsahuje minimálně 99,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Černá růž je tradiční název pro magnetickou velmi tmavě červenou formu oxidu železitého. Lešticí prášek je velmi jemný se zrnitostí do 1  $\mu\text{m}$ , při práci je třeba dbát na čistotu, protože skvrny od leštiva jsou neodstranitelné. Optik, který s růží pracoval je v běžné populaci dlouho snadno odlišitelný.



Obr. č.45: Lešticí růž  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

<http://www.indiamart.com/welcomechemicals/minerals-and-chemicals.html>

Oxid železitý je výchozí surovinou pro širokou řadu komerčních abraziv vyvinutých speciálně pro konkrétní materiály. Tato abraziva jsou buď ve formě prášků nebo vodných suspenzí nebo past. Pro tyto účely je oxid železnatý míchán s velkým množstvím jiných abrazivních materiálů. Často je složení výrobním tajemstvím. V některých případech se jedná spíše o obchodní strategii a reklamní trik než o praktický přínos. Nicméně aplikovatelnost leštiv na bázi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je velmi široká od plastů po nejnáročnější optické prvky pro laserové rezonátory.

## OXID CHROMITÝ

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  jasně zelené abrazivo, které je velmi efektivní při leštění kovových materiálů. Ve formě olejovitých suspenzí je  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  používán pro leštění jemně frézovaných povrchů vysoce uhlíkatých a nerez ocelí. Ve formě vodných suspenzí je oxid chromitý vhodný pro leštění velmi tvrdých monokrystalů (rubín, safír). Lešticí nástroje jsou často textilní.



Obr.č.46: Zelený oxid chromitý  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

## KOLOIDNÍ OXID KŘEMIČITÝ

Koloidní forma je poněkud netradiční varianta leštiva. Leštící disperze je připravena z vysráženého, jemného a tříděného amorfního oxidu křemičitého a deionizované demineralizované vody. Připravená disperze je velmi stabilní, předpokladem úspěšného leštění je přesné sledování a řízení její kyselosti. Výsledkem chemicko-mechanického leštícího procesu jsou téměř bezchybné povrchy bez škrábanců. Během leštění je rozpuštěna několika atomová vrstvička, která je přeměněna na silikát, který je zachycen koloidními částicemi oxidu křemičitého a odplaven leštící suspenzí. Vzhledem k tomu, že leštění je obvykle prováděno na podložce ze speciálně vyvinutého materiálu *porometrics* a zrna oxidu křemičitého jsou velmi jemná, je abrazivní proces téměř zanedbatelný. Výsledná drsnost povrchu je velmi nízká. Leštění pomocí koloidního  $\text{Si}_2\text{O}$  bylo vyvinuto pro opracování křemíkových desek v polovodičovém průmyslu, ale často je s úspěchem aplikováno germanium, galium arsenik a řadu jiných v optice používaných materiálů.



## FEPA

Zcela nezastupitelnou roli v oblasti normalizace v technologiích broušení a leštění včetně klasifikace abrazivních materiálů má FEPA ( is an association of **European manufacturers of abrasive products** and their **Trade Associations** and members include the largest abrasive companies in the world ).

FEPA je neobchodní sdružení významných evropských producentů volných abrazivních materiálů a všech typů nástrojů s vázaným abrazivem. Významná je snaha FEPA o ovlivnění mimoevropských (USA, Indie, Čína, Austrálie etc) producentů se stejným zaměřením. FEPA využívá schopnosti propojovat zkušenosti svých členů a poskytovat odborné informace ve prospěch oboru jako celku. Významným přínosem organizace je zpřístupnění nejnovějších norem vztahujících se tématicky k abrazivním materiálům na svých oficiálních stránkách (za úplaty).

FEPA má několik odborných komisí s různým tématickým zaměřením, jejichž členové se scházejí dvakrát ročně a formulují fundovaná stanoviska k novinkám v příslušných oblastech. Vedle norem jsou pravidelně zveřejňovány technické a bezpečnostní listy, návody a dopady na životní prostředí pro jednotlivé komerční produkty.



**Aluminium Oxide & Silicon Carbide Grains**  
**FEPA-Standard 42-1:2006: Grains of fused aluminium oxide, silicon carbide and other abrasive materials for bonded abrasives and for general industrial applications Macrogrits F 4 to F 220**  
**FEPA-Standard 42-2:2006: Grains of fused**



**aluminium oxide, silicon carbide and other abrasive materials for bonded abrasives  
and for general industrial applications Microgrits F 230 to F 2000**

---



The mean diameters of macrogrits shown in the table are estimated and for information only, the FEPA-Standard defines them as a range and not a single value.

MACROGRITS			MICROGRITS	
Grit designation	Mean Diameter in $\mu\text{m}$		Grit designation	Mean grain size $d_{50}$ -value in $\mu\text{m}$
F 4	4890		F 230	$53.0 \pm 3$
F 5	4125		F 240	$44.5 \pm 2$
F 6	3460		F 280	$36.5 \pm 1.5$
F 7	2900		F 320	$29.2 \pm 1.5$
F 8	2460		F 360	$22.8 \pm 1.5$
F 10	2085		F 400	$17.3 \pm 1$
F 12	1765		F 500	$12.8 \pm 1$
F 14	1470		F 600	$9.3 \pm 1$
F 16	1230		F 800	$6.5 \pm 1$
F 20	1040		F 1000	$4.5 \pm 0.8$
F 22	885		F 1200	$3.0 \pm 0.5$
F 24	745		F 1500	$2.0 \pm 0.4$
F 30	625		F 2000	$1.2 \pm 0.3$
F 36	525			
F 40	438			
F 46	370			
F 54	310			
F 60	260			
F 70	218			
F 80	185			
F 90	154			
F 100	129			
F 120	109			
F 150	82			
F 180	69			
F 220	58			

The particle size distribution of macrogrits is determined by sieving, while the microgrits have been measured by sedimentation (photosedimentometer).

More information can be found in the FEPA-Standards 42-1:2006 ; 42-2:2006 and in ISO 8486.

Micro-F-mastergrits can be obtained from:

**Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt**



## Koncentrace diamantu

Významný vliv na účinek a kvalitu abrazivních procesů má samozřejmě použitá koncentrace zrn v suspenzi. Koncentrace se udává obvykle v karátech na gram suspenze. Přes informace poskytované prodejcem je vždy nezbytné ověřit před jakoukoli změnou v technologii praktické důsledky. Cenové poměry jsou takové, že přírodní nerecyklovaný diamant je 1,1 až 1,4 krát dražší než diamant syntetický. Abraziva se prodávají ve třech koncentracích – nízké, střední a vysoké.

## Specifikace a třídění

Typová specifikace (grading) je určení typu a kvality diamant borů a velikostní třídění popisuje způsob separace do tříd podle velikosti.



Obr. č. 47: Nejstarší metodou třídění sypkých materiálů je sítování, velikost ok je dána počtem na plochu

nebo rozměrem otvoru nebo je to jinak. Je třeba pamatovat, že ne všude je běžný metrický systém.

<http://www.edb.cz/grmat/nabidky/19877x3.jpg>

Typ abraziva je často vyjádřen kódem a písmenem za názvem. Syntetické diamanty jsou často elektrolyticky převrstvené niklem nebo mědí pro přesnější propojení s kovem, který brusivo váže v



pevných nástrojích. Pokovené brusivo nelze použít pro volné opracování.

Obecné značení abrazivních materiálů

Rozlišování abrazivních materiálů není stejné, jako třídění a značení diamantových prášků. Téma třídění abraziv je nejsložitější při diskutování vlastností tohoto typu materiálů, protože přesné postupy a použití zařízení patří do „know how“ jednotlivých výrobců. Pokud jsme v pozici toho, kdo abraziva nakupuje, těžko chápeme, proč neexistuje nějaký obecný světový standard pro třídění, postrádáme mezinárodní normu. Takové normy existovaly dlouho maximálně na národní úrovni ( pouze v Evropě ). V posledních letech se začíná prosazovat organizace FEPA (viz odstavec v závěru ) V Německu platí pro volná abraziva norma DIN 58751. Německá norma třídí zrna podle velikosti a zároveň pro každý velikostní stupeň uvádí přípustný rozsah velikostí formou ještě přípustnou nejmenší a největší velikosti částice, ale v procentech nominální hodnoty velikostí. Nicméně producenti abraziv jsou v nejrůznějších částech světa a jejich metody třídění jsou tajné a vliv tvaru částic případně jiných fyzikálních vlastností může mít na výsledek třídění takový význam, že vzájemné porovnávání velikostních tabulek nedává rozumné výsledky. Odběratel má jedinou dobrou volbu, každou změnu se vztahem na dodávky abrazivních materiálů otestovat.

Samozřejmě že při porovnání výsledků velikostního třídění pomocí sít a elutriací narazíme na významný rozdíl. Elutriace připouští zlepšení rozlišení třídícího zařízení přidáním dalšího kroku, což je u sít problematické. V důsledku je proto rozptyl tříděného zrna v případě prosívání podstatně větší a to přibližně o řád.

Obecně můžeme říct, že ve třech základních krocích broušení volným abrazivem použijeme zrnitost:

- 45 až 75  $\mu\text{m}$  pro hrubování
- 17 až 37  $\mu\text{m}$  pro střední broušení
- 3 až 13  $\mu\text{m}$  pro jemné broušení

Podle normy DIN 58751 jsou zavedené značky, které vedle čísla normy obsahují označení typu abraziva, střední hodnotu velikosti zrn v  $\mu\text{m}$ , označení materiálu zrn. Bohužel toto označení se neshoduje se značením v jiných státech EU (VB, Francie) a už vůbec ne se značením v USA nebo v Číně. V literatuře můžeme najít více, či méně zdařilé převodní tabulky.

Účinnost abrazivního procesu a dosahovaná velikost opracování optických prvků není závislá pouze na druhu abrazivního materiálu a na jeho zrnitosti. Protože je velmi těžké z dostupných informací o abrazivech odhadnout výsledky technologického kroku pro konkrétní optický materiál, jsou v Německu, Japonsku a podobně i u nás, prováděny funkční testy pro konkrétní případy. Oproti tomu v optických firmách v USA se takové testy programově neprováděly. Naštěstí norma DIN 58751 popisuje i metody testování abraziv při opracování povrchů.

Poznámka – ELUTRIACE – ( rozplavování)

Dvě základní metody

- a) statická
- b) v proudící vodě

add a): Statická elutriace (plavení) využívá jednoduché sedimentace zrn brusiva rozmíchaných ve vodné suspenzi. Suspenze sedimentu je po určitý čas v nádobě, následně je zbytek (obsahující jemná zrna) přelit do jiné (níže položené) nádoby a po uplynutí jiného (dalšího) časového intervalu se operace opakuje. Výsledkem je vytříděné brusivo v několika nádobách. Složení netříděného materiálu je určováno tak, že jsou váženy jednotlivé podíly ve vysušeném stavu. Jemnější třídění materiálu je dosahováno zvětšováním počtu nádob a hrubost sedimentu v konkrétní nádobě ovlivňuje sedimentační čas. Je zřejmé, že jednotlivé nádoby obsahují vedle hrubých zrn, která mají být tříděna i

nějaké množství zrn jemnějších. Tento efekt lze eliminovat opakováním třídícího procesu tak, že do horní nádoby přilijeme čistou vodu, která po zamíchání a vytvoření suspenze sedimentuje stejně, jak při prvním třídícím cyklu. Tímto způsobem lze vytrít abrazivo v malém množství anebo přetřít dodávku, která nevyhovuje požadavkům přímo na dílně.

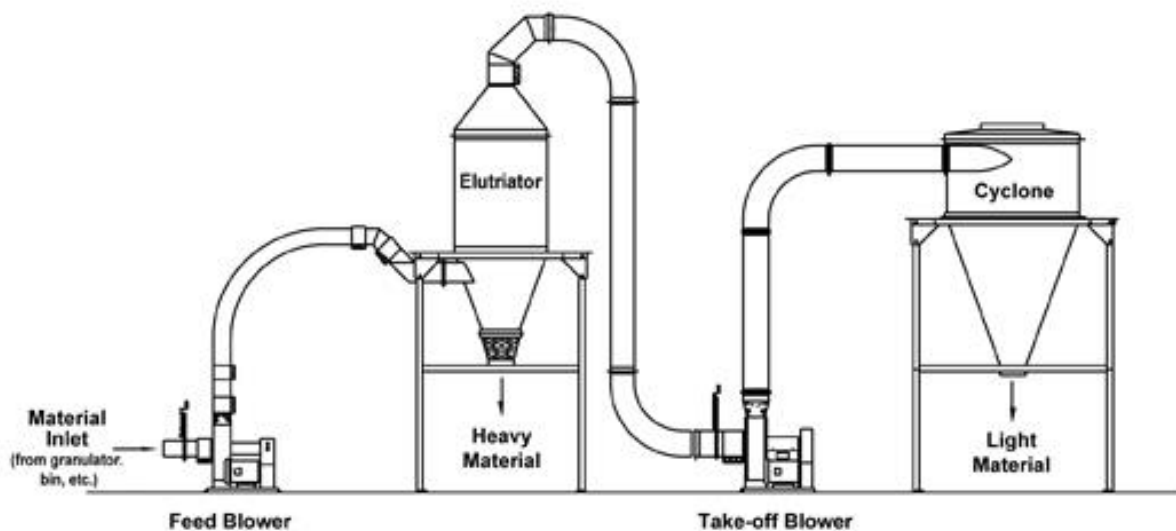
add b): Elutriace v proudící vodě je složitější, ale lze ji aplikovat ve velkovýrobě. Namleté brusivo je vyplavováno přes míchadlo do první trychtýřovité nádoby v třídící koloně. Nad dnem nádoby je umístěn přívod vody, která je tlačena k hornímu okraji trychtýře a přetéká přes jeho hranu do další stejné nádoby v separační koloně. Zrna, která vlivem gravitace (také vhodného tvaru) klesají rychleji, než proudí od dna přiváděná voda, zůstanou v nádobě, propadnou spodním otvorem a jsou zachycována jako nejhrubší frakce. Zrna klesající pomaleji jsou unášena proudící vodou přes okraj do nižší nádoby. Tento způsob třídění je efektivnější než metoda statická.



Obr.č.48: Kolona k třídění zrn pomocí elutriace ( mokrý postup )

<http://www.flickrriver.com/photos/jimmymith/sets/72057594100375021/>

Jako varianta k mokrým metodám třídění abraziva existuje postup využívající třídění pomocí proudu vzduchu. Jemná brusiva odnáší rotující proud vzduchu z centrifugy.



Obr. č.49: Elutriační zařízení využívající proudění vzduchu

<http://www.sterlingblower.com/images/Elutriation%20Systems/Elutriator.jpg>

Měření velikosti zrn ve vytříděném abrazivu je vždy velmi náročné. K tomuto účelu byla vyvinuta řada metod a jednoúčelových přístrojů. Neexistuje zařízení, které by bylo schopno vyhodnotit všechny dostupné abrazivní materiály ve všech zrnitostech, a výsledky naměřené na jednotlivých zařízeních se vždy vzájemně odlišují.

#### Literatura:

1. Hank H. Karow: Fabrication Methods for Precision Optics, John Wiley & Sons, Inc., 1993, ISBN 0-471-51222-2
2. James F. Shackelford, Robert H. Doremus: Ceramics and Glass Materials, Springer 2008, ISBN 978-0-387-73361-6
3. Jens Bliedtner, Gunter Gräfe, Rupert Hector, Optical Technology, The McGraw-Hill Companies, Inc. 2011, ISBN 978-0-07-166791-3
4. Jiří Götz a kol.: Broušení a leštění skla, SNTL Praha 1963
5. Jan Novotný: Základní procesy růstu monokrystalů pro optoelektroniku, Academia, 2003
6. D. Shetchman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn; Physical Review Letters 53 (1984), p.1951
7. Kříž, D.: Úvod do krystalografie a strukturní analýzy., UK, Matematicko-fyzikální fakulta, 2000

