

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

atkarsk06@mail.ru

¹Аткарская А. Б., д-р техн. наук,

¹Бедина В. И., канд. техн. наук,

¹Нарцев В. М., канд. техн. наук,

¹Рубанов Ю. К., канд. техн. наук,

²Чартий П. В., канд. физ.- мат. наук,

²Шеманин В. Г. д-р физ.-мат. наук.

¹ *Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

² *Новороссийский политехнический институт Кубанского
государственного технологического университета*

Аннотация. Объектами исследования являются двухкомпонентные оксидные покрытия системы $TiO_2-Me_xO_y$, полученные на листовом флоат-стекле методом золь-гель технологии.

Цель – получение взаимосвязей между условиями химического осаждения, параметрами пленкообразующих зольей, оксидным составом покрытий, компонентным составом пленкообразующих зольей и оптическими свойствами тонкопленочных покрытий на основе диоксида титана.

Для осаждения покрытий использовалась лабораторный стенд, предназначенный для нанесения покрытий из растворов методом окутания. Реологические свойства зольей (вязкость) изучались при помощи стеклянного вискозиметра ВПЖ 1 с диаметром капилляра около 0,8 мм, оптические свойства зольей исследованы на приборе КФК. Оптические свойства композитов: их показатель преломления n , коэффициент отражения R и толщина покрытий h получены методом спектральной модуляционной эллипсометрии (прибор Uvisel 2 фирмы HORIBA). Спектральные коэффициенты светопропускания образцов в видимой области спектра 400 – 800 нм регистрировалось микро спектрометром FSD-8 (ИОФ РАН) и обрабатывалось в персональном компьютере (ПК). Микротвердость композитов H_3 измеряли твердомером Nexus 4504-IMP, нагрузка 100 г, длительность нагружения 10 с.

Ключевые слова: золь-гель технология, одно- и двухслойное покрытие, реологические и оптические свойства пленкообразующих зо-

лей, компонентный и оксидный состав золя, оптические свойства композитов стекло-покрытие.

Введение. Композиты, представляющие собой стеклянную подложку с нанесенной на ее поверхность оксидной наноразмерной пленкой, находят широкое применение в оптическом приборостроении, промышленном и гражданском строительстве, активно используются для исследовательских целей [1–6].

Оксидные и оксидно-металлические покрытия, наносимые на поверхность стекла физическими или химическими методами, позволяют получить композиционные материалы, оптические и механические свойства которых существенно отличаются от свойств исходного стекла-подложки. Это позволяет расширить область применения стекла без кардинального изменения его состава, сырьевой базы и технологии производства.

Нанесение покрытий может производиться как физическими, так и химическими способами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Химический способ перспективен тем, что не требует прецизионного оборудования [7, 8], но вместе с тем, он имеет некоторые отрицательные свойства, главное из которых – использование в технологическом процессе коллоидных растворов-золей, весьма чувствительных к изменению химического состава прекурсоров и самого золя, к условиям хранения, нанесения и закрепления пленкообразующих растворов на подложке [9-11]. При этом характеристики пленкообразующих золей и оксидный состав пленок оказывают значительное влияние на свойства стеклянных композитов [9-11].

Как показали исследования [12-13], оптические свойства композитов с покрытиями, получаемыми золь-гель способом из коллоидных растворов, также чувствительны к виду прекурсоров, использованных для получения пленкообразующих золей

Для получения стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями и требуемыми оптическими свойствами в каждом конкретном случае необходим оптимальный выбор оксидного и компонентного состава золя для нанесения покрытий.

Покрытия из диоксида титана весьма интересны для применения в качестве высокоотражающих и фотокаталитических покрытий по стеклу, могущих найти применение как в оптическом приборостроении, так и в элементах, используемых для остекления промышленных и гражданских зданий и сооружений. Модифицирование диоксида титана оксидами двух-, трех- и т.д. валентных элементов перспективно влед-

ствии расширения диапазона эксплуатационных свойств стеклянных элементов и, следовательно, сферы их применения.

Несмотря на достаточную распространенность золь-гель метода, четкие представления о влиянии условий получения тонких пленок на их состав, структуру и свойства отсутствуют. Изложение полученных результатов является целью настоящей публикации.

Синтез композитов. *Подготовка подложки.* В качестве подложек, на которые осаждались покрытия использовано листовое флоат-стекло марки М1 одной и той же партии, из которого вырезались образцы размером 50*50*4 мм. Перед нанесением образцы проходили подготовку: отмывались обезжиривателем, дистиллированной водой, сушились и непосредственно перед нанесением протирались изопропиловым спиртом.

В образцах различали 2 стороны, условно названные «оловянная» и «газовая». Наличие их предопределяется технологией производства листового термически полированного стекла, когда при выработке ленты одна ее сторона соприкасается с расплавом олова, а противоположная контактирует с защитной газовой атмосферой флоат-ванны.

Приготовление пленкообразующих зольей. Функциональные покрытия получали в системах (90-98 мас. %) TiO_2 , (2-10) масс % Me_xO_y , где: $Me_xO_y = ZnO, CdO, SnO, CuO, Fe_2O_3$.

Порядок приготовления. Оксиды легирующих металлов растворяли в стехиометрическом количестве соляной или азотной кислоты, для ускорения процесса и последующего проведения гидролиза алкоксида титана использовался избыток кислоты (15-20% от стехиометрически рассчитанного количества). Гидролиз алкоксида титана проводился кислым раствором оксида легирующего металла. Суммарное массовое содержание пленкообразующих оксидов титана+ легирующего металла во всех растворах было одинаково и равно 5 мас. %.

Нанесение покрытий. Скорость извлечения, в дальнейшем называемая скоростью нанесения, составляла 3,8; 5,8 или 17,3 мм/с. В каждом конкретном опыте она сохранялась строго постоянной.

После нанесения покрытия образцы выдерживали на воздухе в течение 1,5 часов для частичного испарения растворителя и завершения процессов гидролиза, после чего помещали в микроволновую печь на 30 мин для окончательного закрепления пленки на поверхности стекла.

Опыт показывает [14], что процессы созревания золя развиваются во времени и сопровождаются увеличением объемной доли дисперсной фазы и изменением размера частиц. Это предположительно должно оказывать влияние на оптические и эксплуатационные свойства компози-

тов. В рамках настоящей работы использовали золи с различной длительностью созревания: от 1 до 30 суток.

Для оценки воспроизводимости результатов изготавливались 2 или 3 параллельных образца.

Расчет основных свойств пленкообразующего золя. По результатам измерений вязкости и исходя из предположения, что форма частиц золя близка к сферической, рассчитывали объемную долю дисперсной фазы золя φ [15]:

$$\eta = \eta_0 (1 - 2,5\varphi), \quad (1)$$

где η , η_0 – вязкости соответственно золя и растворителя.

В предположении, что форма частиц сферическая или близка к таковой, размер частиц дисперсной фазы d рассчитывали по уравнению Геллера [16] или Рэлея [17], исходя из измеренного пропускания золями оптического излучения. Ввиду ограниченности метода, позволяющего производить расчеты только для «белых» зелей, для окрашенных медь- и железосодержащих растворов выбирались длины волн, на которых поглощение комплексов меди и железа минимально.

Эмпирическое уравнение Геллера [16] применяется для определения размера коллоидных частиц, если их размер лежит в пределах от $1/10$ до $1/3$ длины волны падающего оптического излучения, в виде:

$$D = k\lambda^{-a} \quad (2)$$

где: D – оптическая плотность золя, k – константа, не зависящая от длины волны, λ – длина волны, a – показатель степени, зависящий от соотношения между размером коллоидной частицы и длиной волны падающего света, и характеризуется параметром Z , равным

$$Z = 8r\pi/\lambda \quad (3)$$

Плотность упаковки частиц дисперсной фазы γ в слой наноразмерного покрытия рассчитывали без учета взаимодействия между частицами по выражению [18]:

$$\gamma = 0,75 \cdot d \cdot \varphi. \quad (4)$$

Следует отметить, что размер частицы d дисперсной фазы в золе симбатен размеру частицы в высушенном и термообработанном покрытии. Поэтому можно предположить, что результаты расчетов γ по размеру дисперсной фазы золя будут пропорциональны плотности упаковки, существующей в покрытии.

В таблице 1 представлены оксидные составы всех синтезированных в рамках данной работы покрытий, продолжительность созревания золя, скорость нанесения пленки и вид прекурсоров, использованных

для приготовления растворов. В графе «примечание» отмечено, одноили двухслойные композиции получены.

Таблица 1 – Синтезированные пленкообразующие составы.

| Оксидный состав пленки | Прекурсоры: соляная кислота и хлориды | | Прекурсоры: азотная кислота и нитраты | | Примечание |
|--|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|------------|
| | Длительность созревания золя, сут | Скорость нанесения, мм/с | Длительность созревания золя, сут | Скорость нанесения, мм/с | |
| TiO ₂ + 2%* CdO | 2,7 | 3,8; 5,8; 17,3 | 1,2,11 | 3,8; 5,8 | 1 и 2 |
| TiO ₂ + 10%* CdO | 2 | 3,8; 5,8 | 2 | 3,8; 5,8 | 1 и 2 |
| TiO ₂ + 2% CuO | 2,19 | 3,8; 5,8 | 1,11 | 3,8; 5,8 | 1 и 2 |
| TiO ₂ + 10% CuO | 2 | 3,8; 5,8 | нет | нет | 1 и 2 |
| TiO ₂ + 2% Fe ₂ O ₃ | 2 | 3,8; 5,8 | нет | нет | 1 и 2 |
| TiO ₂ + 2% SnO | 2 и 6 | 3,8; 5,8; 17,3 | нет | нет | 1 и 2 |
| TiO ₂ + 2% ZnO | 2 | 3,8;5,8;17,3 | 2,5 | 3,8; 5,8; 17,3 | 1 и 2 |
| TiO ₂ + 10% ZnO | 2,7,20,30 | 3,8;5,8;17,3 | 5 | нет | 1 и 2 |

*- здесь и далее – масс. %

Обсуждение результатов. Зависимость свойств композитов от химического состава прекурсоров, использованных для получения зольей.

На рис. 1 приведены графики зависимости толщины покрытий от объемной доли дисперсной фазы зольей. Толщина покрытий закономерно

но увеличивается с ростом объемной доли дисперсной фазы, однако, при равном или близком значении ϕ толщина покрытий, полученных из зольей на основе хлоридов, несколько выше, что может объясняться влиянием вида прекурсоров на степень отклонения формы частиц золя от псевдосферической, принятой нами для расчетов. Линии тренда, описывающие линейные зависимости толщины покрытий от объемной доли дисперсной фазы алказоля, характеризуются коэффициентами аппроксимации 0,5 и 0,8 для хлорид- и нитратсодержащих прекурсоров соответственно.

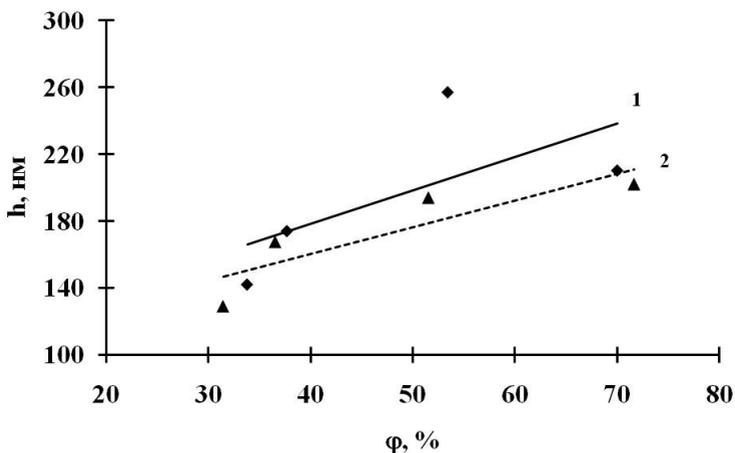


Рисунок 1 – Графики зависимости толщины покрытий h от объемной доли ϕ дисперсной фазы хлорид (1) и нитратсодержащих (2) зольей. Скорость нанесения 3,8 мм/с.

Толщина покрытия определяется не только количеством и размером частиц, но также и плотностью их упаковки в слой. От этого зависит интенсивность миграции оксидов подложки в покрытие, его пористость и показатель преломления – чем выше концентрация низкопреломляющих оксидов натрия и кремния, проникающих из подложки, и больше пористость – тем ниже показатель преломления пленки [19, 20]. Рис. 2 демонстрирует зависимость показателя преломления n от толщины покрытий h .

Показатель преломления понижается с ростом толщины пленки, причем у покрытий из хлоридсодержащих прекурсоров величина изменения значения n от h выражена в большей степени, особенно для по-

крытий с толщиной около и более 200 нм, а угол наклона линии тренда к оси абсцисс больше, чем в случае изменения этих же свойств у покрытий, полученных нанесением нитратсодержащих золей.

Известно, что показатель преломления хлороводорода и соляной кислоты ниже, чем азотной кислоты [21]. Возможно, это является одной из причин более высокого показателя преломления покрытий, полученных из нитратсодержащих прекурсоров в области малых плотностей упаковки частиц (менее 40%), т.е в области достаточно высокой пористости покрытий. При дальнейшем повышении плотности упаковки до 40 % и более пленки, полученные нитратным синтезом, имеют меньшее значение показателя преломления, что может объясняться их меньшей толщиной (по результатам наших измерений у покрытий, полученных нитратным синтезом, толщина примерно в 1,2 - 1,4 раза меньше) и интенсивным проникновением низкопреломляющих оксидов натрия и кремния из стеклянной подложки [22].

Линии тренда, описывающие линейные зависимости изменения значений величин n от h , характеризуются коэффициентами аппроксимации 0,5 и 0,6 для покрытий, полученных из хлорид- и нитрат-содержащих прекурсоров соответственно.

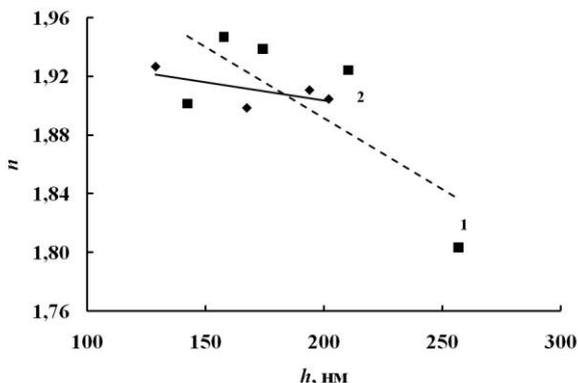


Рисунок 2 – Графики зависимости показателя преломления n от толщины h покрытий, полученных нанесением хлорид- (1) и нитратсодержащих (2) золей. Скорость нанесения 3,8 мм/с

С увеличением толщины покрытия его пористость повышается и показатель преломления уменьшается.

Увеличению пористости способствует невысокая температура термообработки композита, ограниченная температурой начала деформации.

ции стеклянной подложки. С другой стороны, диффузия низкопреломляющих оксидов из подложки в более толстое покрытие ослабевает, что должно благоприятствовать повышению его показателя преломления. Поскольку суммарный эффект выражается в снижении значения n с ростом h , можно предположить, что пористость покрытия оказывает большее влияние на показатель преломления покрытия, чем диффузия оксидов из подложки.

Коэффициент отражения композитов закономерно повышается с ростом показателя преломления покрытий (рис. 3).

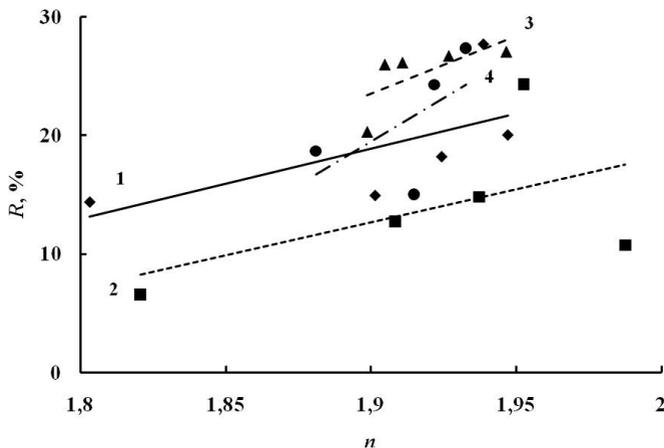


Рисунок 3 – Графики зависимости коэффициента отражения композитов R от показателя преломления n покрытий, полученных из хлорид- (1,2) и нитрат-содержащих (3,4) золь. Скорость нанесения покрытий: 3,8 мм/с (1,3) и 5,8 мм/с (2,4)

Композиты с покрытиями, полученными из хлоридсодержащих золь, обнаруживают пониженные коэффициенты отражения, что может объясняться худшей однородностью покрытий по сравнению с пленками, полученными из нитратсодержащих растворов.

Линии тренда, описывающие линейные зависимости изменения значений R от n , характеризуются коэффициентами аппроксимации 0,3-0,4 и 0,3-0,5 у композитов с покрытиями, полученными из хлорид- и нитратсодержащих прекурсоров соответственно.

Рис.4 демонстрирует изменение среднего пропускания света композитами в зависимости от толщины покрытия и вида прекурсоров.

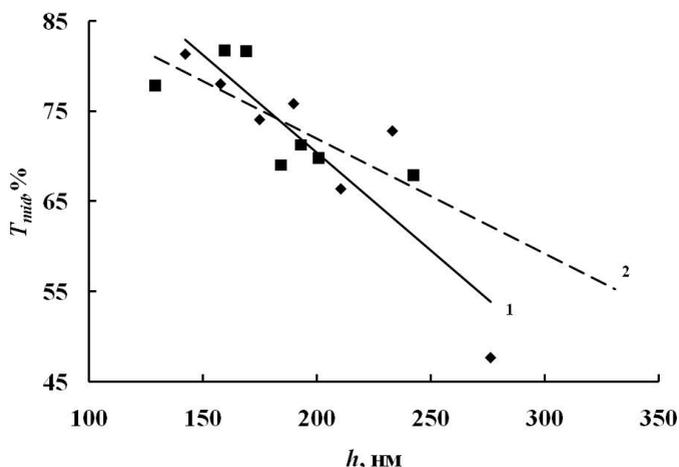


Рисунок 4 – Графики зависимости среднего пропускания композитов в видимой области спектра T_{mid} от толщины h покрытий, полученных нанесением золь, приготовленных из хлорид- (1) и нитратсодержащих прекурсоров (2)

Пропускание света композитами уменьшается с увеличением толщины покрытий, при этом у композитов с покрытиями из хлоридсодержащих прекурсоров угол наклона линий тренда к оси абсцисс больше, что, возможно, связано с более резким изменением показателя преломления от толщины (см. график 1 на рис. 2).

Поскольку показатель преломления покрытий и связанный с ним пропорциональной зависимостью коэффициент отражения композита уменьшается по мере увеличения толщины пленки, можно предположить, что преимущественный вклад в снижение значения T_{mid} вносит рассеяние света на неоднородностях микроструктуры покрытий, причем, как отмечалось выше, пленки, полученные из нитратсодержащих золь, более однородны. Этим объясняется повышенные значения T_{mid} композитов с покрытиями толщиной более 200 нм, полученными нанесением нитратсодержащих золь.

Линии тренда, описывающие линейные зависимости изменения значений величин T_{mid} от h , характеризуются коэффициентами аппроксимации 0,8 и 0,6 у композитов с покрытиями, полученными из золь на основе хлорид- и нитрат-содержащих прекурсоров соответственно.

Зависимость оптических свойств композитов и покрытий от оксидного состава пленок. В таблице 3 сопоставлены средние по 2 противоположным сторонам образца («газовой» и «оловянной») значе-

ния оптических свойств композитов с покрытиями системы TiO_2 -2% Me_xO_y , полученными при скоростях нанесения 3,8 и 5,8 мм/с. В столбцах «Изменение свойства в ряду» перечислены модифицирующие пленкообразующие оксиды, расположенные в порядке уменьшения значения рассматриваемого свойства двухкомпонентного покрытия и композита, в состав которого оно входит.

Следует отметить, что объемная доля дисперсной фазы золей, использованных для нанесения покрытий, изменяется в ряду, который достаточно хорошо совпадает с изменением толщины покрытий h в таблице 2.

Таблица 2 – Значения параметров двухкомпонентных оксидных покрытий системы TiO_2 -2% Me_xO_y и стеклянных композитов.

| Параметр, единица измерения | Скорость нанесения покрытия 3,8 мм/с | | Скорость нанесения покрытия 5,8 мм/с | |
|--|---|-------------------------|---|-------------------------|
| | Изменение параметра в ряду | Значения параметра | Изменение параметра в ряду | Значения параметра |
| h (пленки), нм | $\text{CdO}>\text{ZnO}>\text{SnO}\geq\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 242>174>145≥140 | $\text{CdO}>\text{ZnO}>\text{SnO}>\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 235>226>195>177 |
| n (пленки) | $\text{CdO}>\text{ZnO}>\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{SnO}$ | 1,957>1,939>1,921>1,882 | $\text{CdO}>\text{ZnO}>\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{SnO}$ | 1,961>1,943>1,920>1,861 |
| R_{1064} (композит), % | $\text{ZnO}>\text{CdO}>\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{SnO}$ | 27,7>24,6>15,5>14,3 | $\text{ZnO}>\text{CdO}>\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{SnO}$ | 25,1>23,1>13,9>11,4 |
| T_{mid} (композит), % | $\text{SnO}>\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{ZnO}>\text{CdO}$ | 83,4>79,3>73,1>68,6 | $\text{SnO}>\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{ZnO}\geq\text{CdO}$ | 81,9>78,5>73,2≥72,2 |
| F_{bn} (композит), Дж/см ² | $\text{CdO}>\text{SnO}\geq\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{ZnO}$ | 143>25,1≥24,8>6,6 | $\text{CdO}>\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{ZnO}$ | 23,7>13,2>7,8 |
| F_{bn} (композит), Дж/см ² | $\text{SnO}\geq\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{CdO}>\text{ZnO}$ | 125,1≥123,8>105,3>94,9 | $\text{Fe}_2\text{O}_3>\text{CdO}>\text{ZnO}$ | 118,8>90,8>82,6 |
| Φ золя, %: | $\text{CdO}>\text{ZnO}>\text{Fe}_2\text{O}_3\geq\text{SnO}$ | 61>38>35≥33 | $\text{CdO}>\text{ZnO}>\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 61>38>35 |
| γ золя, % | $\text{CdO}>\text{SnO}>\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 58>44>25 | $\text{CdO}>\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 58>25 |

В состав покрытий входят оксиды с показателем преломления, изменяющимся в пределах от 2,13 (диоксид титана) до 1,96 (оксид цинка) [23, с.99], что должно предопределять достаточно высокое значение n покрытий. Однако максимальное значение n равно 1,96 и обнаруживается у покрытия, в состав которого входит 2% модифицирующего оксида CdO, с наибольшим для модифицирующего оксида показателем преломления, равным 2,07 [23, с. 99].

Это явление связано с диффузией из подложки оксидов кремния и натрия с показателями преломления 1,475 -1,58 [23, с. 99], оказывающими существенное понижающее влияние на значение n покрытия [19]. Диффузия из подложки ослабевает с увеличением толщины пленки, что объясняет однонаправленное изменение значений n и h (рисунки 5, 6 графики 1 и 3).

Очевидно, пористость покрытия уменьшается с увеличением плотности упаковки частиц дисперсной фазы в слой и, как следует из данных последней строки таблицы, максимальное значение n покрытия с оксидом кадмия соответствует наибольшей плотности упаковки в нем частиц.

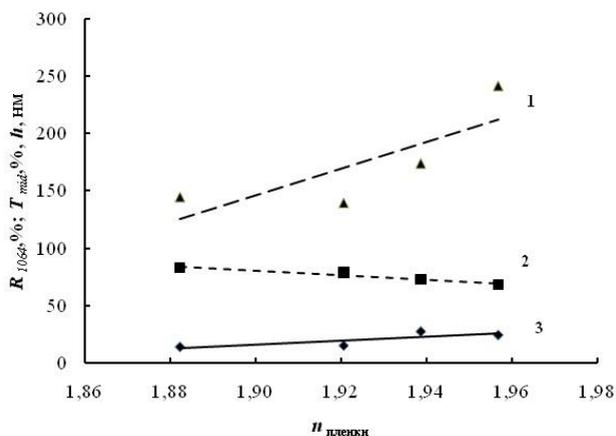


Рисунок 5 – Графики зависимостей h пленки (1), T_{mid} (2) и коэффициента отражения R_{1064} (3) композита от показателя преломления n пленки.

Скорость нанесения покрытий 3,8 мм/с.

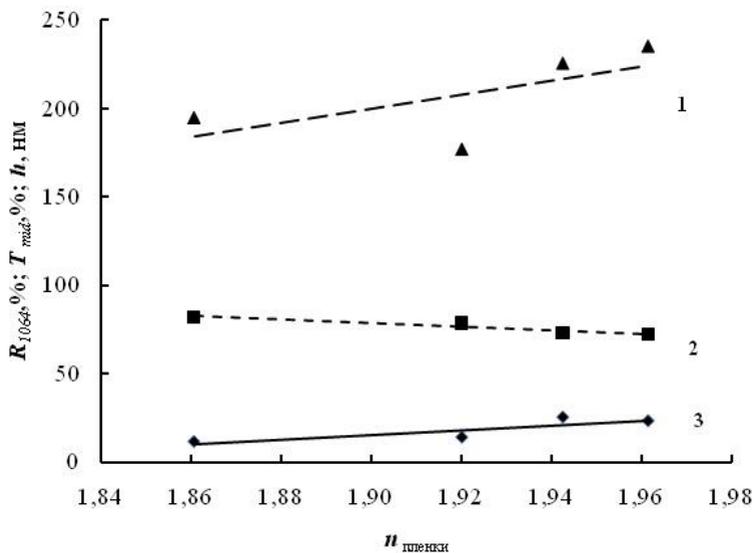


Рисунок 6 – Графики зависимостей h пленки (1), T_{mid} (2) и коэффициента отражения R_{1064} (3) композита от n пленки. Скорость нанесения покрытий 5,8 мм/с.

Коэффициент отражения R твердого тела можно оценить по его показателю преломления n , что подтверждается прямыми 3 на графиках рисунков 5 и 6.

Как следует из таблицы, коэффициент отражения композитов в ближней ИК-области изменяется в пределах 11-27%. Если допустить, что в видимой области спектра значения коэффициентов отражения симбатны их значениям в ближней ИК-области, основные потери света будут приходиться на отражение от поверхности пленки. Это подтверждается сопоставлением линий 2 и 3 на графиках рисунков 5 и 6.

Микротвердость и показатель преломления двухкомпонентных покрытий на основе диоксида титана. Целью настоящего подраздела является установление зависимости микротвердости покрытий от:

- плотности упаковки частиц дисперсной фазы золя в слой;
- показателя преломления покрытий;
- вида прекурсоров, используемых для приготовления золь.

По результатам измерений в соответствии с [24,25] рассчитана микротвердость покрытий H_I по выражению (5):

$$H_1 = \frac{H_3 - (1-b)H_2}{b} \quad (5)$$

где: H_1 , H_3 , H_2 –соответственно микротвердости покрытия, композита и стеклянной подложки.

Значение величины b , названной автором [24,25] долей твердости покрытия в твердости композиции, и входящей в формулу (6), рассчитывалось по выражению (9):

$$b = 1 - \frac{(0,14d-h)^2}{0,0196d^2} \quad (6)$$

где: h –толщина покрытия; d - диагональ отпечатка индентора.

Графики зависимости микротвердости покрытия от плотности упаковки частиц дисперсной фазы в слой приведены на рис. 7. Каждая из прямых характеризует изменение микротвердости покрытия, полученного при фиксированной скорости нанесения. Линейные зависимости $H_1=f$ (описывается коэффициентами детерминации, равными 0,88; 0,75 и 0,26 для скоростей нанесения соответственно 3,8; 5,8 и 17,3 м/с. Низкий коэффициент детерминации для максимальной скорости нанесения связан, вероятно, с недостаточным количеством экспериментальных данных.

Из графиков рис. 7 следует, что микротвердость покрытий растет с увеличением плотности упаковки частиц золя в слой. Следует отметить, что при плотности упаковки более 40%, скорость нанесения 5,8 мм/с является оптимальной, и соответствующие образцы обнаруживают максимально высокую микротвердость. При плотности упаковки менее 40% разница в микротвердости покрытий, полученных при скоростях нанесения 3,8 и 5,8 мм/с находится в пределах погрешности опытов. Скорость 17,3 мм/с, вероятно, способствует появлению рыхлой упаковки, вследствие чего микротвердость покрытий закономерно снижается.

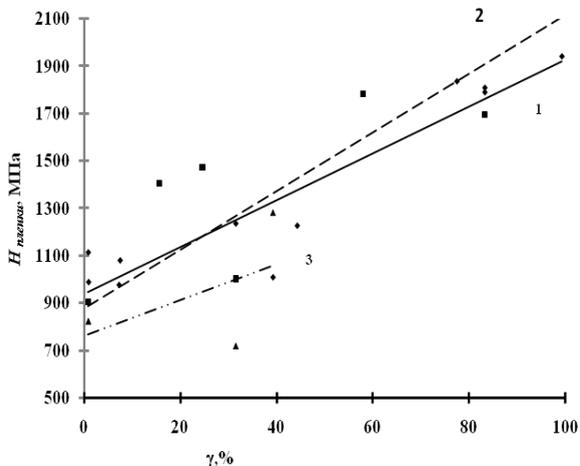


Рисунок 7 – Графики зависимости микротвердости покрытий от плотности упаковки частиц дисперсной фазы в слой. Скорость нанесения: 1- 3,8; 2- 5,8; 3 - 17,3 мм/с.

Микротвердость покрытий менее чувствительна к природе прекурсора (рис. 8), незначительное отличие наблюдается в области значений γ менее 50% - здесь микротвердость покрытий из хлоридсодержащих прекурсоров несколько ниже. Соответствующие линейные зависимости описываются коэффициентами детерминации 0,84-0,97.

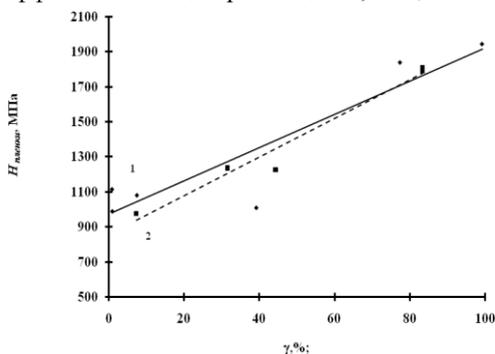


Рисунок 8 – Графики зависимости микротвердости покрытий от плотности упаковки частиц дисперсной фазы в слой. Скорость нанесения 3,8 мм/с. Прекурсоры: 1- азотная кислота и нитраты, 2 – соляная кислота и хлориды

Поскольку и показатель преломления (об этом сообщалось выше) и микротвердость покрытий повышаются с ростом плотности упаковки частиц в слой, закономерно предположить, что эти свойства покрытий будут взаимосвязаны.

Действительно, на графике рис. 9, А микротвердость покрытий повышается с ростом их показателя преломления, соответствующие линейные зависимости описываются коэффициентами детерминации 0,76; 0,84 и 0,60 соответственно при скоростях нанесения 3,8; 5,8 и 17,3 мм/с. По сравнению со скоростью нанесения 3,8 мм/с, при скорости 17,3 мм/с значения показателя преломления и микротвердости покрытий понижаются.

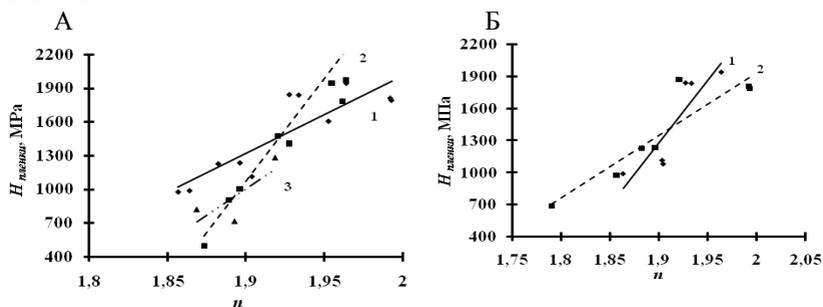


Рисунок 9 – Графики, связывающие показатель преломления n и микротвердость покрытий $H_{пл.пл.}$. А – при скоростях нанесения: 1- 3,8; 2- 5,8; 3- 17,3 мм/с. Б - прекурсоры: 1 – азотная кислота и нитраты; 2– соляная кислота и хлориды. Скорость нанесения 3,8 мм/с.

На рис. 9, Б величина микротвердости повышается по мере роста показателя преломления покрытий для нитрат- и хлоридсодержащих прекурсоров. Графики линейных зависимостей описываются коэффициентами детерминации 0,78 и 0,84 (нитрат- и хлоридсодержащие прекурсоры соответственно). Обе линии на рис. 9, Б пересекаются в точке с координатами 1,91-1300 МПа. Это подтверждает предположение о том, что на формирование микротвердости и показателя преломления покрытий влияет не только плотность упаковки частиц дисперсной фазы золь в слой. Если показатель преломления зависит как минимум от плотности упаковки частиц в слой, пористости покрытия, природы заполняющих поры газов и диффузионных явлений компонентов из стек-

лянной подложки в покрытие, то механизм формирования микротвердости покрытий, полученных из золей, пока недостаточно ясен и требует дальнейших исследований.

Влияние диффузии натрия из стеклянной подложки на оптические свойства композитов. В предыдущих подразделах упоминалось о влиянии диффузии оксидов из подложки на оптические свойства композитов с покрытиями.

Поэтому настоящий подраздел посвящен исследованию влияние параметров технологии на диффузию оксида натрия из стеклянной подложки в однокомпонентные покрытия на примере состава SiO_2 . В рамках данной работы параметры технологии включали массовое содержание пленкообразующих оксидов в растворах, скорость извлечения из них образца стекла (скорость нанесения) и длительность созревания золя.

Исходные материалы для приготовления золей : источник SiO_2 – гидролизующееся соединение тетраэтоксисилан квалификация ЧДА по ТУ 6-09-11-2153-94, изм. 1, 2 , растворитель – этиловый спирт пищевой 95%-ный по ГОСТ Р 51723–2001 , гидролиз – кислый, катализатор гидролиза – соляная кислота ЧДА по ГОСТ 3118–77.

Массовое содержание оксида SiO_2 в растворах (золях) увеличивалось от 2,5 до 7,5 мас.%. Длительность созревания золей 47, 67 и 81 суток.

Скорость извлечения подложки из растворов сохраняли в конкретном цикле нанесения строго постоянной и для разных образцов изменяли от 3,8 до 17,3 мм/с.

Содержание оксида натрия в покрытии рассчитывалось с помощью адаптированного под систему «покрытие-подложка» метода фундаментальных параметров. Принцип расчета представлен на рис. 10.



Рисунок 10 – Алгоритма расчета состава покрытия (XRF – рентгеновая флуоресценция)

Из результатов расчетов и рис. 11 следует, что концентрация Na_2O с «оловянной стороны» образца в 75% случаев больше, чем с газовой. Причины этого явления в рамках данной работы рассматриваться не будут, поскольку корректное решение данного вопроса требует дополнительных исследований.

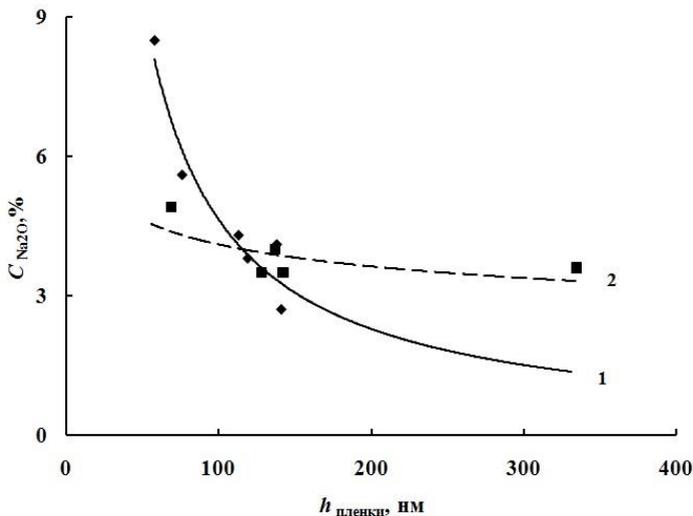


Рисунок 11 – Графики зависимости содержания оксида натрия в пленке от ее толщины. 1 – с «оловянной», 2- с «газовой» стороны образца

Все графики рис. 11 можно описать линейными зависимостями с удовлетворительным коэффициентом аппроксимации. Содержание оксида натрия независимо от стороны подложки однозначно снижается с ростом толщины покрытия. Причем по всем изученным образцам среднее нарастание толщины (2,5 раза) несколько опережает обнаруженное понижение концентрации Na_2O (1,7 раза).

Поскольку тенденция в изменении свойств композитов не зависит от стороны подложки, для облегчения восприятия данных эксперимента далее использованы средние по противоположным сторонам результаты измерений и расчетов.

Изменение концентрации пленкообразующего раствора и продолжительности его старения сопровождается изменением свойств золя-вязкости и светопропускания (рис. 12).

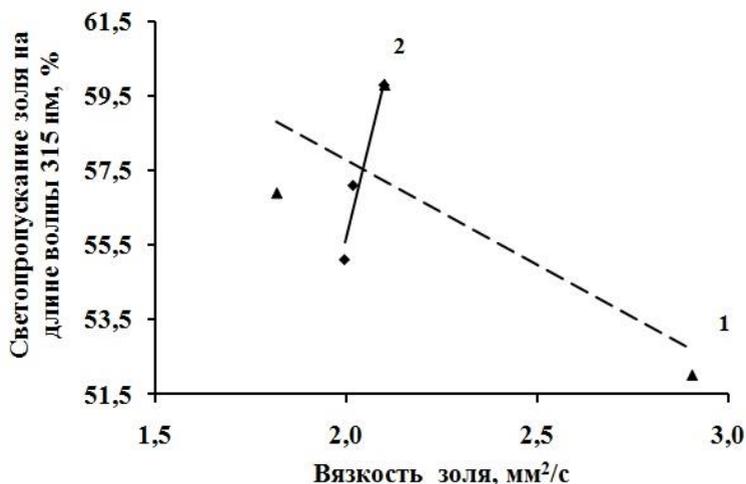
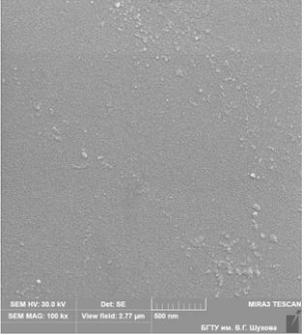
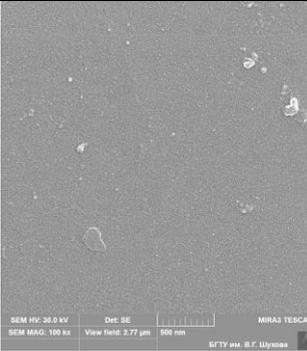


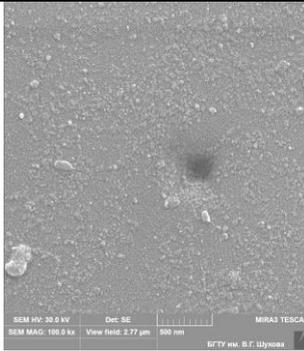
Рисунок 12 – Взаимосвязь вязкости и светопропускания раствора в зависимости от: 1- его концентрации, 2 – длительности созревания

Измерения показали, что увеличение SiO_2 в золе от 2,5 до 7,5 мас. % коррелирует с нарастанием вязкости от 1,8 до 2,9 мм²/с. Это закономерно, поскольку вязкость пропорциональна объемной доле дисперсной фазы.

В отношении светопропускания золя такой однозначной зависимости не наблюдается (табл. 3). Микрофотографии покрытий, приведенные в настоящем подразделе, получены на сканирующем электронном микроскопе.

Таблица 3 – Взаимосвязь структуры покрытий с параметрами золь

| Концентрация ПОР, мас. %: | Светопропускание ПОР на длине волны 315 нм, % | Микрофотографии покрытий |
|---------------------------|---|--|
| 2,5 | 56,9 |  |
| 5 | 59,8 |  |

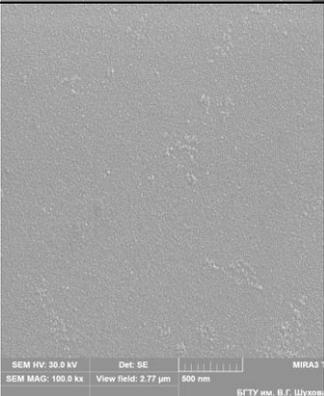
| | | |
|-----|----|---|
| 7,5 | 52 |  |
|-----|----|---|

Как нам представляется, обнаруженный феномен может объясняться уменьшением значения рН с ростом с концентрации ПОР, вызванным необходимостью получения устойчивых во времени пленкообразующих растворов. Одновременно изменяется соотношение $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, ответственное за условия гидролиза, что приводит к видоизменению размера, а также, возможно, формы дисперсной фазы и опосредствованно влияет на светопропускание золя.

Если предположить, что наличие или отсутствие включений в покрытии в определенной мере отражает состояние дисперсной фазы золя, должно обнаруживаться соответствие между микроструктурой пленки и светопропусканием раствора. Это предположение подтверждается микрофотографиями поверхности покрытий в табл. 3.

Увеличение продолжительности старения золя с 47 до 81 суток сопровождается незначительным снижением вязкости от 2,10 до 2,02 $\text{мм}^2/\text{с}$, что можно объяснить развитием агломерационных процессов и закономерным уменьшением объемной доли дисперсной фазы (см. табл. 4).

Таблица 4 – Зависимость структуры покрытий от длительности созревания зольей

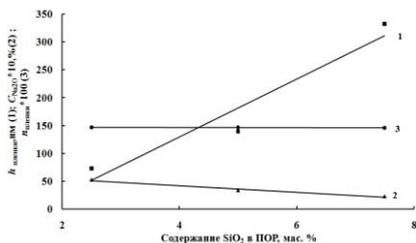
| Длительность созревания золя, сут | Светопропускание ПОР на длине волны 315 нм, % | Микрофотографии покрытий |
|-----------------------------------|---|--|
| 47 | 59,8 |  |
| 81 | 57,1 |  |

Взаимосвязь светопропускания раствора с микроструктурой покрытий демонстрирует табл. 4, результаты идентичны приведенным в табл. 3.

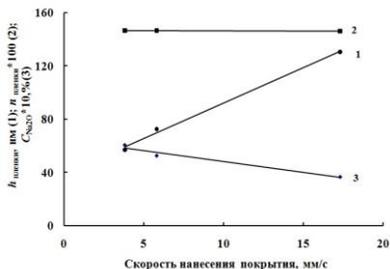
Как показали предыдущие исследования, толщина пленок, а, значит, содержание в них Na_2O , весьма чувствительны к таким параметрам технологии, как массовое содержание пленкообразующего оксида в

золе, длительности созревания последнего и скорости его нанесения на подложку. Результаты исследований приведены на рис. 13. Для удобства сопоставления значения показателей преломления увеличены в 100, а концентрация Na_2O - в 10 раз.

А)



Б)



В)

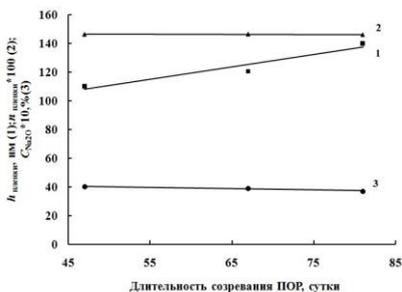


Рисунок 13 – Графики зависимости толщины, показателя преломления и содержания оксида натрия в покрытии от : а- содержания пленкообразующих оксидов в золе, б- скорости нанесения, в- длительности созревания раствора

Данные рис. 13 подтверждают, что толщина покрытий повышается при изменении в сторону увеличения всех рассмотренных параметров технологии, причем темп роста толщины, оцениваемый по углу наклона линии тренда, увеличивается при переходе: концентрация ПОР > скорость нанесения > длительность старения золя.

Содержание Na_2O снижается симбатно нарастанию толщины одновременно уменьшается показатель преломления покрытия, что объясняется изменением в сторону уменьшения концентрации более высокопреломляющего оксида натрия.

Основные выводы по работе.

1. Характеристики пленкообразующих зольей оказывают заметное влияние на все изученные в рамках работы свойства стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями.

2. Толщина пленки прямо пропорциональна объемной доле дисперсной фазы золя, размеру частиц

3. Значения светопропускания T_{mid} обратно пропорциональны объемной доле дисперсной фазы золя, что может объясняться уменьшением рассеяния света на неоднородностях микроструктуры более тонкого нанопокртия.

4. Между плотностью упаковки частиц дисперсной фазы и увеличением объемной долей дисперсной фазы с одной стороны и показателем преломления покрытия с другой, можно проследить тенденцию к прямо пропорциональной зависимости. Это можно объяснить замедлением диффузии низкопреломляющих оксидов натрия, кальция и кремния из подложки в покрытие по мере роста его толщины и плотности.

5. Химический состав прекурсоров оказывает существенное влияние на оптические характеристики композитов с золь-гель покрытиями идентичного состава.

6. При равном или близком значении ϕ толщина покрытий, полученных из зольей на основе хлоридов, несколько выше, чем на основе нитратов, что объяснено влиянием вида прекурсоров на степень отклонения формы частиц золя от псевдосферической.

7. С увеличением толщины пленки ее показатель преломления понижается. У покрытий из хлоридсодержащих прекурсоров степень изменения значения n от h выражена в большей мере, особенно у пленок толщиной 200 нм и более.

8. Композиты с покрытиями, полученными из хлоридсодержащих зольей, имеют более низкие значения коэффициентов отражения. Это объясняется худшей однородностью этих пленок. А повышенные значения T_{mid} композитов с покрытиями толщиной более 200 нм, получен-

ными нанесением нитратсодержащих зольей, объяснены их лучшей однородностью.

9. Измеренный показатель преломления покрытий существенно ниже ожидаемого, что может объясняться диффузией в материал пленки низкопреломляющих оксидов натрия и кремния из подложки.

10. Показатель преломления покрытия увеличивается с ростом толщины пленки, что может объясняться ослаблением диффузии из подложки.

11. Микротвердость покрытий увеличивается по мере повышения плотности упаковки. В рамках настоящего подраздела скорость нанесения, равная 5,8 мм/с, является оптимальной с точки зрения положительного влияния на величину микротвердости покрытия.

12. Микротвердость менее чувствительна к виду прекурсоров, нежели показатель преломления покрытий.

13. Толщина покрытия SiO_2 зависит от концентрации золя, скорости его нанесения и длительности старения. Темп роста толщины увеличивается при переходе: концентрация ПОР > скорость нанесения > длительность старения золя.

14. Содержание оксида натрия в покрытии снижается с ростом толщины пленки.

15. Обнаружено наличие корреляции между светопропусканием раствора и микроструктурой пленок.

16. Показатель преломления пленок SiO_2 уменьшается по мере снижения концентрации в них более высокопреломляющего оксида натрия.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-43-09049 «р_офи_м».

Список литературы:

1. Тан Тай До, Губанова Л.А., Путилин Э.С., Фам Ван Хоа. Пятислойные четвертьволновые просветляющие покрытия для инфракрасного диапазона спектра // Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 10. С. 72–76.
2. Солнцев С.С., Гращенков Д.В., Евдокимов С.А. Перспективные высокотемпературные композиционные материалы и покрытия для авиационной техники // Стекло и керамика. 2014. № 1. С. 23–35.
3. Цветкова И.Н., Шилова О.А., Воронков М.Г., Гомза Ю.П., Сухой К.М. Золь-гель синтез и исследование гибридного силикофосфатного протопроводящего материала // Физика и химия стекла. 2008. Т.34. №1. С. 88–98.

4. Каманина Н. В., Васильев П. Я., Студенов В. И., Усанов Ю. Е. Упрочнение прозрачных проводящих покрытий и «мягких» материалов ИК-диапазона спектра при применении нанотехнологии // Оптический журнал. 2008. Т. 75. № 1. С. 83–84.
5. Дукельский К.В., Евстропьев С.К. Формирование защитных наноразмерных покрытий на основе Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$) на поверхности стекол. // Оптический журнал. 2011. Вып.2. Т. 78. С. 71–81.
6. Пруненко Е.К. Исследование спектральных характеристик и оптических постоянных поверхностно окрашенных очковых линз // Оптический журнал. 2010. Вып.4. Т. 77. С. 80–84.
7. Абдулкадыров М.А., Агеева Т.А., Бушина Н.Н., Вячина Л.Е., Заломленков А.И. Золь-гелевые просветляющие покрытия, получаемые методом вытягивания, на крупногабаритных изделиях из оптического стекла // Оптический журнал. 2013. Т. 80. № 4. С. 47–80.
8. Аверин И. А., Карманов А. А., Мошников В. А. Особенности синтеза и исследования нанокompозитных пленок, полученных методом золь-гель технологии // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки . 2012. Вып. 2. С. 155–161.
9. Аткарская А.Б., Евтушенко Е.И., Нарцев В.М., Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г. Оптические свойства стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями в зависимости от дисперсной фазы золя // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2015. № 1(213). С. 136–144.
10. Аткарская А.Б., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Влияние технологических условий нанесения на свойства нанопленок системы $\text{Vt}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 2. С. 97–101.
11. 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.
12. Шеманин В.Г., Аткарская А.Б. Зависимость оптических свойств композитов с наноразмерными оксидными покрытиями от свойств пленкообразующих зольей. II. Влияние компонентного состава золя // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 107–111.
13. Аткарская А. Б., Мкртычев О. В., Шеманин В. Г. Изменение показателя преломления наноразмерных пленок при модифицировании стеклянных подложек // Известия Высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 8. С. 238 – 239.
14. Аткарская А.Б., Шеманин В.Г. Исследование потерь света в стеклянных композитах с наноразмерными покрытиями // Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 7. С. 72 –77.
15. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 513 с.

16. Цыренова С.Б., Чебунина Е.И., Балдынова Ф.П. Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2000. 210 с.
17. Ремизов А. Н. Потапенко А. Я. Курс физики. Учебник для ВУЗов. Издательство: Дрофа, 2006 г., 720 с.
18. Слоэн Н.Дж.А. Упаковка шаров // В мире науки. 1984. № 3. С. 72–82.
19. Аткарская А.Б. Влияние состава золь-гель пленок на диффузию компонентов из стеклянной подложки // Стекло и керамика. 1998. №5. С.9–11.
20. Аткарская А.Б. , Прохоренков Д.С., Нарцев В.М. и др. Зависимость свойств стеклянных композитов с наноразмерными покрытиями от параметров технологии их получения // Стекло и керамика. 2013. №10. С. 27 – 32.
21. Рабинович В.Я., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
22. Аткарская А.Б., Карацупа С. В., Прохоренков Д. С., Рахимбаев И.Ш., Мирошниченко Ю. Д. Диффузии оксидов из подложки в одно- и двухслойные стеклянные композиты с наноразмерными пленками. // Труды 21 Международной научной конференции «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии и геоэкологии», п. Абрау-Дюрсо, г. Новороссийск, Краснодарский край 10-14 сентября 2013, Новороссийск, КубГТУ, 2013. С 44.
23. Физико-химические основы производства оптического стекла: сб. ст./Под ред. Л.И. Демкиной. Л.: Химия, 1976. 456 с.
24. Быков Ю.А. Конструкционные наноматериалы // Металлургия машиностроения. 2011. №2. С.27–36.
25. Быков Ю.А. Конструкционные наноматериалы // Металлургия машиностроения. 2011. №1. С.9–19.