

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕРЬ СВЕТА В СТЕКЛЯННЫХ КОМПОЗИТАХ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

© 2014 г. А. Б. Аткарская\*, доктор техн. наук; В. Г. Шеманин\*\*, доктор физ.-мат. наук

\*Филиал Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, г. Новороссийск, Краснодарский край

\*\*Новороссийский политехнический институт Кубанского государственного технологического университета, г. Новороссийск, Краснодарский край

E-mail: atkarsk06@mail.ru, vshemanin@mail.ru

Изучены потери света в композитах стекло – одно- или двухслойное покрытие состава  $\text{SiO}_2$  и/или  $\text{TiO}_2$ , полученное с использованием золь-гель технологии. Измеренное поглощение композита всегда отличается от рассчитанного теоретически вследствие неоднородности и различной степени пористости наноразмерной пленки, диффузии оксидов из подложки. Барьерные свойства слоя  $\text{SiO}_2$  в двухслойных композициях в значительной мере зависят от реологических характеристик пленкообразующего раствора и режима нанесения.

**Ключевые слова:** покрытие, полученное по золь-гель технологии, композит, потери света.

Коды OCIS: 160.0160, 310.0310, 160.4236, 160.6060, 310.6860

Поступила в редакцию 13.02.2014

Наноразмерные покрытия, полученные с использованием золь-гель технологии, успешно используются для модифицирования оптических свойств стекла [1–5]. Свойства композитов, которые представляют собой стеклянную подложку с одним или несколькими тонкослойными покрытиями, весьма чувствительны к параметрам технологического процесса и находятся в тесной связи с природой исходных материалов, суммарной концентрацией пленкообразующих оксидов в растворе, длительностью его созревания перед использованием, скоростью нанесения, количеством и оксидным составом слоев [6–8].

Основной целью экспериментов в рамках работы являлась оценка влияния основных параметров нанесения нанопокровов по золь-гель технологии на оптические характеристики композитов. Эксперименты направлены на изучение суммарных потерь света на отражение, поглощение и рассеяние в композитах стекло – одно- или двухслойное покрытие состава  $\text{SiO}_2$  и/или  $\text{TiO}_2$ , полученных с использованием золь-гель технологии, и выявление возможных причин появления различий между прогнозируемыми и реальными значениями потерь света

в образцах при измерении пропускания. Задача просветления стеклянной подложки при этом не ставилась.

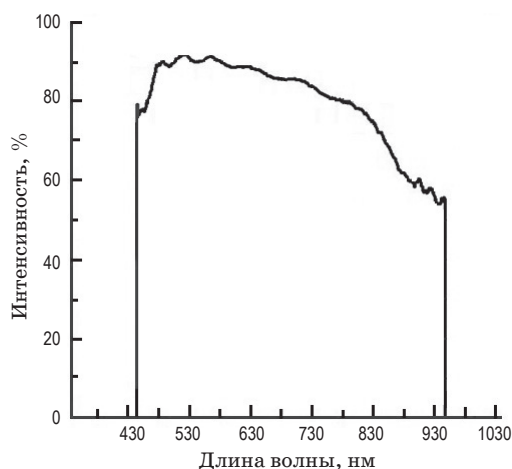
Во всех экспериментах в качестве подложки использовались образцы листового термически полированного стекла размером 50×60 мм и толщиной 3,5 мм. Нанопокровы – однокомпонентные, оксидный состав –  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ . Количество слоев – 1 или 2. Подробное описание золь-гель метода получения наноразмерных покрытий, который использован авторами статьи, представлено в работе [9].

В соответствии с классическими представлениями, однокомпонентные покрытия из диоксидов кремния и титана являются аморфными. Проведенные в рамках настоящей работы исследования не обнаружили какой-либо существенной кристаллизации материала покрытий. Параметры технологии подбирались таким образом, чтобы исключить возможные кристаллизационные процессы.

Метод нанесения – извлечение подложки из пленкообразующего раствора (ПОР) со скоростью  $v = 3,8$  и  $5,8$  мм/с. Исходные материалы для приготовления ПОР: алкоксиды титана и кремния, этиловый или изопропиловый

спирт (растворитель) и соляная кислота (катализатор гидролиза алкоксидов). Суммарное массовое содержание  $C_M$  оксидов в растворах – 2,5, 5 или 7,5% .

После нанесения образцы композита выдерживали на воздухе для частичного испарения из слоя покрытия растворителя и завершения процессов гидролиза и поликонденсации алкоксидов, после чего подвергали обжигу



**Рис. 1.** Спектральное пропускание композита листовое стекло – наноразмерное покрытие  $\text{SiO}_2$ , полученное с использованием золь-гель технологии.

в СВЧ-печи для окончательного удаления растворителя и упрочнения пленки.

По данным спектроэллипсометрических измерений (*Uvisel 2*) толщина пленок связана с концентрацией пленкообразующего раствора и скоростью нанесения и изменяется у покрытий из  $\text{SiO}_2$  от 60 до 330 нм, из  $\text{TiO}_2$  – от 120 до 280 нм.

Пропускание образцов измеряли посредством спектрофотометра FSD-8 (ИОФ РАН) и рассчитывали его среднее значение  $T_{\text{med}}$  в видимой области спектра в диапазоне длин волн 450–720 нм. В качестве примера на рис. 1 приведен график спектральной зависимости пропускания  $T$  в видимой области.

Средние потери света в композите  $\varepsilon_{\text{med}}$  оценивали по разности  $(100 - T_{\text{med}})$ . Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 1.

Свет с интенсивностью  $I_0$ , падающий на стеклянную плоско-параллельную пластину, частично отражается от ее поверхности ( $\rho$  – коэффициент отражения), поглощается стеклом ( $A$  – коэффициент поглощения), а оставшаяся часть ( $T$  – коэффициент пропускания) проходит через пластину

$$I_0 = \rho I_0 + A I_0 + T I_0. \quad (1)$$

**Таблица 1.** Спектральные характеристики композитов и подложки

№ группы	Материал пленки	$\nu$ , мм/с	$C_M$ , мас %	$T_{\text{med}}$ , %	$\varepsilon_{\text{med}}$ , %	$\Delta\varepsilon_{\text{med}}$ , % (композит – подложка)		$\Delta\varepsilon_{\text{med SiO}_2} - \Delta\varepsilon_{\text{med (SiO}_2+\text{TiO}_2)}$ , %	Количество слоев
						расчет	эксперимент		
1	$\text{SiO}_2$	3,8	2,5	94,5	5,5	–9,8	–5,8	–	1
	$\text{TiO}_2$	3,8	2,5	75,1	24,9	28,3	13,6	–	1
	$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$	3,8	2,5 + 2,5	74,0	26,0	29,5	14,7	20,5	2
2	$\text{SiO}_2$	5,8	2,5	93,6	6,4	–9,8	–4,9	–	1
	$\text{TiO}_2$	5,8	2,5	76,1	23,9	28,3	12,6	–	1
	$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$	5,8	2,5 + 2,5	68,0	32,0	29,5	20,7	25,6	2
3	$\text{SiO}_2$	3,8	5	87,8	12,2	–9,8	0,9	–	1
	$\text{TiO}_2$	3,8	5	76	24,0	28,3	12,7	–	1
	$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$	3,8	5 + 5	50,4	49,6	29,5	38,3	37,4	2
4	$\text{SiO}_2$	3,8	7,5	53,2	46,8	–9,8	35,5	–	1
	$\text{TiO}_2$	3,8	5	69,8	30,2	28,3	18,9	–	1
	$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$	3,8	7,5 + 5	45,7	54,3	29,5	43,0	7,5	2
5	$\text{SiO}_2$	5,8	5	89,2	10,8	–9,8	–0,5	–	1
	$\text{TiO}_2$	5,8	5	77,3	22,7	28,3	11,4	–	1
	$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$	5,8	5 + 5	76,8	23,2	29,5	11,9	12,4	2
Подложка		–	–	88,7	11,3	–	–	–	–

При нормальном падении неполяризованного света на свежеполированную поверхность коэффициент отражения связан с показателем преломления стекла  $n$  соотношением [1]

$$\rho = (n - 1)^2 / (n + 1)^2. \quad (2)$$

В качестве подложек для нанесения наноразмерных покрытий были использованы образцы, вырезанные из одного листа стекла, поэтому вклад поглощения подложки одинаков. Поскольку потери света и светопропускание композитов сравниваются с таковыми для подложки, ее поглощение не учитывалось.

Для разделения потерь, связанных с рассеянием света на неоднородностях наноразмерного покрытия и отражением от поверхности композита, по приведенной выше формуле (2) были рассчитаны его значения, при расчетах значения показателей преломления составили: стекла подложки – 1,51, пленок  $\text{SiO}_2$  – 1,44 и  $\text{TiO}_2$  – 2,15–2,20 [1, 10].

Рассчитанные значения коэффициентов отражения соответствуют 3,3% (покрытие  $\text{SiO}_2$ ), 13,8% (покрытие  $\text{TiO}_2$ ), 4,1% (листовое стекло-подложка).

Поправка на отражение  $D_\rho$  плоскопараллельной стеклянной пластины рассчитывается по выражению  $D_\rho = -2\lg(1 - \rho)$  [11]. Исходя из этого, несложно рассчитать ожидаемое изменение пропускания композита относительно подложки за счет изменения коэффициента отражения при нанесении двухсторонних покрытий. Покрытие  $\text{SiO}_2$  теоретически позволит повысить значение  $T$  с 88,7 до 90,2%,  $\text{TiO}_2$  – уменьшить до 71,7%, а двухслойная композиция  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$  – до 70,5%. Следовательно, потери света должны измениться от 11,3% (подложка) до 9,8, 28,3 и 29,5%, соответственно, у композитов с покрытиями  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ .

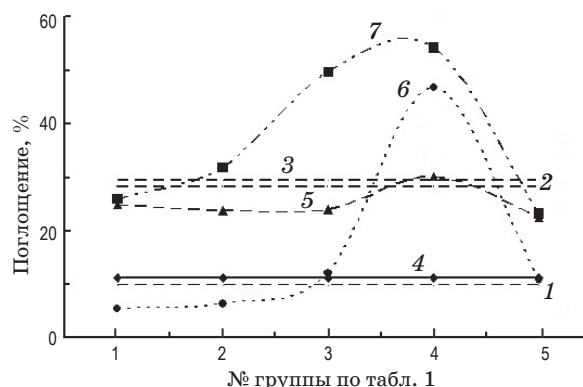
Как показывают результаты, приведенные в табл. 1 и на рис. 2, потери света в композите, вычисленные по результатам измерений значения  $T$ , всегда отличаются от теоретически рассчитанных вследствие эффектов, вносимых неоднородностью пленки и различной степенью ее пористости. Эти эффекты определяются режимами нанесения и обжига, а также диффузионными явлениями на границе раздела покрытие–подложка, непредсказуемо изменяющимися состав и, следовательно, ожидаемые оптические параметры композита.

**Однослойные композиты с покрытием  $\text{SiO}_2$ .** Потери на поглощение света во всех случа-

ях больше рассчитанных и изменяются от 5,5 до 46,8%. Вероятной причиной этого является увеличение реальных показателей преломления и коэффициентов отражения композитов выше теоретически ожидаемых их значений, соответственно, 1,44 и 3,3% вследствие диффузии из подложки в слой пленки высокопреломляющих оксидов натрия ( $n = 1,58$ ) и кальция ( $n = 1,83$ ) [11].

Наилучшая корреляция между ожидаемыми и измеренными потерями света обнаружена у композитов с покрытиями, полученными из 2,5% ПОР при скоростях нанесения 3,8–5,8 мм/с (см. группы 1 и 2, табл. 1). Повышение концентрации раствора до 5% (группы 3 и 5, табл. 1) увеличивает разницу между измеренными и рассчитанными потерями света вследствие возможного дальнейшего роста значений  $n$  и  $\rho$  из-за усиления миграции из подложки  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$  [12], пропорциональной уровню кислотности ПОР, pH которых уменьшается от 4–5 (2,5%) до 3–4 (5%).

Повышение до 46,8% потерь света в образце, полученном нанесением 7,5%-золя (см. группа 4, табл. 1), является, по всей видимости, следствием процессов поликонденсации, протекающих в растворе. Подтверждением служит значительный рост вязкости 7,5%-золя – 8,9 мм/с против 1,7 и 2,2 мм/с 2,5- и 5%-растворов соответственно. Этот вопрос весьма сложен и требует детальных исследований. Однако,



**Рис. 2.** Изменение поглощения стеклянной подложки, модифицированной покрытиями, полученными с использованием золь-гель технологии. Теоретически ожидаемое за счет изменения потерь на отражение поглощение композитов с покрытиями: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{TiO}_2$ , 3 –  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ . Измеренные значения поглощения стеклянной подложки (4), композитов с пленками  $\text{TiO}_2$  (5),  $\text{SiO}_2$  (6),  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$  (7).

обнаруженный эффект реален, поскольку ранее в работах [13, 14] было показано, что даже меньшее, чем указанное выше, увеличение вязкости ПОР связано либо с его созреванием, либо с изменением концентрации и сопровождается трансформацией микроструктуры (появлением цепочечных образований) и повышением потерь света на отражение (табл. 2).

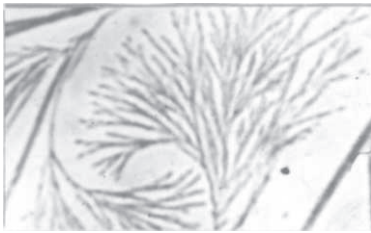
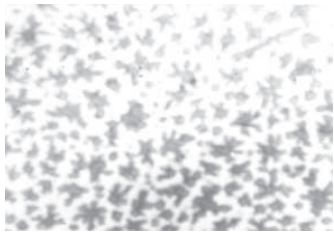
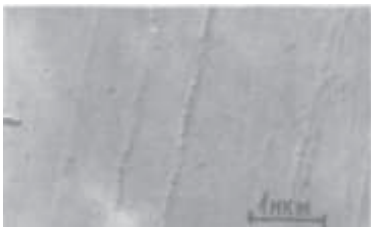
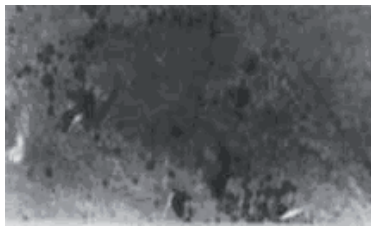
**Однослойные композиты с покрытием  $\text{TiO}_2$ .** В образцах групп 1–3 и 5 (табл. 1) потери света изменяются с 11,4 до 18,8%. Уменьшение потерь по сравнению с ожидаемыми вероятно связано с диффузией низкопреломляющих (по сравнению с  $\text{TiO}_2$ ) оксидов натрия, кальция и кремния из подложки. При этом изменяется состав нанопокровтия, снижается показатель преломления и потери света в композите за счет уменьшения коэффициента отражения.

Например, миграция оксидов натрия, кальция и кремния из стекляннной подложки в покрытие молекулярного состава  $80\% \text{In}_2\text{O}_3 + 20\% \text{SiO}_2$  теоретически способно понизить показатель преломления (и связанный с ним коэффициент отражения) с 1,947 до 1,839. Однако экспериментальные измерения [12] обнаружили еще более существенное уменьшение значения  $n$  – до 1,684, что, несомненно, является дополнительным следствием недостаточной плотности упаковки частиц твердой фазы золя в слое, увеличением его пористости и еще бóльшим понижением показателя преломления  $n_{\text{ef}}$  в соответствии с выражением [15]

$$n_{\text{ef}} = n_1 - \Pi(n_1 - n_3) - (n_2 - n_3) f(P/P_0), \quad (3)$$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – показатели преломления, соответственно, вещества, составляющего матрицу слоя,

**Таблица 2.** Структура наноразмерных покрытий, вязкость ПОР и потери света в композитах

Композит с покрытием молекулярного состава $\text{TiO}_2 - 70\%$ , $\text{CuO} - 30\%$		
Длительность созревания ПОР, сутки	2	42
Микрофотография, $100\times$		
Вязкость ПОР, $\text{мм}^2/\text{с}$	2,74	1,835
Потери света на отражение, %	31,1	25,9
Композит с покрытием молекулярного состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 22\%$ , $\text{TiO}_2 - 53\%$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 55\%$		
Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	2,281	1,747
Концентрация ПОР, мас %	5	1
Потери света на отражение, %	34	25
Композит с покрытием молекулярного состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 20\%$ , $\text{TiO}_2 - 55\%$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 55\%$		
Микрофотография, $10000\times$		
Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	2,580	2,079
Концентрация ПОР, мас %	5	2,5
Потери света на отражение, %	38	32

адсорбированной воды и воздуха,  $f(P/P_0)$  – уравнение изотермы адсорбции в общем виде.

Как видно из табл. 1 и рис. 2, потери света в композите 4-й группы достаточно близки к ожидаемым.

**Двухслойные композиции  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ .** На практике значение  $\varepsilon$  изменяется от 23,2 до 54,3%, и у всех двухслойных образцов, кроме пятого, закономерно больше, чем у однослойных.

Известно, что наноразмерное покрытие  $\text{SiO}_2$  в двухслойных композициях служит барьером, препятствующим проникновению низкопреломляющих оксидов из подложки в функциональную (наносимую поверх барьерной) пленку [16]. Это подтверждается и результатами, приведенными в табл. 1. Однако защитные свойства барьерного слоя  $\text{SiO}_2$ , препятствующего диффузии из подложки  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , неодинаковы и зависят, в частности, от кислотности ПОР и структуры сформированного покрытия. Поэтому разность  $\Delta\varepsilon_{\text{SiO}_2} - \Delta\varepsilon_{(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)}$  изменяется в достаточно широких пределах от 7,5 до 37,4%. Она минимальна у композита 4-й группы, что свидетельствует о низких защитных свойствах пленки  $\text{SiO}_2$  и, как уже обсуждалось выше, усиленной миграции в нее оксидов подложки, частично проникающих в функциональное покрытие  $\text{TiO}_2$ .

Разность  $\Delta\varepsilon_{\text{SiO}_2} - \Delta\varepsilon_{(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)}$  максимальна в образце группы 3, что связано, по-видимому,

\* \* \* \* \*

как с хорошими защитными характеристиками слоя  $\text{SiO}_2$ , эффективно препятствующего диффузии компонентов из подложки, так и с высокой плотностью упаковки частиц  $\text{TiO}_2$  в наноразмерном слое и минимизацией пористости функционального покрытия.

Проведенные исследования позволили установить, что измеренное поглощение композита всегда отличается от рассчитанного теоретически вследствие эффектов, вносимых неоднородностью пленки, различной степенью ее пористости, зависящей от режимов нанесения и обжига, диффузионных явлений на границе раздела покрытие–подложка

Показано, что наилучшая корреляция между ожидаемыми и измеренными потерями света обнаружена у композитов с нанопокрывтиями  $\text{SiO}_2$ , полученными из 2,5 % ПОР при скоростях нанесения 3,8–5,8 мм/с; потери света в композитах с покрытиями  $\text{TiO}_2$  меньше ожидаемых вследствие диффузии в пленку низкопреломляющих (по сравнению с  $\text{TiO}_2$ ) оксидов натрия, кальция и кремния из подложки. Потери света в изученных двухслойных композитах выше, чем в однослойных с полученной по идентичной технологии пленкой  $\text{TiO}_2$ . Это связано с барьерными свойствами слоя  $\text{SiO}_2$ , задерживающего проникновение оксидов из подложки. Барьерные свойства слоя  $\text{SiO}_2$  в значительной мере зависят от параметров технологии нанесения и свойств пленкообразующего раствора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник технолога-оптика / Под ред. Окатова М.А. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.
2. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971. 198 с.
3. Наноструктурные покрытия / Под. ред. Кавалейро А., де Хоссон Д.Т.М. М.: Техносфера, 2011. 750 с.
4. Turner T., Damery M. Military laser world technologies challenge optical coating // Laser Focus World. 2011. № 1. Р. 3–8.
5. Борило Л.П., Спивакова Л.Н., Седнева Л.А. Наноструктурные покрытия и материалы на основе двойных оксидов циркония и кремния // Известия ВУЗов. Физика. 2011. Т. 54. № 9. Ч. 2. С. 14–18.
6. Аткарская А.Б., Мкртычев О.В., Шеманин В.Г. Изменение показателя преломления наноразмерных пленок при модифицировании стеклянных подложек // Известия ВУЗов. Физика. 2012. Т. 55. № 8. С. 238–239.
7. Аткарская А.Б., Зайцева М.И. Влияние температуры обжига на свойства золь–гель пленок системы  $\text{CuO-TiO}_2$  // Стекло и керамика. 2007. № 10. С. 16–20.
8. Аткарская А.Б., Зайцева М.И. Влияние параметров технологии на свойства золь–гель пленок системы  $\text{CuO-TiO}_2$  // Стекло и керамика. 2007. № 12. С. 59.

9. *Минько Н.И., Аткарская А.Б., Нарцев В.М.* Золь–гель технология стекломатериалов и покрытий: Учебно-методическое пособие. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. 28 с.
10. ГОСТ 111-2001. Стекло листовое. Технические условия.
11. Физико-химические основы производства оптического стекла / Под ред. Демкиной Л.И. Л.: Химия, 1976. 455 с.
12. *Аткарская А.Б.* Влияние состава золь–гель пленок на диффузию компонентов из стеклянной подложки // Стекло и керамика. 1998. № 5. С. 9–11.
13. *Аткарская А.Б., Киян В.И.* Причины, влияющие на свойства золь–гель пленок // Стекло и керамика. 1999. № 10. С. 26–29.
14. *Аткарская А.Б.* Изменение свойств пленкообразующих растворов при старении // Стекло и керамика. 1997. № 10. С. 14–17.
15. *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 375 с.
16. *Аткарская А.Б., Киян В.И., Машир Ю.И.* Изменение свойств модифицированного стекла при использовании барьерных пленок  $\text{SiO}_2$  // Стекло и керамика. 2001. № 4. С. 9–11.