

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НАТРИЯ ИЗ СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

© 2016 г. А. Б. Аткарская*, доктор техн. наук; В. М. Нарцев**, канд. техн. наук;
Д. С. Прохоренков**, В. Г. Шеманин*, доктор физ.-мат. наук

*Новороссийский политехнический институт (филиал) Кубанского государственного технологического университета, г. Новороссийск, Краснодарский край

**Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород

E-mail: atkarsk06@mail.ru

Исследованы оптические свойства стеклянных композитов, полученных по золь-гель технологии. Установлено, что толщина пленки, нанесенной на стеклянную подложку, зависит от концентрации золя, скорости нанесения и длительности его созревания. Содержание оксида натрия, диффундирующего из подложки в покрытие, снижается с ростом толщины пленки, а показатель преломления пленок уменьшается по мере снижения в них концентрации оксида натрия.

Ключевые слова: пленкообразующий золь, стеклянный композит, диффузия натрия из подложки, оптические свойства покрытий и композитов.

Коды OCIS: 310.6860

Поступила в редакцию 20.01.2016

Композиты, представляющие собой подложку из оптического стекла с нанесенной на его поверхность пленкой толщиной от 50 до 500 нм, находят широкое применение в оптике, поскольку покрытие позволяет модифицировать оптические и физико-химические свойства исходного стекла, расширяя тем самым область его использования [1–3].

Получение оксидных покрытий по золь-гель технологии сводится к контакту стеклянной подложки с пленкообразующим раствором (ПОР) – золев, с последующей сушкой и термообработкой композита. Исходными компонентами для получения ПОР являются алкоксиды металлов, для гидролиза которых необходима кислая среда, значение pH которой зависит от оксидного и компонентного состава золя. Такой раствор выщелачивает из стеклянной подложки оксиды, диффундирующие в слой покрытия и часто непредсказуемо изменяющие его состав и, следовательно, оптические свойства. В работе [4] изложены результаты изучения влияния состава трехкомпонентных покрытий, содержащих оксиды кремния, титана, висмута, сурьмы, лантана, индия, железа на диффузию оксидов натрия, кальция и кремния из стеклянной подложки. В работе [5] исследовано влияние условий синтеза однокомпонентных покрытий

составов SiO_2 или TiO_2 на показатель их преломления n и высказано предположение, что модификация состава пленки компонентами, проникающими из подложки, может оказывать заметное влияние на изменение значения n .

Модифицирование поверхности стекла по золь-гель технологии является наиболее простым и доступным методом, однако, точное прогнозирование свойств получаемых композитов затруднено в связи с диффузией компонентов подложки в покрытие. Поэтому информация о влиянии условий синтеза покрытия на диффузию оксидов из подложки может быть весьма полезной при прогнозировании оптических свойств композитов.

Целями настоящей работы являются изучение интенсивности диффузии оксида натрия из стеклянной подложки в однокомпонентное покрытие SiO_2 в зависимости от условий синтеза пленки и исследование ее влияния на показатель преломления покрытия.

Изготовление и контроль композитов

Исходными компонентами для получения оксидных покрытий по золь-гель технологии являются алкоксиды металлов, входящие в состав ПОР. Содержание оксида SiO_2 в золях

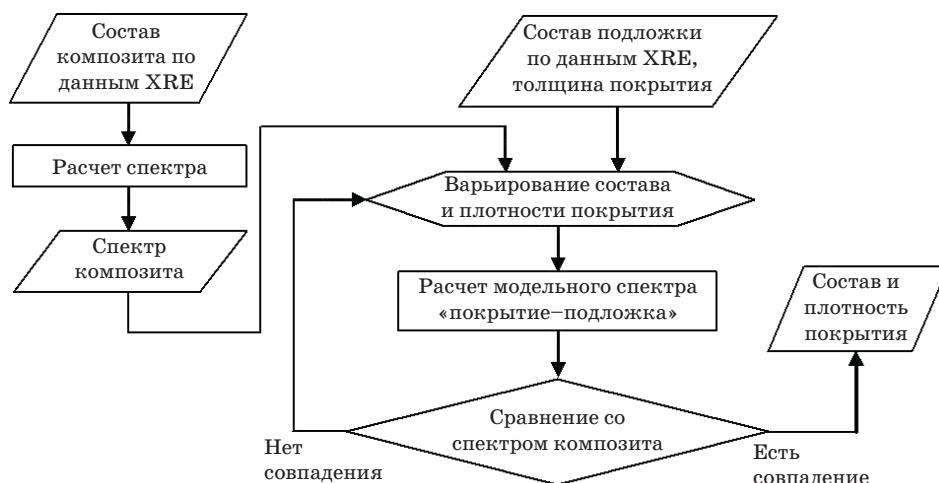


Рис. 1. Алгоритм расчета состава покрытия (XRF – рентгеновская флуоресценция).

составляло от 2,5 до 7,5 мас %. Длительность созревания золь 47, 67 и 81 сут, растворы хранились при комнатной температуре. Кинематическая вязкость золь контролировалась вискозиметром ВПЖ-1.

Двухсторонние покрытия наносили окунанием в пленкообразующие растворы образцов флоат-стекла размером 50×50 и толщиной 4 мм марки М1 по ГОСТ 101-90, вырезанных из одного листа форматом 3×6 м.

Скорость извлечения подложки из золя (скорость нанесения) изменялась от 3,8 до 17,3 мм/с. После окунания образцы выдерживали на воздухе в течение 1–1,5 ч для завершения процессов гидролиза и поликонденсации, испарения растворителя и подсушивания покрытия, после чего помещали на 20 мин в микроволновую печь для обжига пленки с целью ее окончательного отверждения.

После охлаждения образца толщину и показатель преломления покрытия определяли методом спектральной эллипсометрии на приборе *Uvisel 2 Horiba Jobin-Ivon*. Пропускание покрытия толщиной 20 нм на длинах волн 315, 364, 400, 440 и 540 нм измерялось фотоэлектроколориметром КФК-3.

Содержание оксида натрия в покрытии рассчитывалось с помощью адаптированного под систему “покрытие-подложка” метода фундаментальных параметров [6, 7]. Принцип расчета представлен на рис. 1

Результаты эксперимента и их обсуждение

Изменения содержания оксида натрия и показателя преломления композита в зависимости от толщины покрытия демонстрирует рис. 2.

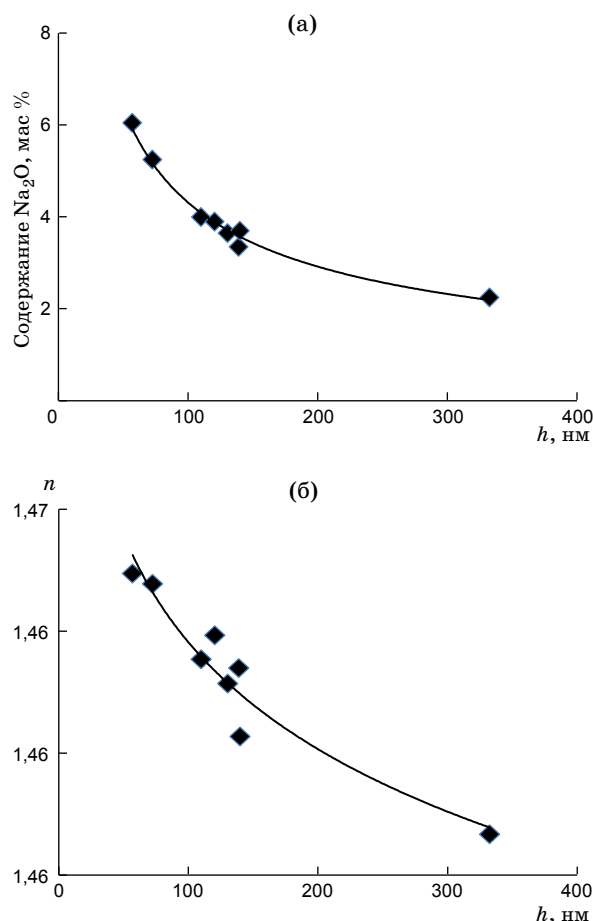


Рис. 2. Зависимости содержания Na_2O (а) и показателя преломления композита (б) от толщины (h) покрытия.

Концентрация Na_2O и показатель преломления композита снижаются с увеличением толщины покрытия, что объясняется ослаблением миграции оксида натрия с увеличением толщины пленки и более высоким показателем преломления оксида натрия по сравнению с кремнеземом [8].

Таблица 1. Взаимосвязь структуры покрытий с содержанием в них Na_2O

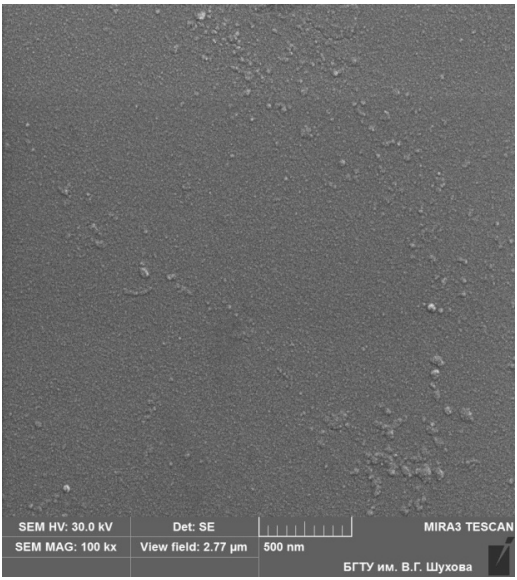
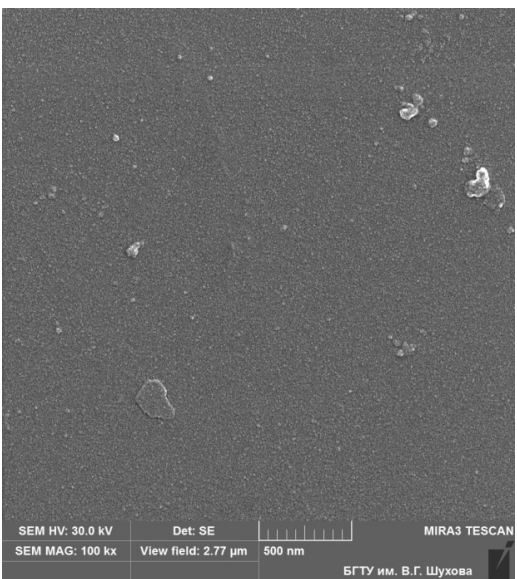
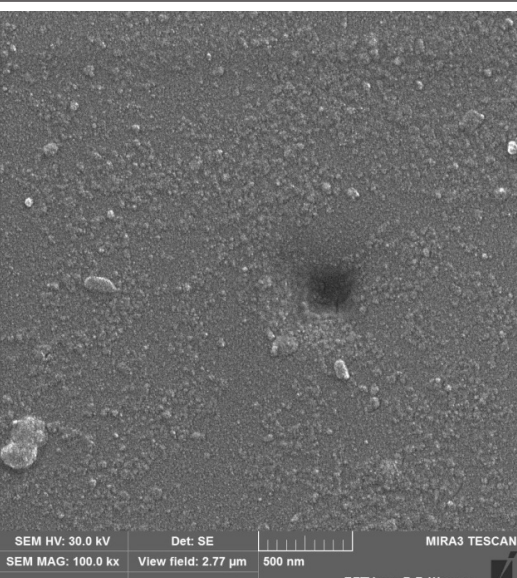
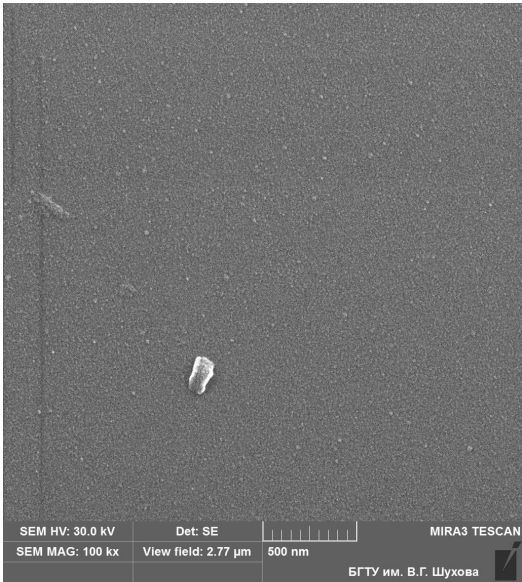
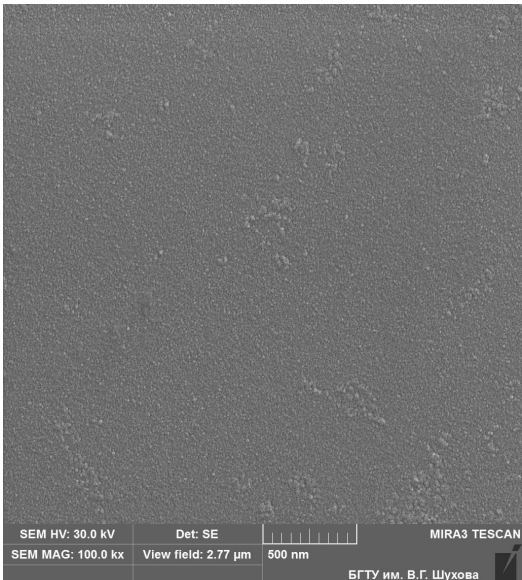
Концентрация ПОР, мас %	Концентрация Na_2O в пленке, %	Микрофотографии покрытий
2,5	6,1	 <p>SEM HV: 30.0 kV Det: SE SEM MAG: 100 kx View field: 2.77 μm 500 nm MIRA3 TESCAN БГТУ им. В.Г. Шухова</p>
5	3,6	 <p>SEM HV: 30.0 kV Det: SE SEM MAG: 100 kx View field: 2.77 μm 500 nm MIRA3 TESCAN БГТУ им. В.Г. Шухова</p>
7,5	2,3	 <p>SEM HV: 30.0 kV Det: SE SEM MAG: 100.0 kx View field: 2.77 μm 500 nm MIRA3 TESCAN БГТУ им. В.Г. Шухова</p>

Таблица 2. Зависимость структуры покрытий от длительности созревания золей и концентрации Na_2O в покрытии

Длительность созревания золя, сут	Концентрация Na_2O в пленке, %	Микрофотографии покрытий
47	4,5	
81	3,3	

Графики рис. 2 хорошо описываются обратно пропорциональными зависимостями с коэффициентами аппроксимации, равными 0,99 и 0,92.

Измерения показали, что увеличение скорости нанесения золя от 3,8 до 5,8 и 17,3 мм/с способствует росту толщины покрытия от 57 до 131 нм, одновременно снижается диффузия Na_2O из подложки от 6,1 до 3,7%, а показатель преломления уменьшается с 1,466 до 1,462. Следует отметить, что 2,5-кратное уменьшение концентрации Na_2O в покрытии вызывает незначительное изменение показателя преломления композита. Это связано с условиями течения золя относительно подложки: при

различных скоростях извлечения чем больше скорость, тем меньше плотность упаковки частиц дисперсной фазы в слое покрытия. Формирующиеся поры также способствуют снижению показателя преломления покрытия [9].

Повышение содержания Na_2O в золе с 2,5 до 7,5% при одинаковой скорости нанесения, равной 5,8 мм/с, увеличивает толщину покрытия с 73 до 333 нм, а содержание Na_2O в пленке снижается с 5,3 до 2,3 мас %. Показатель преломления изменяется более существенно, чем в ранее рассмотренном случае – с 1,466 до 1,457, поскольку влияние пористости менее выражено ввиду постоянной скорости нанесения.

Влияние длительности созревания золя на диффузию натрия из подложки и показатель преломления в пределах изученных длительностей созревания (47, 67 и 81 сут) выражено незначительно: толщина покрытий изменяется от 110 до 140 нм, концентрация Na_2O – от 4,0 до 3,7%, а показатель преломления – от 1,463 до 1,461.

Расчет размера частиц дисперсной фазы золя по уравнению Рэлея показал, что увеличение длительности созревания золя от 47 до 81 сут способствовало незначительному увеличению радиуса частиц от 10 до 13 нм, а объемная доля дисперсной фазы, рассчитанная из предположения, что форма частиц близка к сферической [10], незначительно снизилась – от 67 до 60%.

Вероятно эти изменения оказались недостаточными для существенного изменения плотности упаковки частиц слоя, что и явилось причиной незначительных изменений показателя преломления и концентрации Na_2O в покрытии.

Следует отметить, что Na_2O , проникающий из подложки в покрытие, способствует снижению температуры плавления покрытия, тем самым улучшая его однородность и повышая коэффициент отражения композита. Улучшение однородности покрытий за счет повышения в них концентрации Na_2O демонстрируют табл. 1 и 2. В пользу предположения о влиянии

Na_2O на однородность и коэффициент отражения композитов свидетельствует изменение суммарных потерь света на рассеяние и отражение $\Delta = (100 - T)$, где T – среднее пропускание композита в видимой области спектра. У композитов с покрытиями близкой толщины – 139 и 140 нм содержание Na_2O составляет, соответственно, 4 и 3,3%, а значение Δ – 9,8 и 8,1%. Поскольку толщина покрытий практически одинакова, с большой долей вероятности можно утверждать, что изменение значения Δ отражает изменение коэффициента отражения композита.

Заключение

Концентрация оксида натрия, диффундирующего из подложки в покрытие, снижается с ростом толщины пленки.

Обнаружены корреляция между увеличением концентрации Na_2O и повышением показателя преломления покрытий, а также зависимости между повышением содержания Na_2O в покрытии и улучшением микроструктуры пленок.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке базовой части Госзадания Министерства образования и науки РФ, проект 2284, и гранта РФФИ, проект №14-43-08049.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Нарцев В.М., Дороганов Е.А., Зайцев С.В., Осипенко Н.В., Евтушенко Е.И.* К вопросу определения характеристик тонких покрытий на основе диоксида титана // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 9. С. 31–36.
3. *Васькевич В.В., Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л.* Защитные золь-гель покрытия с гидрофобными свойствами // Проблемы физики, математики и техники. 2011. № 3. С. 5–9.
4. *Аткарская А.Б.* Влияние состава золь-гель пленок на диффузию компонентов из стеклянной подложки // Стекло и керамика. 1998. № 5. С. 9–11.
5. *Аткарская А.Б., Карацупа С.В., Нарцев В.М., Зайцев С.В., Прохоренков Д.С., Евтушенко Е.И.* Зависимость свойств стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями от параметров технологии их получения // Стекло и керамика. 2013. № 10. С. 27–32.
6. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Ed. by Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H.* Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. 899 p.
7. *Агеева М.С., Прохоренков Д.С., Вацилин В.С., Зайцев С.В., Нарцев В.М., Карацупа С.В.* Влияние условий осаждения высококачественных AlN и SiC на характеристики покрытий // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 6. С. 168–172.
8. *Физико-химические основы производства оптического стекла / Сборник статей под ред. Демкиной Л.И.* Л.: Химия, 1976. 456 с.
9. *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 375 с.
10. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с.