

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 SiO_2 и/или 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 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 модификации 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 нанопокрытий 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 SiO_2 и/или 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.

В всех экспериментах в качестве подложки использовались образцы листового термически полированного стекла размером 50×60 мм и толщиной 3,5 мм. Нанопокрытия – однокомпонентные, оксидный состав – SiO_2 или 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 алcoxидов). 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 алcoxидов, после чего подвергали обжигу

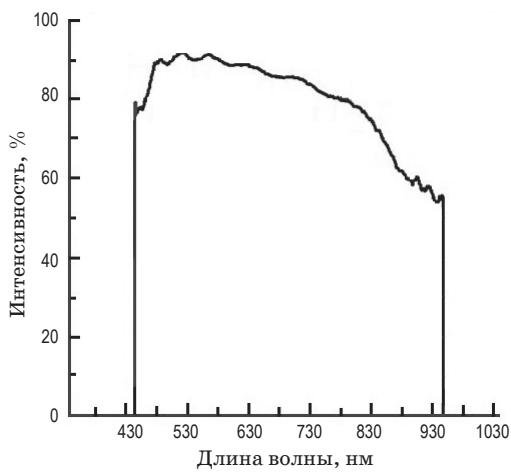


Рис. 1. Спектральное пропускание композита листовое стекло – наноразмерное покрытие SiO_2 , полученное с использованием золь–гель технологии.

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 SiO_2 от 60 до 330 нм, из TiO_2 – от 120 до 280 нм.

Пропускание образцов измеряли посредством спектрофотометра FSD-8 (ИОФ РАН) и рассчитывали его среднее значение T_{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 ε_{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 (ρ – 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	v , мм/с	C_M , мас %	T_{med} , %	ε_{med} , %	$\Delta\varepsilon_{\text{med}}, \%$ (композит – подложка)		$\Delta\varepsilon_{\text{med}} \text{SiO}_2^- - \Delta\varepsilon_{\text{med}} (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2), \%$	Количество слоев
						расчет	эксперимент		
1	SiO_2	3,8	2,5	94,5	5,5	-9,8	-5,8	–	1
	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	SiO_2	5,8	2,5	93,6	6,4	-9,8	-4,9	–	1
	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	SiO_2	3,8	5	87,8	12,2	-9,8	0,9	–	1
	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	SiO_2	3,8	7,5	53,2	46,8	-9,8	35,5	–	1
	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	SiO_2	5,8	5	89,2	10,8	-9,8	-0,5	–	1
	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 SiO_2 – 1,44 и TiO_2 – 2,15–2,20 [1, 10].

Рассчитанные значения коэффициентов отражения соответствуют 3,3% (покрытие SiO_2), 13,8% (покрытие TiO_2), 4,1% (листовое стекло-подложка).

Поправка на отражение D_ρ 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 SiO_2 теоретически позволяет повысить значение T с 88,7 до 90,2%, 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 SiO_2 , 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 изменяющими состав и, следовательно, ожидаемые оптические параметры композита.

Однослойные композиты с покрытием 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 ρ из-за усиления миграции из подложки Na_2O и 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, полученным нанесением 7,5%-золи (см. группа 4, табл. 1), является, по всей видимости, следствием процессов поликонденсации, протекающих в растворе. Подтверждением служит значительный рост вязкости 7,5%-золи – 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,

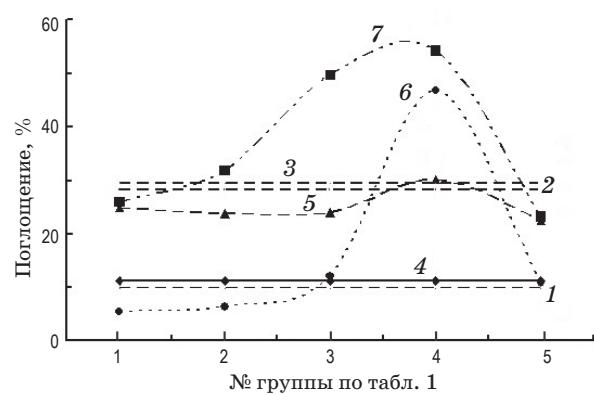


Рис. 2. Изменение поглощения стеклянной подложки, модифицированной покрытиями, полученными с использованием золь-гель технологии. Теоретически ожидаемое за счет изменения потерь на отражение поглощение композитов с покрытиями: 1 – SiO_2 , 2 – TiO_2 , 3 – $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$. Измеренные значения поглощения стеклянной подложки (4), композитов с пленками TiO_2 (5), 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).

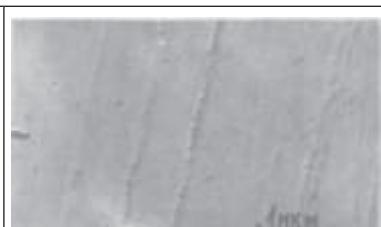
Однослойные композиты с покрытием TiO_2 . В образцах групп 1–3 и 5 (табл. 1) потери света изменяются с 11,4 до 18,8%. Уменьшение потерь по сравнению с ожидаемыми вероятно связано с диффузией низкопреломляющих (по сравнению с TiO_2) оксидов натрия, кальция и кремния из подложки. При этом изменяется состав нанопокрытия, снижается показатель преломления и потери света в композите за счет уменьшения коэффициента отражения.

Например, миграция оксидов натрия, кальция и кремния из стеклянной подложки в покрытие молекулярного состава 80% $\text{In}_2\text{O}_3+20\%$ 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 большим понижением показателя преломления n_{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 ϵ изменяется от 23,2 до 54,3%, и у всех двухслойных образцов, кроме пятого, закономерно больше, чем у однослоиных.

Известно, что наноразмерное покрытие SiO_2 в двухслойных композициях служит барьером, препятствующим проникновению низкотреломляющих оксидов из подложки в функциональную (наносимую поверх барьера) пленку [16]. Это подтверждается и результатами, приведенными в табл. 1. Однако защитные свойства барьера слоя SiO_2 , препятствующего диффузии из подложки Na_2O , CaO , SiO_2 , неодинаковы и зависят, в частности, от кислотности ПОР и структуры сформированного покрытия. Поэтому разность $\Delta\epsilon_{\text{SiO}_2} - \Delta\epsilon_{(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)}$ 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 SiO_2 и, как уже обсуждалось выше, усиленной миграции в нее оксидов подложки, частично проникающих в функциональное покрытие TiO_2 .

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

как с хорошими защитными характеристиками слоя SiO_2 , эффективно препятствующего диффузии компонентов из подложки, так и с высокой плотностью упаковки частиц 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 нанопокрытиями SiO_2 , полученными из 2,5 % ПОР при скоростях нанесения 3,8–5,8 мм/с; потери света в композитах с покрытиями TiO_2 меньше ожидаемых вследствие диффузии в пленку низкотреломляющих (по сравнению с TiO_2) оксидов натрия, кальция и кремния из подложки. Потери света в изученных двухслойных композитах выше, чем в однослоиных с полученной по идентичной технологии пленкой TiO_2 . Это связано с барьерающими свойствами слоя SiO_2 , задерживающего проникновение оксидов из подложки. Барьерающие свойства слоя SiO_2 в значительной мере зависят от параметров технологии нанесения и свойств пленкообразующего раствора.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

- Справочник технолога-оптика / Под ред. Окатова М.А. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.
- Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971. 198 с.
- Наноструктурные покрытия / Под. ред. Кавалейро А., де Хоссон Д.Т.М. М.: Техносфера, 2011. 750 с.
- Turner T., Damery M. Military laser world technologies challenge optical coating // Laser Focus World. 2011. № 1. Р. 3–8.
- Борилю 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.
- 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.
- Аткарская А.Б., Зайцева М.И. Влияние температуры обжига на свойства золь–гель пленок системы $\text{CuO}\text{-}\text{TiO}_2$ // Стекло и керамика. 2007. № 10. С. 16–20.
- Аткарская А.Б., Зайцева М.И. Влияние параметров технологии на свойства золь–гель пленок системы $\text{CuO}\text{-}\text{TiO}_2$ // 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 SiO_2 // Стекло и керамика. 2001. № 4. С. 9–11.